

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В
СООТВЕТСТВИИ С ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) Всемирная Организация
Интеллектуальной Собственности
Международное бюро

(43) Дата международной публикации
28 октября 2021 (28.10.2021)



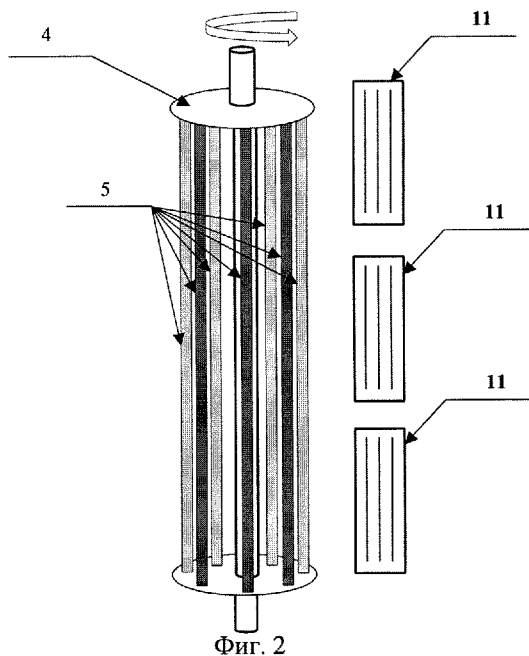
(10) Номер международной публикации
WO 2021/215953 A1

- (51) Международная патентная классификация:
C23C 14/35 (2006.01) *C23C 14/16* (2006.01)
- (21) Номер международной заявки: РСТ/RU2020/000204
- (22) Дата международной подачи:
20 апреля 2020 (20.04.2020)
- (25) Язык подачи: Русский
- (26) Язык публикации: Русский
- (71) Заявитель: АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "ТВЭЛ"
(JOINT-STOCK COMPANY "TVEL") [RU/RU]; Ка-
ширское шоссе, 49, Москва, 115409, Moscow (RU).
- (72) Изобретатели: ОРЛОВ, Владислав Константино-
вич (ORLOV, Vladislav Konstantinovich); ул. Пес-
чаная, 13, кв. 51, Москва, 125057, Moscow (RU).

ТИТОВ, Александр Олегович (TITOV, Alexander Olegovich); Жулебинский бульвар, 10/6, кв. 48, Москва, 109145, Moscow (RU). КОРНИЕНКО, Михаил Юрьевич (KORNIENKO, Michail Yurjevich); ул. Филиппова, 2, кв. 63, Московская область, г. Подольск, 142115, Moskovskaya oblast, g. Podolsk (RU). КРАСНОБАЕВ, Николай Николаевич (KRASNOBAEV, Nikolay Nikolaevich); ул. Маленковская, 9/11, кв. 66, Москва, 107113, Moscow (RU). МАСЛОВ, Александр Александрович (MASLOV, Alexander Alexandrovich); ул. Берзарина, 17, к. 2, кв. 294, Москва, 123154, Moscow (RU). НОВИКОВ, Владимир Владимирович (NOVIKOV, Vladimir Vladimirovich); ул. Твардовского, 12, к. 3, кв. 614, Москва, 123458, Moscow (RU). САЕНКО, Денис Сергеевич (SAENKO, Denis

(54) Title: METHOD OF ION-PLASMA APPLICATION OF CORROSION-RESISTANT FILM COATINGS ON ARTICLES MADE FROM ZIRCONIUM ALLOYS

(54) Название изобретения: СПОСОБ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ



(57) Abstract: A method of ion-plasma application of corrosion-resistant film coatings on articles made from zirconium alloys includes placing articles in a planetary carousel mechanism, heating the articles, and ion-beam etching and surface activation of the articles using water-cooled unbalanced magnetrons. In addition, the surface of the articles is activated using an ion source which generates gas ions with an accelerating voltage of up to 5000 V and with feeding of a bias voltage to the articles. The coating is applied by using unbalanced and balanced magnetrons simultaneously with a residual induction of the magnetic field from 0.03 T to 0.1 T. The coating is applied to articles which are made from zirconium alloys and are placed vertically in a planetary carousel mechanism. The articles are heated in the coating application process to a temperature of 150 – 600°C, wherein the heaters are accommodated along the entire length of the articles. This produces corrosion-resistant film coatings of uniform thickness along the outer surface of articles made from zirconium alloys and raises productivity due to an increase in the discharge power density of magnetrons.

