لایه‌نشانی نانوکامپوزیت سیلیکون کاربید-نیکل کروم بر روی زیرلایه زیرکونیوم با استفاده از دستگاه پلاسمای کانونی

INC29-1275

حسن انوشا*[۱]، شروین گودرزی[۲]، محمد اسماعیل پور[۱]، داریوش رستمی فرد[۲]، علی نصیری[۲]

۱. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۲. پژوهشکده پلاسما و گداخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران

چکیده:

واکنش بین زیرکونیوم و آب در دماهای بالا با آزاد شدن مقادیر زیادی گاز هیدروژن همراه است. یکی از راهکارهای در دسترس برای جلوگیری یا کاهش احتمال خوردگی هیدروژنی در حوادث شدید، پوشش‌دهی زیرکونیوم (Zr) با لایه نازک سیلیکون کاربید-نیکل کروم (SiC-NiCr) با نرخ اکسیداسیون بسیار کمتر می‌باشد. در این مطالعه، نانوپوشش SiC-NiCr بر روی زیرلایه Zr با استفاده از دستگاه پلاسمای کانونی نوع مدر در حضور گاز $H_۲$ لایه نشانی شد. پوشش سنتز شده از نظر ساختار و ویژگی‌های سطحی با طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD رشد نانوذرات Si_2Ni، $O_4Si_۸$، $O_3Ni_۶$، $O_2Cr_۴$، $O_4Cr_4Ni_{۱۶}$ را به ترتیب در زوایای ۳۵،۰/۳ ۳۲/۳۱ و ۵۷/۹۷ ۰، ۳۷،۰/۰۷ ۰ ۳۶،۰/۸۸ ۷۰/۲۱ نشان می‌دهند. Zr زیرلایه با Ni، C و $O_۲$، ترکیبات $Zr_{40}Ni_{۲۸}$، $C_4Zr_۴$ و $O_4Zr_۸$ را به ترتیب در زوایای ۶۴،۰/۲۷ ۰ ۳۲/۵ و ۳۵/۳ ۰ ایجاد می‌کنند. با توجه به تصاویر FESEM، اندازه متوسط نانوذرات و میانگین ضخامت پوشش ۵۸/۲ نانومتر و ۱/۶۳ میکرومتر می‌باشد. تصاویر AFM، زبری میانگین سطح ۸۱/۷۵ نانومتر را نشان می‌دهد.

کلیدواژه‌ها: زیرکونیوم، سیلیکون کاربید-نیکل کروم، پلاسمای کانونی، طیف‌سنج پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

Deposition of silicon carbide-nickel chromium nanocomposite on zirconium substrate using plasma focus device

H. Anousha[1*], Sh. Goudarzi[2], M. Esmaeilpour[3], D. Rostamifard[4], A. Nasiri[5]

[1,3] Department of Physics, Faculty of Basic Sciences, Shahid Madani University of Azerbaijan, Tabriz, Iran

[2,4,5] Plasma and Fusion Research Institute, Nuclear Science and Technology Research Institute, Tehran, Iran

Abstract:

The reaction between zirconium and water at high temperatures is accompanied by the release of large amounts of hydrogen gas. One of the available solution to prevent or reduce the possibility of hydrogen corrosion in severe accidents is to cover zirconium (Zr) with a thin film of silicon carbide-nickel chromium (SiC-NiCr) with a much lower oxidation rate. In this study, deposition of SiC-NiCr film was carried out by Mather type plasma focus on Zr substrate in H_2 gas environment. The synthesized coating was investigated in terms of structure and surface characteristics with X-ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscope (FESEM) and atomic force microscopy (AFM). XRD results show the growth of Ni_2Si, Si_4O_8, Ni_3O_6, Cr_2O_4, $Ni_4Cr_4O_{16}$ nanoparticles at the angles of 35.03^0, 31.32^0, 57.97^0, 37.07^0, 36.88^0, 70.21^0, respectively. Substrate Zr with Ni, C and O_2 create compounds $Ni_{40}Zr_{28}$, Zr_4C_4 and Zr_4O_8 at angles of 64.27^0, 32.5^0 and 35.3^0, respectively. According to the FESEM images, the average size of nanoparticles is 58.2 nm. AFM images show an average surface roughness of 81.75 nm.

