# توسعه غلافهای سوخت هستهای مقاوم در برابر حادثه با اعمال یک لایه کروم با روش ترسیب فیزیکی بخار

مهدی ولی نژاد قناتی'، حمزه فراتی راد'\*، ندا رویایی ۳

<sup>۱</sup> کارشناس، <sup>۲</sup> استادیار، ارگان اصلی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، تهران، ایران <sup>۲</sup> استادیار، پژوهشکده چرخه سوخت هستهای، پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی ایران ، تهران، ایران \* نویسنده مسئول:hforatirad@aeoi.org.ir تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

## چکیدہ

آلیاژهای زیر کونیوم پوشش داده شده با کروم یکی از گزینه های امیدوار کننده برای لوله های روکش سوخت مقاوم در برابر حوادث برای راکتورهای آب سبک هستند. در این مطالعه، رفتار اکسیداسیون پوشش کروم ترسیب داده شده به روش پوشش دهی فیزیکی بخار روی زیرلایه زیر کونیمی مورد بررسی قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقطع نمونه ها و نیز تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی از سطح نمونه نشان می دهد که لایه کروم با ضخامت تقریبی ۳۸ ۲۰ و زبری سطح کمتر ۶۸۰nm روی سطح تشکیل شده است. نتایج آزمون طیف سنجی EIS و PDP، در محیط آبی NaCl % wt% میزیان می دهد که پتانسیل و جریان خوردگی از ۲۰۱۷ – و ۸<sup>-۱</sup>۰۱×۵۸۵ برای نمونه بدون پوشش به ۷ ۹۵۴ – و ۸<sup>-۱</sup>۰۲×۵۵/۰ تغییر یافته است که حاکی از بهبود

**کلیدواژه:** آلیاژهای زیر کونیم، ترسیب فیزیکی بخار، مقاومت در برابر اکسیداسیون، پوشش کروم، پلاریزاسیون

# Development of Accident-Resistant Nuclear Fuel Sheaths by aApplying a Chromium Layer with Physical Vapor Deposition Method

# M. Valinejad<sup>1</sup>, H. Foratirad<sup>2\*</sup>, N. Rouyaee<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Expert, <sup>2</sup> Assistant Professor, The mein body of Materials, Research Institute of Nuclear Science and Technologies, Atomic Energy Organization of Iran, Tehran, Iran
 <sup>2</sup> Assistant Professor, Nuclear Fuel Cycle Research Institute, Research Institute of Nuclear Science and Technologies, Atomic Energy Organization of Iran, Tehran, Iran

\* Corresponding Author: hforatirad@aeoi.org.ir

Submission: 2023, 03, 21 Acceptance: 2023, 07, 22

#### Abstract

Chromium coated zirconium alloys are one of the promising options for accident resistant fuel cladding (ATF) tubes for light water reactors (LWRs). In this study, the oxidation behavior of the chromium coating deposited by the physical vapor coating method on the zirconium substrate was investigated. The scanning electron microscope image of the cross-section of the samples and the atomic force microscope image of the sample surface show that a chromium layer with an approximate thickness of 20 nm and a lower surface roughness of 680 nm is formed on the surface. The results of EIS and PDP spectroscopic tests, in the aqueous environment of 3.5 wt% NaCl, show that the corrosion potential and current from -0.371 V and  $5.85 \times 10^{-8}$  A for the uncoated sample to -0.354 V And A has changed  $0.65 \times 10^{-8}$ , which indicates the improvement of oxidation resistance of the sample coated with Cr