(57) Реферат: Способ ионно - плазменного нанесения коррозионно-стойких пленочных покрытий на изделия из циркониевых сплавов включает установку изделий в планетарном карусельном механизме, нагрев изделий, ионное травление и активацию поверхности изделий с помощью водоохлаждаемых несбалансированных магнетронов. Дополнительно активируют поверхность изделий с помощью ионного источника, генерирующего ионы газов, при ускоряющем напряжении до 5000 В при подаче напряжения смещения на изделия. Наносят покрытие с помощью одновременного использования несбалансированных и сбалансированных магнетронов при остаточной индукции магнитного поля от 0,03 Тл до 0,1 Тл. Нанесение покрытия осуществляют на изделия из циркониевых сплавов, установленные вертикально в планетарном карусельном механизме. Изделия нагревают в процессе

Sergeevich); ул. Донецкая, 15, кв. 87, Москва, 109651,
Moscow (RU).

(81) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида национальной охраны): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Указанные государства (если не указано иначе, для каждого вида региональной охраны): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), евразийский (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), европейский патент (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована:

— с отчётом о международном поиске (статья 21.3)

нанесения покрытия до температуры 150 - 600°C, при этом нагреватели размещают по всей длине изделий. Обеспечивается получение коррозионностойких пленочных покрытий равномерной толщины по наружной поверхности изделий из циркониевых сплавов, повышение качества наносимых покрытий и повышение производительности за счет увеличения плотности мощности разряда магнетронов.

Способ ионно - плазменного нанесения коррозионностойких пленочных покрытий на изделия из циркониевых сплавов.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5 Изобретение относится к способам формирования различных покрытий методом ионно-плазменного магнетронного распыления, при которых материалы в атомарном или ионном виде из паровой фазы осаждают на поверхности подложки под воздействием электрического разряда. Изобретение может быть использовано в электронной,
10 электротехнической, атомной, оптической и других отраслях промышленности.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Метод магнетронного ионно-плазменного распыления является одним из наиболее эффективных процессов нанесения тонких покрытий.
15 Этот метод позволяет при относительно невысоких затратах получить разнообразные однородные пленки, имеющие прочное сцепление с подложкой и связанные с ней на молекулярном уровне. В настоящее время эта технология широко применяется для научных исследований и промышленных разработок для создания нового поколения
20 коррозионностойких, более долговечных изделий.

Известен способ ионно-плазменного нанесения многокомпонентных пленок с использованием закрытого магнитного поля и устройство для его осуществления, которое создано фирмой Teer Coatings LTD (Patent US № 5556519, опубл. 1996 г.). Этот способ основан на использовании
25 магнетронов, выполненных в виде наружного и внутреннего полюсов, которые ориентированы в противоположных направлениях, по крайней мере, один из магнетронов является несбалансированным, соседние магнетроны установлены преимущественно с противоположной полярностью наружных полюсов так, что зона осаждения, в которой

размещена подложка, окружена преимущественно замкнутыми линиями магнитного поля, сформированного наружными полюсами соседних магнетронов, при этом подложка электрически смещена и сформирована как катод с целью притяжения ионов с положительным зарядом.

5 Недостатком является то, что при нанесении покрытий сложного состава, включающих материалы с сильно различающимися коэффициентами распыления, известный способ и установка для его реализации не позволяют обеспечить высокую производительность процесса при нанесении покрытий относительно большой толщины. Это
10 объясняется сложностью обеспечения в известном процессе высокой плотности мощности разряда (выше 40 Вт/см^2) магнетрона из-за снижения концентрации плазмы вблизи катода с разбалансированным магнитным полем.