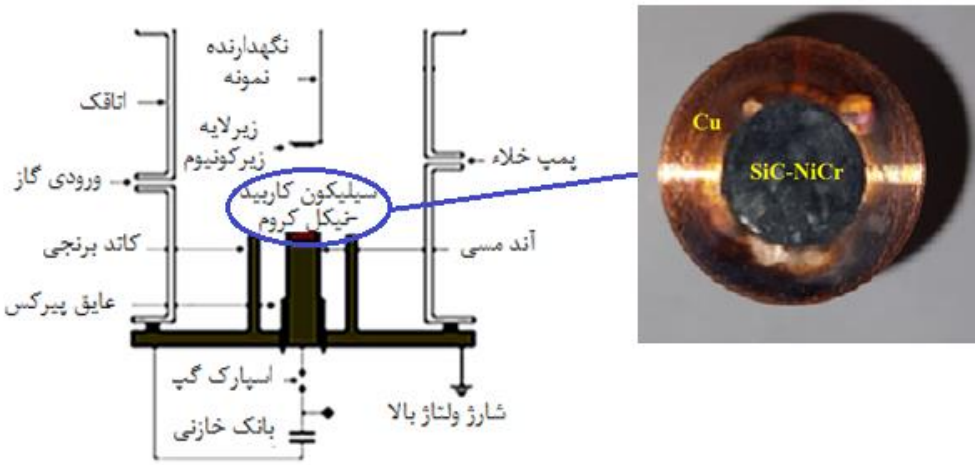
Keywords: Zirconium, silicon carbide-nickel chromium, plasma focus, X-ray diffraction spectrometer, field emission scanning electron microscope

۱. مقدمه

آلیاژهای زیرکونیوم به دلیل سطح مقطع جذب نوترون حرارتی کم، خواص استحکام مناسب و مقاومت در برابر خوردگی عالی در محیط خنک کننده، برای تولید گلوله های سوخت هسته‌ای استفاده می‌شوند[۱]. زلزله ۲۰۱۱ ژاپن و حوادث مشابه آن [۲] منجر به توسعه سوخت‌هایی با عملکرد ایمن و بهبود یافته شد[۳]. حیاتی‌ترین شرایط برای غلاف‌های سوخت، می‌تواند در صورت از دست دادن مایع خنک کننده (LOCA) رخ دهد[۴،۵]. وقایع LOCA می‌تواند ناشی از شکسته شدن سیستم خنک کننده اولیه باشد که منجر به کاهش فشار در هسته و تبخیر مایع خنک کننده می‌شود. هنگامی که غلاف‌های مبتنی بر Zr با بخار آب در دمای بالا (بالاتر از ۸۰۰^{0} C) برهمکنش می‌کنند، با آزاد کردن گرمای اضافی به دلیل واکنش گرمازا، باعث اکسیده شدن و شکنندگی می‌شوند. یکی از راه‌حل‌های جلوگیری از این امر، توسعه پوشش‌های محافظ روی سطح غلاف های سوخت Zr است [۶،۷]. پوشش‌های محافظ باید مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون در دمای بالا، و مقاومت در برابر سایش را بهبود بخشند و جذب هیدروژنی آلیاژهای مبتنی بر Zr مورد استفاده در راکتورها را کاهش دهند. منصور هاشم و همکاران، پوشش‌های نانوکامپوزیتی نیکل خالص، Ni-SiC، Ni-Cr، Ni-SiC-Cr را با استفاده از روش آبکاری الکتریکی تهیه کردند. پوشش‌های کامپوزیتی در مقایسه با فیلم نیکل خالص، ریزسختی و مقاومت به سایش را به دلیل تغییر در ساختار کریستالی و مورفولوژی سطح، پالایش دانه‌ها و تقویت پراکندگی افزایش دادند. وانگ و همکاران، لایه‌های SiC را روی یک زیرلایه سیلیکونی توسط دستگاه پلاسمای کانونی ۲۰kJ نوع مدر رشد دادند[۸]. کاشکاروف و همکاران، پوشش‌های SiC آمورف با ضخامت ۱/۵ میکرومتر را بر روی زیرلایه Zr به روش کندوپاش مگنترون DC سنتز کردند [۹]. این مقاله به بررسی خواص ساختاری نانوکامپوزیت SiC-NiCr پوشش داده شده توسط دستگاه پلاسمای کانونی بر روی زیرلایه Zr می‌پردازد.