**Keywords:** Zirconium alloys, physical vapor deposition, oxidation resistance, chromium coating, polarization

#### ۱\_ مقدمه

بسیاری از آلیاژهای زیرکونیوم جدید که برای کاربردهای هستهای توسعه داده شده است، با بهینه سازی سری آلیاژهای Zr-Nb و Zr-Sn برای به دست آوردن آلیاژهای زیر کونیوم جدید، مانند ZIRLO، X5A و E635 که مقاومت به خوردگی ىە نست بهترى Zircaloy-4 دارند، ایجاد شدهاند [۱ و ۲]. با این حال، برهمکنش غلاف زیرکونیمی با بخار در دمای بالاتر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد قابل توجه است که منجر به اکسیداسیون سریع غلاف میشود [۳]. حادثه فوکوشیما-دایچی نشان داد که غلافهای سوخت زیرکونیوم به دلیل اکسیداسیون قوی و آزادسازی هیدروژن در طول حوادث مبنای طراحی و حوادث فراتر از مبنای طراحی خطر ایمنی قابل توجهی را از منظر انفجار هیدروژنی ایجاد میکنند. بنابراین، تحقیق و توسعه مفاهیم سوخت مقاوم در برابر حادثه که هدف آنها بهبود ایمنی سوخت هستهای در طول عملیات عادی، گذراهای عملیاتی و سناريوهاي تصادف احتمالي است، در دهه گذشته تقويت شده است [۴]. يوشش دهي غلافهاي زير كونيمي يكي از روش هاي پیشنهادی برای غلبه بر اکسیداسیون سریع است. در انتخاب مواد پوشش، باید تعدادی از خواص فیزیکی و شیمیایی مهم مانند مقاومت در برابر خوردگی، هدایت حرارتی، پایداری حرارتی، خاصيت چسبندگي، نقطه ذوب بالا، جذب هيدروژن، استحكام و مقاومت خزشی خوب در نظر گرفته شود. اعمال پوشش های محافظ بر روی لوله های غلاف Zircaloy به عنوان یک راه حل کوتاه مدت برای یک غلاف 'ATF تقویت شده در نظر گرفته شده است. در میان مواد پوشش دهی نامزد، شکی وجود ندارد که پیشرفت تحقیقاتی روکش کروم در سرتاسر جهان به دلیل مزایای این نوع پوشش ها از جمله پایداری شیمیایی عالی (از جمله مقاومت در برابر اکسیداسیون و مقاومت در برابر خوردگی هیدروترمال)، سطح مقطع جذب نوترونی

پایین و چسبندگی عالی و خواص مکانیکی خوب در شرایط عملیاتی عادی و شرایط حادثه در راکتورهای هستهای بوده است. آلیاژهای زیرکونیوم با روکش کروم یکی از کاندیداهای امیدوارکننده برای لولههای پوشش سوخت مقاوم در برابر حادثه برای راکتورهای آب سبک هستند [۵]. این پوشش های فلزی، یک راه حل کوتاه مدت و نسبتاً تکامل

این پوششهای فلزی، یک راه حل کوتاه مدت و نسبتا تکامل یافته با بالاترین سطح آمادگی فناوری در میان مفاهیم مورد بحث در سراسر جهان برای پوشش ATF را ارائه می دهند [۶ ۷]. مقالات زیادی وجود دارد که تأثیر مثبت پوشش کروم را بر مقاومت اکسیداسیون در دمای بالا غلافهای فلزی آلیاژ زیرکونیوم نشان داده است [۸–۱۴]. اثر محافظتی لایه کروم به دلیل تشکیل یک لایه سطحی 2033 و جلوگیری از نفوذ اکسیژن به لایههای درونی تر است. تا زمانی که این لایه توسط اکسیداسیون و برهمکنش با زیرلایه زیرکونیمی در دماهای

بسيار بالا، از بين نرود اثر حفاظتي خود را حفظ مي كند. تخریب پوششهای کروم و همچنین محدودیتهای اثر محافظتی پوشش های کروم در دماهای بسیار بالا توسط نمودار فاز Zr-Cr تعیین می شوند [۱۵]. در این نمودار کمترین دمای یوتکتیک در این سیستم در حدود ۱۳۳۰ درجه سانتیگراد است. به نظر می رسد این حداکثر دمای نهایی برای اثر محافظتی پوشش کروم باشد، زیرا فراتر از این دما فاز مایع تشکیل می شود. فاز بين فلزي ZrCr<sub>2</sub> به سه شكل آلوتروپيك تشكيل مي شود. بين فلزي ها سختي، شكنندگي و استحكام بالايي را تشكيل مي دهند که می تواند بر رفتار غلاف در طول سناریوهای دمای بالا تأثیر بگذارد. همچنین حلالیت Zr در کروم کم است، اما حلالیت کروم در زیرکونیوم در محدوده دمایی β-Zr قابل توجه است و در دمای یو تکتیک به ۸/۴ درصد میرسد. تشکیل ترکیب بین فلزی و همچنین نفوذ کروم به زیرلایه زیرکونیمی منجر به مصرف پوشش کروم در دماهای بالا می شود. این اثرات توسط یانگ' و همکاران مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Accident Tolerant Fuels