При относительно невысоких удельных мощностях разряда
15 возникают описанные выше технологические ограничения, которые снижают функциональные возможности технологии по изготовлению изделий различного назначения. Поэтому известный способ не всегда может быть эффективно использован при нанесении покрытий сложного состава и относительно большой толщины. В известной установке не
20 удастся обеспечить достаточную активацию поверхности, т.к. в этом случае необходима бомбардировка поверхности независимым ионным пучком или подача на подложку высокочастотного переменного потенциала.

Наиболее близким является способ (патент RU 2379378, МПК C23C
25 14/35, опубл. 2010 г.), в соответствии с которым для нанесения покрытия проводят следующие операции: подготовку несбалансированных магнетронов с гомогенными мишенями, подготовку сбалансированных магнетронов, установку изделий в планетарном карусельном механизме, подготовку установки к работе, ионное травление и активацию изделий с
30 помощью несбалансированных магнетронов при плотности мощности

разряда от 5 до 40 Вт/см², дополнительную активацию изделий с помощью ионного источника, генерирующего ионы газов, например аргона, при ускоряющем напряжении до 5000 В, нагрев изделий с помощью нагревателя до температуры от 250 до 1200°C, нанесение
5 основного слоя покрытия с помощью одновременного использования несбалансированных магнетронов при плотности мощности разряда от 5 до 40 Вт/см² и сбалансированных магнетронов при плотности мощности разряда от 40 до 500 Вт/см² и остаточной индукции магнитного поля от 0,03 Тл до 0,1 Тл.

10 Недостатками данного способа являются: невозможность достижения равномерного прогрева изделий по всей длине, что может приводить к повреждению покрытия; высокие температуры осуществления процесса, которые приводят к перегреву изделий и отрицательно сказываются на качестве получаемого пленочного покрытия.

15 РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, является разработка способа нанесения коррозионностойких пленочных покрытий на длинномерные тонкостенные изделия из циркониевых сплавов и повышение эффективности процесса нанесения пленочных покрытий.

20 Технический результат заключается в получении коррозионностойких пленочных покрытий равномерной толщины по наружной поверхности изделий из циркониевых сплавов и повышении качества наносимых покрытий за счет равномерного нагрева всей поверхности изделий, а также повышении производительности за счет увеличения плотности мощности
25 разряда магнетронов.

Технический результат достигается в способе ионно - плазменного нанесения коррозионностойких пленочных покрытий на изделия из циркониевых сплавов, который включает в себя установку изделий в планетарном карусельном механизме, их нагрев, ионное травление и
30 активацию поверхности изделий с помощью водоохлаждаемых

несбалансированных магнетронов, дополнительную активацию поверхности изделий с помощью ионного источника, генерирующего ионы газов, при ускоряющем напряжении до 5000 В, при подаче напряжения смещения на изделия, нанесение покрытия с помощью
5 одновременного использования несбалансированных магнетронов и сбалансированных магнетронов при остаточной индукции магнитного поля от 0,03 Тл до 0,1 Тл, причем нанесение покрытия проводят на изделия, установленные вертикально в планетарном карусельном механизме, и нагревают их в процессе нанесения покрытия до температуры
10 150° - 600°C, при этом нагреватели размещают по всей длине изделий.

Плотность мощности разряда каждого несбалансированного магнетрона составляет от 5 до 80 Вт/см².

Плотность мощности разряда каждого сбалансированного магнетрона составляет от 40 до 600 Вт/см².

15 Проводят нанесение покрытия из хрома.

Проводят нанесение покрытия из сплава хрома, содержащего Cr: 0 – 75%, Al: 0 – 2,1%, Fe: 0 - 22%, Ni: 0 – 2,5%.

Вертикальное расположение изделий в планетарном карусельном механизме при нанесении покрытия позволяет получать качественное
20 покрытие за счет исключения деформирования (искривления) изделий, а также повреждения (растрескивания, отслаивания от изделия) покрытия.

Нагрев до температуры 150° - 600°C в процессе нанесения покрытия позволяет получать качественное покрытие за счет обеспечения
25 необходимого теплового воздействия на изделие и формируемое покрытие, что исключает их повреждение в процессе нанесения.