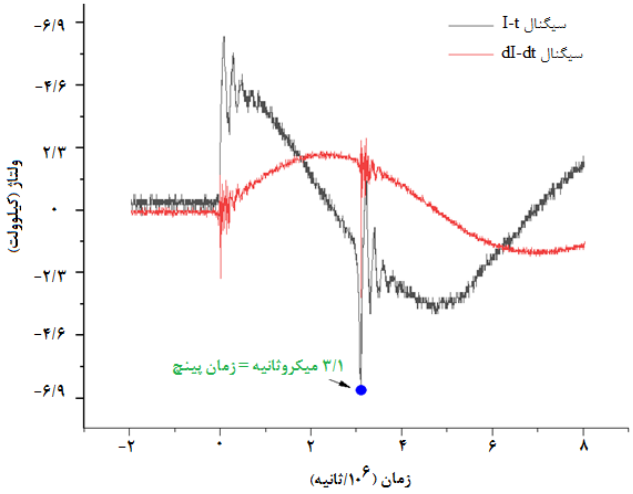
۲. مواد و روش انجام آزمایش

در این مطالعه تجربی، پوشش‌های SiC-NiCr با استفاده از دستگاه پلاسمای کانونی نوع مدر رسوب‌گذاری شدند. Zr با ابعاد ۱mm × ۱۰mm × ۱۰mm به عنوان زیرلایه استفاده شد. دستگاه پلاسمای کانونی ۱ MTPF-(مستقر در پژوهشکده پلاسما و گداخت هسته‌ای ایران) دارای یک بانک خازن μf ۳۹ با قابلیت شارژ تا ۱۲ kV است[۱۰]. این دستگاه شامل یک الکترود آند مسی با قطر ۲۹mm و طول ۹۵mm بود که توسط ۱۲ الکترود کاتد برنجی هر کدام با قطر ۱۰mm و ارتفاع ۱۴۵mm احاطه شده است. یک عایق پیرکس، الکترودها را با ارتفاع ۵۰mm جدا کرده است شکل (۱). آند از ترکیب پودرهای سیلیکون کاربید، کروم و نیکل با خلوص ۹۹/۹ درصد با نسبت وزنی به ترتیب ۱۰۰، ۸۰ و ۲۰ گرم با استفاده از دستگاه زینترینگ پلاسمای جرقه‌ای (SPS) ساخته شد. پوشش SiC-NiCr متراکم و فشرده با ضخامت میانگین ۱/۶ میکرومتر، بر روی یک عدد نمونه Zr با تعداد ۲۰ شات، لایه نشانی شد.



شکل ۱. تصویر شماتیک دستگاه پلاسما فوکوس نوع مدر.

کل مجموعه الکترودها داخل محفظه خلاء قرار دارند که توسط پمپ روتاری تا فشار $۱۰^{-۳}$ تور تخلیه می‌شود. سپس گاز هیدروژن به عنوان گاز کاری وارد محفظه خلاء شد، برای تعیین پارامترهای بهینه از پیچه‌ی روگوفسکی متصل به دستگاه پلاسمای کانونی استفاده می‌کنیم. شکل موج ولتاژ بر حسب جریان در لحظه تنگش، که از پیچه روگوفسکی کویل دریافت شده بود توسط یک اسیلوسکوپ ثبت می‌شود. شکل (۲) سیگنال مشتق جریان مربوط به تخلیه الکتریکی با گاز $H_۲$ را نشان می‌دهد که پیک منفی بیانگر ایجاد عمل تنگش در سیستم می‌باشد. بهینه فشار برای تنگش (پینچ) عالی در آزمایش، فشار ۰/۲ تور و ولتاژ ۱۲ کیلو ولت بود.