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Yang

براشت و همکاران [٧] رفتار اکسیداسیون آلیاژ زیرکونیم پوشش داده شده با کروم را در طول اکسیداسیون بخار در دماهای بالاتر از ۱۳۰۰ درجه سانتیگراد بررسی کردند. نتیجه اصلی این بود که یک لایه زیرکونیایی در زیر لایه کروم سطحی، به صورت بسیار همگن تشکیل می شود و سینتیک اکسیداسیون پس از شکست پوشش تقریباً مشابه سینتیک اکسیداسیون آلیاژهای زیرکونیوم بدون پوشش در شرایط يكسان است. يكي ديگر از مكانيسم هاي تخريب بالقوه پوشش کروم، تبخیر شدن لایه کرومیای تشکیل شده در دماهای بالا است که منجر به سینتیک اکسیداسیون یارا خطی می شود [۷]. تبخير ترى اكسيد كروم، CrO3، در شرايط اكسيداسيون خشك و کروم اکسی هیدروکسید، به عنوان مثال2(OH، در اتمسفرهای غنی از بخار ممکن است باعث تشکیل پوستههای اکسید نازکتر و تسریع فرآیند خوردگی شود [۱۶ و ۱۷]. به طور کلی، پوشش های کروم با استفاده از روش های مختلف بهدست میآیند و اثر محافظتی پوشش به شدت به انتخاب یارامترهای فرآیند رسوبگذاری مناسب و ضخامت یوشش بستگی دارد. در این تحقیق یک لایه کروم با روش PVD روی سطح زيرلايه كروم ايجاد شد و رفتار خوردگي آن مورد مطالعه قرار گرفت.

۲۸

### ۲\_ مواد و روش تحقیق

در این تحقیق به منظور بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون زیرلایه های زیر کونیمی، پوشش کروم روی سطح به ترسیب فیزیکی بخار ایجاد شد. صفحات زیر کونیمی با ابعاد 2 cm<sup>2</sup> × ۲ به عنوان زیر لایه استفاده شد. سطح نمونه ها تحت عملیات سنباده زنی با کاغذهای سنباده ۴۰۰ # تا ۱۰۰۰ # قرار گرفتند. از جریان آب مقطر برای جلوگیری از ایجاد حرارت در سطح زیر کولوی در هنگام سمباده زنی استفاده شد. به منظور چربی معرض امواج التراسونیک قرار داده شدند و پس از آن به آهستگی درون اتانول شسته و سپس خشک شدند. در فرآیند پوشش دهی، شمش Cr به عنوان تارگت با خلوص P۱۹۹۹ درصدوزنی در محل کاتد نصب شد. محفظه دستگاه تا یک دمای مشخص گرم شده و رسوب دهی پوشش در آن دما

انجام می شود. در طی فر آیند پوشش دهی با جریان پیوسته گاز Ar فشار افزایش می یابد و نمونه Zr که در محل آند نصب شده است، در ولتاژ ۷۰ ولت به طور منفی بایاس می گردد. مطابق جدول ۱، دمای تارگت در فر آیند پوشش دهی در <sup>C</sup> ۲۰۰ انجام شد.

مشخصات فلز هدف و فرایند PVD					
کروم خالص با خلوص %.۹۹/۹۹	جنس تارگت				
۲۰۰ °C	دمای تارگت (دمای محفظه)				
۳×۳–۱۰ Torr	فشار محفظه				
۴kW	توان دستگاه (DC)				
آر گون (Ar)	گاز کندوپاش				
-9• V	ولتاژ باياس تارگت				
۶۰ دقیقه	زمان رسوبدهي				

جدول ۱ ـ مشخصات تارگت و پارامترهای فرایند PVD در تحقیق حاضر

<sup>1</sup> Brachet

بعد از لایهنشانی کروم بر سطح نمونههای زیر کونیومی، سختی نمونهها و همچنین مورفولورژی سطح پوشش با میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شدند تا از عدم وجود هرگونه ترک و عیوب ماکروساختاری در پوشش اطمینان حاصل شود. نوع فازهای وجود در پوشش نیز با آنالیز پراش اشعه ایکس بررسی شد. سختی سنجی نمونهها با دستگاه سختی سنج میکرو ویکرز مدل NOVO TEST ساخت کشور چین انجام شد. خواص مدل TEST ساخت کشور چین انجام شد. خواص امپدانس الکتروشیمیایی در محلول NaCl % wt. تجهیز پتانسیواستات مدل Auto-Lab انجام شد.