Размещение нагревателей по всей длине изделий позволяет осуществить их более равномерный нагрев, что в свою очередь повышает качество наносимого покрытия (адгезию покрытия, равномерную толщину по наружной поверхности изделия, высокую плотность), и повышает его
30 коррозионную стойкость.

Если процесс нанесения покрытий осуществляется при температуре нагрева изделий ниже 150°C , то понижается эффективность нанесения покрытий и сила их адгезионного сцепления с изделием.

Если процесс нанесения покрытий осуществляется при температуре нагрева изделий выше 600°C , то возможен перегрев изделий и повреждение изделий и формируемого покрытия, а также это приводит к дополнительным энергозатратам.

Если процесс нанесения покрытий осуществляется при плотности мощности разряда каждого несбалансированного магнетрона менее 5 Вт/см², то это приводит к снижению эффективности нанесения покрытий и ухудшению их качества (равномерной толщины по наружной поверхности изделия и ухудшению адгезии покрытия).

Если процесс нанесения покрытий осуществляется при плотности мощности разряда каждого несбалансированного магнетрона более 80 Вт/см², то это приводит к перегреву изделий и повреждению изделий и покрытия.

Если процесс нанесения покрытий осуществляется при плотности мощности разряда каждого сбалансированного магнетрона менее 40 Вт/см², то это приводит к снижению эффективности нанесения покрытий и ухудшению их качества (однородности, равномерности по толщине и понижению силы адгезионного сцепления).

Если процесс нанесения покрытий осуществляется при плотности мощности разряда каждого сбалансированного магнетрона более 600 Вт/см², то это приводит к перегреву изделий и повреждению изделий и покрытия.

Предлагаемое изобретение иллюстрируется следующими фигурами:

На фиг. 1 – показана конструктивная схема вакуумной установки, где 1, 2 – несбалансированные магнетроны с распыляемыми водоохлаждаемыми мишенями; 3 – вакуумная камера; 4 – планетарный механизм карусельного типа, 5 – изделия из циркониевых сплавов; 6, 7 – сбалансированные

магнетроны; 8 – оснастка для крепления изделий; 9 – ионный источник, 10 – распыляемая мишень.

На фиг.2 – показана схема размещения нагревателей, где 4 – планетарный механизм поворотного типа; 5 – изделия из циркониевых сплавов; 11 – нагреватели.

На фиг. 3 – показана сравнительная диаграмма изменения привеса от времени испытания в перегретом паре образцов из циркониевого сплава без покрытия и с покрытием, нанесенным ионно-плазменным методом;

На фиг. 4 – фотография микроструктуры в сечении поперечного излома изделия из циркониевого сплава, где 12 – слой покрытия из хрома, 5 – изделие из циркониевого сплава;

Способ ионно – плазменного нанесения коррозионностойких пленочных покрытий на изделия из циркониевых сплавов заключается в том, что изделия 5, которые представляют собой трубы бесшовные холоднокатаные из сплава циркония Э110 наружным диаметром от 6 до 15 мм, длина до 5 м, закрепляют в позициях вращения планетарного карусельного механизма 4, вакуумную камеру 3 откачивают до давления $(4-5) \times 10^{-3}$ Па, включают вращение планетарного карусельного механизма 4 и проводят нагрев изделий 5 с помощью нагревателя 11 до температуры 150 – 600°C. Для дополнительной очистки поверхности изделий из циркониевых сплавов используют ионное травление и активацию поверхности изделий с помощью водоохлаждаемых несбалансированных магнетронов 1, 2, дополнительную активацию поверхности изделий с помощью ионного источника 9, генерирующего ионы газов, при ускоряющем напряжении до 5000 В, Активацию поверхности изделий из циркониевых сплавов 5 ионами аргона проводят при токе разряда 6-10 А и напряжении смещения 100 – 200 В на изделиях 5. Затем проводят распыление мишеней 10 ионно-плазменным методом с помощью одновременного использования несбалансированных магнетронов 1,2 и сбалансированных магнетронов 6,7, в которых применяются мишени из хрома или его сплавов с Cr: 0 –

75%, Al: 0 – 2,1%, Fe: 0 - 22%, Ni: 0 – 2,5%, при остаточной индукции магнитного поля от 0,03 Тл до 0,1 Тл с использованием комплекса на базе вакуумной установки (фиг.1). Покрытие 12 (фиг. 4) из хрома или его сплавов толщиной 5 - 25 мкм наносят в течение 2-5 часов при рабочем давлении $(1-3) \times 10^{-1}$ Па. Затем изделия из циркониевых сплавов 5 охлаждают вместе с вакуумной камерой 3, проводят напуск в вакуумную камеру 3 воздуха, после чего изделия 5 извлекают из вакуумной камеры 3.