شکل ۲. سیگنال مشتق جریان پیچه روگوفسکی.

نحوه عملکرد دستگاه پلاسمای کانونی بدین صورت است که ابتدا یک ولتاژ بالا بین دو الکترود کاتد و آند اعمال می‌شود و در این صورت یک تخلیه الکتریکی روی سطح عایق در بازه زمانی ۱۰۰ نانوثانیه اتفاق می‌افتد و یک لایه جریان روی سطح عایق تشکیل می‌شود. بنابراین یک میدان مغناطیسی خود سازگار ایجاد شده است که، لایه‌ی جریان را تا انتهای باز آند شتاب می‌دهد. در نتیجه، نیروی J×B لایه‌ی جریان را در نوک آند فشرده می‌کند، که این باعث ایجاد پلاسمای گرم و چگال می‌شود. در این موقع ستون پلاسمای تشکیل شده با تولید ذرات پر انرژی الکترون، یون و اشعه ایکس از بین می‌رود. سپس الکترونهای تولید شده در اثر برخورد با آند که از جنس SiC-NiCr است باعث کندوپاش SiC-NiCr شده و این اتمهای کندوپاش با گاز کاری (در اینجا، از گاز هیدروژن به دلیل جریان تخلیه و پینچ بهتر نسبت به گاز آرگون استفاده می‌شود) یونیزه شده و به وسیله جت پلاسمایی تولید شده در لحظه تنگش، بر روی زیرلایه نهشت می‌کنند. زیرلایه Zr قبل از تعبیه داخل دستگاه، با روش‌های متداول از قبیل آلتراسونیک، شستشو با الکل، استون و آب مقطر تمیز شده و سپس با استفاده از جریان هوای گرم خشک می‌شوند تا سطحی کاملا" صاف در روی نمونه Zr تشکیل شود.

۳. نتایج

۱.۳ نتایج طیف سنجی اشعه ایکس (XRD)

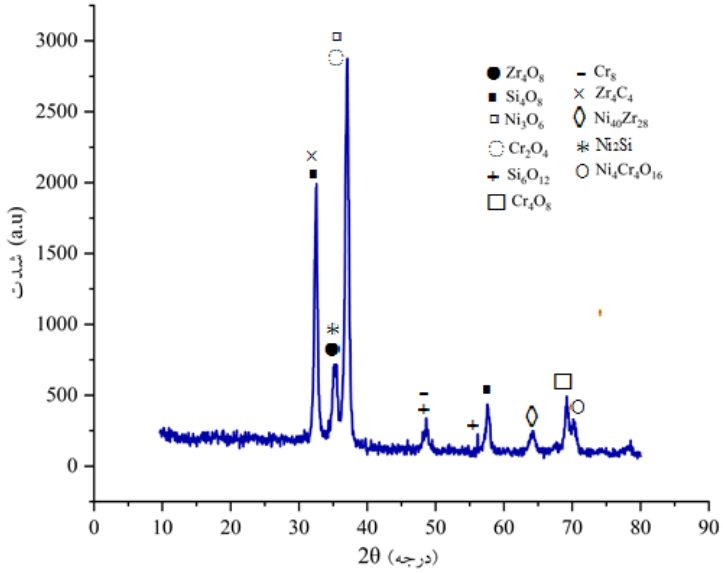
شکل (۳) طیف اشعه ایکس پوشش SiC-NiCr را نشان می‌دهد. با توجه به طرح پراش XRD، عناصر Si، Ni و Cr در ترکیب SiC-NiCr تمایل به واکنش با اکسیژن و تشکیل پیوندهای $Si_۴O_۸$، $Ni_۳O_۶$، $Cr_۲O_۴$، $Si_۶O_{۱۲}$، $Cr_۴O_۸$،