۳\_ نتایج و بحث
به منظور اندازه گیری سختی لایه پوشش کروم ترسیب داده
شده روی سط، آزمایش سختیسنجی بر روی چهار نقطه
متفاوت از سطح پوشش انجام شد. نتایج حاصل از این تست

ن حاصل شود. نوع فازهای Zircaloy بدون پوشش برابر با ۲۰۳/۴ HV اندازه گیری شده س اشعه ایکس بررسی شد. است. مشخص است که پوشش دهی سطح نمونه، سختی سختی سنج میکرو ویکرز نور چین انجام شد. خواص ن با تست پلاریزاسیون و ن مشخص است که عدد سختی برای نقاط مختلف سطح نور چین انجام شد. خواص ن با تست پلاریزاسیون و تقریبا یکسان است. این امر نشانگر یکنواختی پوشش در ن سراسر سطح نمونه است. مشخصه مثبت این پوشش در این بهبود یافته است. نتایج حاصل از آزمون AFM که در شکل ا نشان داده شده است، با پوشش دهی نمونه، زبری میانگین پوشش کروم ترسیب داده سطح از mn ۴۷۵۴ به mn ۶۸۴ کاهش یافته است. افزایش سطح از باعث سطح از ماومت سایشی و خوردگی غلاف سوخت در برابر سنجی بر روی چهار نقطه ا

جدول۲ ـ سختی سطح نمونه پوشش داده شده با کروم

سختی نقطه ۱ (HV)	سختی نقطه ۲ (HV)	سختی نقطه ۳ (HV)	سختی نقطه ۴ (HV)	سختی میانگین (HV)
220/1	222/9	210/1	240/9	221/20

جدول۳ ـ سختی سطح نمونه زیر کالوی بدون پوشش کروم

سختی نقطه ۱	سختی نقطه ۲	سختی نقطه ۳	سختی نقطه ۴	سختی میانگین (HV)
(HV)	(HV)	(HV)	(HV)	
۲۰۹/۳	198/9	2.1/8	2.2/9	2+2/4

برای نمونه یوشش داده شده در جدول ۲ خلاصه شده است.

همان طور که از جدول مذکور مشخص است، سختی میانگین

پوشش حاصل برابر با ۲۳۱/۲۵ HV اندازه گیری شده است.

این در حالی است که مطابق جدول ۳، سختی میانگین

جريان هاي سيال مدار اول راكتور شود [۱۴].



شکل ۱ ـ تصاویر حاصل از AFM برای نمونه (الف) بدون پوشش و (ب) با پوشش کروم.

در ادامه برای مشاهده پوشش ایجاد شده و ساختار متالو گرافی آن، مقطع آنها توسط میکروسکوپ نوری بررسی شد. شکل ۲ تصویر ثبت شده از سطح مقطع نمونه توسط میکروسکوپ نوری را نشان میدهد. همان طور که از شکل مذکور مشخص است، فرایند حاصل منجر به لایهنشانی پوششی با ضخامت متوسط ۲۰ nm بر روی سطح زیرلایه شده است.

تصویر SEM تهیه شده از مقطع این نمونه که در شکل ۳ قابل مشاهده است، حاکی از تشکیل یک لایه متراکم عاری از هر گونه ترک و عیب ریزساختاری با ضخامت کمتر از ۳m است. یکنواختی ضخامت و عدم وجود نواقص ساختاری در پوشش ناشی از بهینه بودن پارامترهای فرایند لایهنشانی مانند دما، زاویه کندوپاش و توان لایهنشانی است.

شکل۳ ـ تصویر SEM از سطح مقطع نمونه پوشش دهی شده.



شکل۲ ـ تصویر متالوگرافی از سطح مقطع نمونه پوششدهی شده.

50 nm

31

فازهای موجود در نمونه پوشش داده شده توسط آزمون XRD بررسی شد. همان طور که از الگوی پراش اشعه ایکس در تصویر ۴ دیده می شود، Zr و Cr فازهای اصلی تشکیل دهنده نمونه پوشش داده شده است [۱۷]. به منظور ارزیابی تاثیر پوشش کروم بر خواص اکسیداسیون زیرکالوی، آزمون طیف سنجی EIS و PDP روی نمونه بدون پوشش و نمونه پوشش دهی شده با Cr انجام شد که

نتایج آن در شکلهای ۵ و ۶ ارائه گردیده است. همان طور که از شکل ۵ مشخص است، زیرکالوی بدون پوشش در محیط آبی NaCl %۳۵ ۳/۵ دارای پتانسیل خوردگی ۷ محیط آبی ۱۰۳۸ ۸/۵ است. مطابق برونیابی تافل، نرخ خوردگی برای زیرکالوی در محیط مذکور برابر mm/year ۵۰۰۱×۵۹ محاسبه شد.



شکل۴ ـ الگوی XRD حاصل از سطح نمونه پوششدهی شده.



شکل۶ ـ نتایج حاصل از طیفسنجی EIS و PDP زیر کالوی با پوشش.