Используют следующие режимы нанесения покрытия на основе хрома или его сплавов: предварительный вакуум $<10^{-3}$ Па; рабочий вакуум $P = 0,01-0,05$ Па; напряжение старта $U = 600-800$ В; рабочее напряжение $U = 350-700$ В; плотность мощности разряда $5-600$ Вт/см².

ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Пример 1.

В частном варианте наносят покрытие из хрома на изделия из циркониевых сплавов 5, представляющие собой трубы бесшовные холоднокатаные из сплава циркония Э110 с поверхностью в состоянии поставки наружным диаметром 9,1 и 9,5 мм, длина до 4 м.

В магнетронной распылительной системе применяют мишени 10 из хрома.

Сначала изделия из циркониевых сплавов 5 закрепляют в позициях вращения планетарного карусельного механизма 4, вакуумную камеру 3 откачивают до давления 4×10^{-3} Па, включают вращение планетарного карусельного механизма 4 и проводят нагрев изделий 5 с помощью нагревателя 11 до температуры 250°C. Для дополнительной очистки поверхности изделий используют ионное травление и активацию поверхности изделий с помощью водоохлаждаемых несбалансированных магнетронов 1,2, дополнительную активацию поверхности изделий с помощью ионного источника 9, генерирующего ионы газов, при ускоряющем напряжении 3000 В, активацию поверхности изделий 5

ионами аргона проводят при токе разряда в интервале 1,5 А и напряжении смещения 100 В на изделиях 5.

Затем проводят распыление мишени 10 из хрома ионно-плазменным методом с помощью одновременного использования несбалансированных магнетронов 1,2 и сбалансированных магнетронов 6,7 при остаточной индукции магнитного поля около 0,05 Тл с использованием комплекса на базе вакуумной установки (фиг.1). Покрытие 12 из хрома толщиной 7 и 15 мкм наносят в течение 2 и 4 часов, соответственно, при рабочем давлении 2×10^{-1} Па.

После чего проводят охлаждение изделий 5 в вакуумной камере 3 при остаточном давлении 4×10^{-3} Па в течение 1,5-2 часов, а затем проводят напуск в вакуумную камеру 3 воздуха, после чего изделия 5 извлекают из вакуумной камеры 3 и проводят их осмотр на отсутствие дефектов.

Структуру и морфологию коррозионностойкого покрытия 12 из хрома исследовали методом сканирующей электронной микроскопии в сечениях поперечного излома покрытия из хрома на изделии из циркониевого сплава 5 (Фиг. 4). Плоскость излома довольно ровная, однородная. Поры, несплошности и отслоения отсутствуют. Покрытие равномерно по толщине, толщина покрытия составляет 8,748 мкм. Слой покрытия из хрома плотно прилегает к подложке из сплава Э110.

Для проверки коррозионных характеристик покрытий проведены сравнительные высокотемпературные коррозионные испытания образцов с покрытием из хрома и без покрытия.

Сравнительные коррозионные исследования образцов, изготовленных из сплава Э110 методом ионно-плазменного нанесения покрытий, проводят при параметрах: среда – пар, давление – атмосферное, тип испытаний – двустороннее окисление, температура испытаний – 1000-1200°C, расход пара – 25-90 г/ч (~ 1,5-5,5 мг/см²/с), скорость нагрева около 50°, скорость охлаждения не менее 20° в секунду, длина образца – 30 мм, продолжительность испытаний – 4000 с.

На фиг.3 показана сравнительная диаграмма изменения привеса образцов от времени испытания в перегретом паре образцов из циркониевого сплава без покрытия и с покрытием на основе хрома, нанесенным ионно-плазменным методом. Привес образцов является характеристикой коррозионных свойств покрытий в условиях, имитирующих запроектную аварию с потерей теплоносителя (LOCA).