$Ni_4Cr_4O_{16}$ به ترتیب در زوایای $32/31^0$ و $57/97^0$، $37/07^0$، $36/88^0$، $57/61^0$، $69/14^0$، $70/21^0$ دارند. Zr زیرلایه با Ni، C و O_2، ترکیبات $Ni_4.Zr_{28}$، Zr_4C_4 و Zr_4O_8 را به ترتیب در زوایای $64/27^0$، $32/5^0$ و $35/3^0$ ایجاد می‌کنند. زوایای $48/65^0$ و $35/3^0$ در طیف XRD نیز مربوط به عناصر Cr_8 و Ni_2 Si می‌باشند. وقتی ذرات بسیار کوچک (محدوده ۱۰ تا ۳۰۰ نانومتر) هستند، پهن‌شدگی پیک‌ها در طرح پراش اتفاق می‌افتد. این پهن‌شدگی ناشی از اندازه نانوذرات با رابطه شرر تعیین می‌شود:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

(۱)

در این رابطه، L متوسط اندازه نانوذرات، β عرض پیک بر حسب رادیان در FWHM، θ زاویه براگ، λ طول موج اشعه ایکس ($1/54\ A^0$) و K فاکتور ثابت ۰/۹ است. با استفاده از رابطه شرر و داده‌های طیف XRD، اندازه میانگین نانوذرات در پوشش SiC-NiCr، ۵۰/۲ نانومتر است.

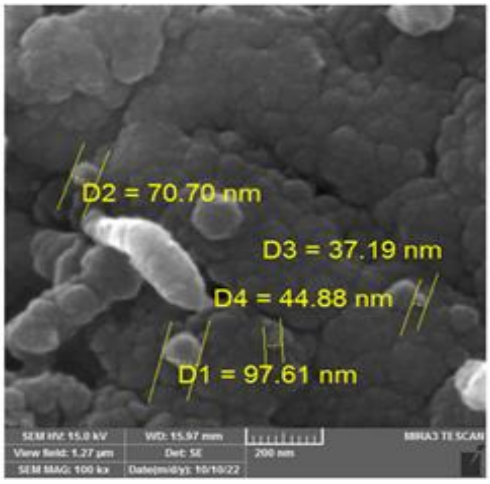


شکل ۳. طیف پراش اشعه ایکس پوشش SiC-NiCr.

۲.۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM)

مورفولوژی نانوذرات پوشش، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴، مورفولوژی سطح SiC-NiCr را روی زیرلایه Zr نشان می‌دهد. نانوذرات پوششی، به شکل لایه‌ای-جزیره‌ای رشد می‌کنند (رشد استرانسکی کرستانوف[1]). در رشد لایه‌ای-جزیره‌ای، یک یا چند تک لایه تشکیل می‌شود و سپس جزایر تکمیل می‌شوند. در این حالت رشد، ممکن است یک شبکه نامتناسب بین لایه پوشش داده شده و زیرلایه تشکیل شود. اندازه متوسط نانوذرات پوشش ۶۲/۶ نانومتر تخمین زده شد (شکل ۴).

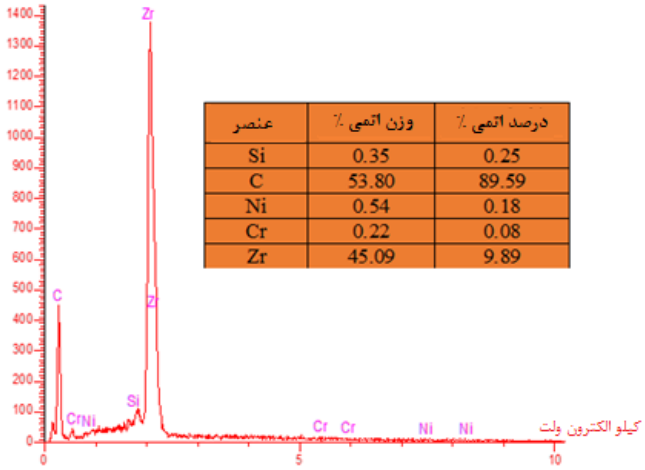
[1] Stranski-Krastanov growth



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی پوشش SiC-NiCr.