#### نتيجه گيري

در این پژوهش به منظور بهبود رفتار اکسیداسیون آلیاژ زیرکونیوم پوشش کروم به روش ترسیب فیزیکی بخار انجام شد. نتایج مشاهدات ریزساختاری نشان میدهد که ایجاد پوشش کروم منجر به بهبود صافی سطح زیرلایه شده است که به صورت موثری روی بهبود فرایند اکسیداسیون تاثیر گذاشته است. نتایج آزمون طیفسنجی EIS و PDP، در محیط آبی NaCl % wt wt می دهد که پتانسیل و جریان خوردگی از V ۰/۳۷۱ و A <sup>-۱</sup>۰۰×۵۸/۵ برای نمونه بدون پوشش به V ۳۵۴ ۷ - ۰/۳۰ ماد می داند یافته است که حاکی از بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون نمونه پوشش دهی شده با Cr

# مراجع

- Bragg-Sitton S N 2012 US Dep. Energy Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development : Technical Program Plan, No. Idaho National Laboratory, 114.
- [2] Azevedo C R F 2011 Eng. Fail. Anal. Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors, 18(8) 1943-62.
- [3] C. Sun, Z. Yang and Wu Z 2018 World J. Nucl. Sci. Technol. Study on Corrosion Resistance of N36 Zirconium Alloy in LiOH Aqueous Solution, 8(2) Pp30-7.
- [4] T. Cheng, J R. Keiser, M P. Brady, K A. Terrani and B A. Pint 2012 J. Nucl. Mater. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure, 427(1-3) 396-400.
- [5] K.A. Terrani, 2018. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges. Journal of Nuclear Materials, 501, Pp.13-30.
- [6] K.A. Terrani, 2018. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges. Journal of Nuclear Materials, 501, Pp.13-30.
- [7] J.C. Brachet, E. Rouesne, J. Ribis, T. Guilbert, S. Urvoy, G. Nony, C. Toffolon-Masclet, Le Saux, Chaabane, N., Palancher, H. and David, A., 2020. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process. Corrosion Science, 167, Pp.108537.
- [8] X. Han, J. Xue, S. Peng, and H. Zhang, 2019. An interesting oxidation phenomenon of Cr coatings on Zry-4 substrates in high temperature steam environment. Corrosion Science, 156, Pp.117-124.
- [9] X. Han, C. Chen, Y. Tan, W. Feng, S. Peng, and H. Zhang, 2020. A systematic study of the oxidation behavior of Cr coatings on Zry4 substrates in high temperature steam environment. Corrosion Science, 174, Pp.108826.
- [10] X. Hu, C. Dong, Q. Wang, B. Chen, H. Yang, T. Wei, R. Zhang, W. Gu, and D. Chen, 2019. High-temperature oxidation of thick Cr coating prepared by arc deposition for accident tolerant fuel claddings. Journal of Nuclear Materials, 519, Pp.145-156.
- [11] Kashkarov, E.B., Sidelev, D.V., Syrtanov, M.S., Tang, C. and Steinbrück, M., 2020. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure. Corrosion Science, 175, p.108883.
- [12] H. Yeom, B. Maier, G. Johnson, T. Dabney, M. Lenling, and K. Sridharan, 2019. High temperature oxidation and microstructural evolution of cold spray chromium coatings on Zircaloy-4 in steam environments. Journal of Nuclear Materials, 526, Pp.151737.
- [13] J. Yang, M. Steinbrück, C. Tang, M. Grosse, J. Liu, J. Zhang, D. Yun, and S. Wang, 2022. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding. Journal of Alloys and Compounds, 895, Pp.162450.
- [14] J. Yang, U. Stegmaier, C. Tang, M. Steinbrück, M. Große, S. Wang, and H.J. Seifert, 2021. High temperature Cr-Zr interaction of two types of Cr-coated Zr alloys in inert gas environment. Journal of Nuclear Materials, 547, Pp.152806.
- [15] G. Schanz, B. Adroguer, and A. Volchek, 2004. Advanced treatment of zircaloy cladding high-temperature oxidation in severe accident code calculations: Part I. Experimental database and basic modeling. Nuclear Engineering and Design, 232(1), Pp.75-84.
- [16] J. Liu, C. Tang, M. Steinbrück, J. Yang, U. Stegmaier, M. Grosse, D. Yun, and H.J. Seifert, 2021. Transient experiments on oxidation and degradation of Cr-coated Zircaloy in steam up to 1600°C. Corrosion Science, 192, Pp.109805.
- [17] M. Steinbrück, 2022. High-temperature oxidation of zirconium alloys in various atmospheres.