При окислении в паре исходного образца из сплава Э110 без покрытия после 770°C наблюдается образование отслаивающейся оксидной пленки.

Окисление образцов из сплава Э110 с нанесенным покрытием на основе хрома проходило с более низкой скоростью по сравнению с исходным образцом из сплава Э110.

Сравнительные высокотемпературные испытания в паре 1000-1200°C показали, что скорость окисления образцов с покрытием из хрома в 5 раз ниже, чем образцов без покрытия в исходном состоянии.

Данные исследования свидетельствуют о том, что характеристики покрытия из хрома обеспечивают высокую коррозионную стойкость изделий из циркониевых сплавов в перегретом паре.

Пример 2.

В другом частном варианте наносят покрытие из сплава хрома на изделия из циркониевых сплавов 5, представляющие собой трубы бесшовные холоднокатаные из сплава циркония Э110 с поверхностью в состоянии поставки наружным диаметром 9,1 и 9,5 мм, длина до 4 м.

В магнетронной распылительной системе применяют мишени из сплава хрома, содержащего Cr: 0 – 75%, Al: 0 – 2,1%, Fe: 0 – 22%, Ni: 0 – 2,5%.

Сначала изделия 5 закрепляют в позициях вращения планетарного карусельного механизма 4, вакуумную камеру 3 откачивают до давления 4×10^{-3} Па, включают вращение планетарного карусельного механизма 4 и проводят нагрев изделий 5 с помощью нагревателя 11 до температуры 150°C. Для дополнительной очистки поверхности изделий из циркониевых сплавов

используют ионное травление и активацию поверхности изделий с помощью водоохлаждаемых несбалансированных магнетронов 1,2, дополнительную активацию поверхности изделий с помощью ионного источника 9, генерирующего ионы газов, при ускоряющем напряжении 2000 В, активацию поверхности изделий 5 ионами аргона проводят при токе разряда в интервале 1,2 А и напряжении смещения 150 В на изделиях 5.

Затем проводят распыление мишени 10 из сплава хрома ионно-плазменным методом с помощью одновременного использования несбалансированных магнетронов 1,2 и сбалансированных магнетронов 6,7 при остаточной индукции магнитного поля около 0,05 Тл с использованием комплекса на базе вакуумной установки (фиг.1). Покрытие из сплава хрома толщиной 7 и 15 мкм наносят в течение 2,5 и 4,5 часов, соответственно, при рабочем давлении 2×10^{-1} Па.

После чего проводят охлаждение изделий из циркониевых сплавов 5 в вакуумной камере 3 при остаточном давлении 4×10^{-3} Па в течение 1,5-2 часов, а затем проводят напуск в вакуумную камеру 3 воздуха, после чего изделия 5 извлекают из вакуумной камеры 3 и проводят их осмотр на отсутствие дефектов.

Структура излома коррозионностойкого покрытия из сплава на основе хрома, содержащего Cr: 0 – 75%, Al: 0 – 2,1%, Fe: 0 – 22%, Ni: 0 – 2,5% в поперечном сечении покрытия на изделии из циркониевого сплава 5 ровная, однородная. Поры и отслоения отсутствуют. Покрытие равномерно по толщине, толщина покрытия составляет 8,5 мкм, плотно прилегает к подложке из сплава Э110.

Для проверки коррозионных характеристик покрытия проведены сравнительные высокотемпературные коррозионные испытания образцов с покрытием из сплава на основе хрома и без покрытия.

Коррозионные исследования проводят при параметрах: среда – пар, давление – атмосферное, тип испытаний - двустороннее окисление, температура испытаний – 1000-1200°C, расход пара – 25-90 г/ч (~ 1,5-5,5

мг/см²/с), скорость нагрева около 50°, скорость охлаждения не менее 20° в секунду, длина образца - 30 мм, продолжительность испытаний – 4000 с.