۳.۳ طیف پراکندگی انرژی اشعه ایکس (EDX)

برای شناسایی عناصر تشکیل دهنده نمونه از آنالیز EDX استفاده شد. شکل ۵، طیف پراکندگی انرژی اشعه ایکس پوشش SiC-NiCr را به همراه درصد وزنی روی Zr در دمای اتاق نشان می‌دهد. مطابق شکل ۵، یک پیک با شدت بالا برای Zr و یک پیک دیگر برای C مشاهده می‌شود. بیشترین عنصر کندوپاش در ترکیب SiC-NiCr مربوط به SiC با وزن اتمی حدود ۵۴٪ است. نسبت کندوپاش Cr به Ni در ترکیب SiC-NiCr در حدود ۴۰٪ است.

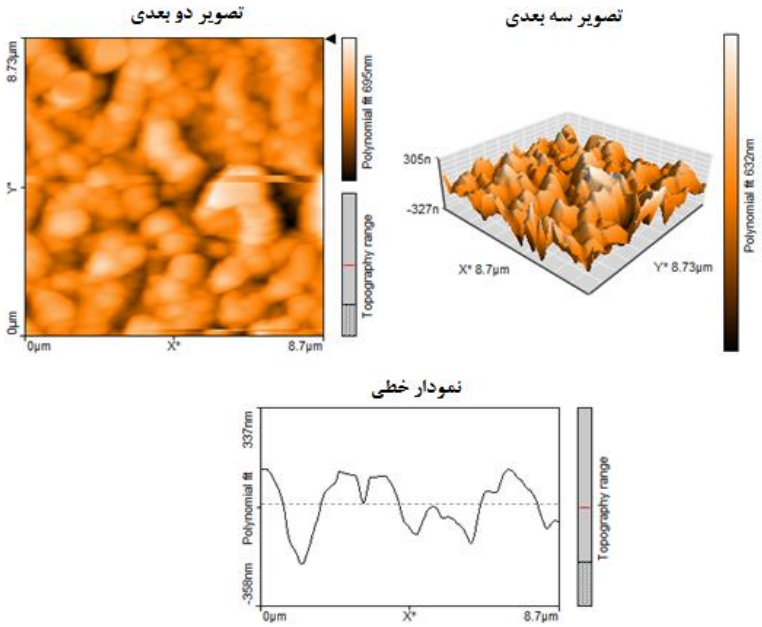


عنصر	وزن اتمی ٪	درصد اتمی ٪
Si	0.35	0.25
C	53.80	89.59
Ni	0.54	0.18
Cr	0.22	0.08
Zr	45.09	9.89

شکل ۵. طیف پراکندگی انرژی اشعه ایکس پوشش SiC-NiCr

۴.۳ میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

برای اندازه‌گیری زبری سطح نمونه، از میکروسکوپ نیروی اتمی در حالت غیرتماسی استفاده می‌شود. در این روش، یک سوزن تیز به طول حدود ۲μm و قطر نوک کمتر از ۱۰nm سطح نمونه را حس می‌کند. نیروهای بین سوزن و سطح نمونه باعث خم شدن یا انحراف کانتیلور شده و یک آشکارساز میزان انحراف کانتیلور را اندازه می‌گیرد. اندازه‌گیری انحرافات کانتیلور، امکان تولید تصویر توپوگرافی سطح را به وسیله رایانه میسر می‌سازد. شکل ۶، تصاویر دو بعدی و سه بعدی نانوذرات پوشش، به همراه نمودار خطی توپوگرافی سطح را در ابعاد ۸/۷۳ µm × ۸/۷ نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی، زبری میانگین سطح (R_a) ۸۱/۷۵ nm می‌باشد.



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی پوشش SiC-NiCr.

۴. نتیجه‌گیری

در این مطالعه تجربی، از دستگاه پلاسمای کانونی نوع مدر با انرژی ۲ کیلوژول برای سنتز پوشش SiC-NiCr بر روی زیرلایه Zr استفاده شده است. در دستگاه PF به دلیل مدت زمان کوتاه تخلیه الکتریکی، پلاسماهایی با چگالی یونی بالا تولید می‌شود، در نتیجه آند در معرض چگالی انرژی بالایی قرار می‌گیرد که امکان رسوب سریع را فراهم می‌کند. نانوپوشش SiC-NiCr با تعداد ۲۰ شات تحت زاویه صفر درجه نسبت به محور آند و در فاصله ۴۶/۵ میلی متر از بالای آند لایه نشانی شد. نتایج XRD رشد نانوذرات Ni_2Si، Si_4O_8، Ni_3O_6، Cr_2O_4، $Ni_4Cr_4O_{16}$ را در زوایای $35/3^0$، $32/31^0$ و $57/97^0$، $37/07^0$، $36/88^0$، $70/21^0$ نشان می‌دهند. اندازه میانگین نانوذرات در پوشش SiC-NiCr با استفاده از رابطه شرر و تصاویر FESEM ، ۵۰/۲ نانومتر است. این اختلاف در اندازه نانوذرات، می‌تواند ناشی از پهن شدگی پیک XRD در اثر میکروکرنش، تغییرات کوچک در پارامترهای شبکه ناشی از وجود عیوب، ناخالصی‌ها و تغییرات در ساختار کریستالی باشد. زبری میانگین سطح (R_a) با توجه به تصویر AFM، ۸۱/۷۵ نانومتر می‌باشد.

۵. مراجع

1. Z. Duan, H. Yang, Y. Satoh, K. Murakami, and et al, *Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors*, Nucl. Eng. **316**:131–150, (2017).
2. M. Hirano, T. Yonomoto, M. Ishigaki, N. Watanabe, and et al, *Research activities on nuclear reactor physics and thermal-hydraulics in Japan after Fukushima Daiichi accident*, J. Nucl. Sci. Technol. **49**, 1–17, (2012).
3. F. Goldner, USDOE Office of Nuclear Energ. *Washington, DC, USA*, (2012).
4. E. Kashkarov, B. Afornu, D. Sidelev, M. Krinitcyn, V. Gouws and A. Lider, *Recent Advances in Protective Coatings for Accident Tolerant Zr-Based Fuel Cladding*, Coatings. **11**(5):557, (2021), DOI:10.3390/coatings11050557
5. K. A. Terrani, S. J. Zinkle, L. L. Snead, *Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding*, J. Nucl. Mater. **448**, 420–435, (2014).

6. Ch. Tang, M. Stueber, H. J. Seifert, and M. Steinbrueck, *Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings*, Corrosion reviews. **35**(3), 141-165, (2017).
7. B. Maier, H. Yeom, G. Johnson, T. Dabney, and et al, *Development of Cold Spray Coatings for Accident Tolerant Fuel Cladding in Light Water Reactors*, *JOM*. **70**, 198–202, (2018).
8. M. Masoudi, M. Hashim, H. M. Kamari, and M. S. Salit, Fabrication and characterization of Ni–SiC–Cr nanocomposite coatings, *Appl Nanosci*. **3**, 357–362, (2013).
9. E. B. Kashkarov, S. M. Syrtanov, L. Tatyana, and et al, *Hydrogen Sorption Kinetics of SiC-Coated Zr-1Nb Alloy*, Coatings. **9** (1), 31, (2019), doi.org/10.3390/coatings9010031
۱۰. محمد امیرحمزه تفرشی، داریوش رستمی فرد، علی نصیری، بررسی سرعت حرکت لایه جریان در یک دستگاه پلاسمای کانونی با انرژی ۲/۲ کیلوژول، مجله علوم و فنون هسته‌ای، شماره ۸۳، صفحات ۲۹-۲۳، (۱۳۹۷). (In Persian)