Привес от времени испытания в перегретом паре образцов из циркониевого сплава без покрытия и с покрытием из сплава на основе хрома, нанесенным ионно-плазменным методом составляет 24 мг/дм² и 11 мг/дм² после 30 дней, соответственно и 30 мг/дм² и 14 мг/дм² после 60 дней, соответственно. Привес образцов является характеристикой коррозионных свойств покрытий в условиях, имитирующих запроектную аварию с потерей теплоносителя (LOCA).

10 При окислении в паре исходного образца из сплава Э110 без покрытия после 770°С наблюдается образование отслаивающейся оксидной пленки.

Окисление образцов из сплава Э110 с нанесенным покрытием из сплава на основе хрома проходило с более низкой скоростью по сравнению с исходным образцом из сплава Э110.

15 ПРОМЫШЛЕННАЯ ПРИМЕНИМОСТЬ

Сравнительные высокотемпературные испытания в паре 1000-1200°С показали, что скорость окисления образцов с покрытием из сплава на основе хрома в 5 раз ниже, чем образцов без покрытия в исходном состоянии.

20 Данные исследования свидетельствуют о том, что характеристики покрытия из сплава на основе хрома обеспечивают высокую коррозионную стойкость изделий из циркониевых сплавов в перегретом паре.

Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет получать коррозионностойкие пленочные покрытия равномерной толщины по наружной поверхности изделий из циркониевых сплавов, повысить качество наносимых покрытий за счет равномерного нагрева всей поверхности изделий, а также повысить производительность процесса нанесения покрытий за счет увеличения плотности мощности разряда магнетронов.

Формула изобретения

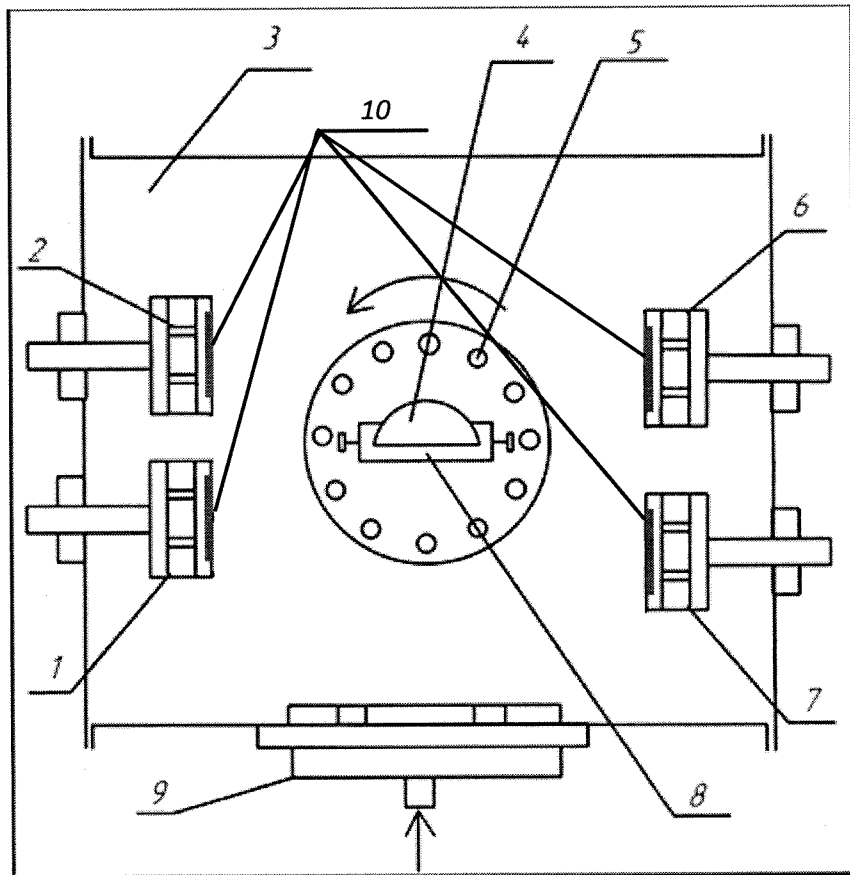
1. Способ ионно - плазменного нанесения коррозионностойких пленочных покрытий на изделия из циркониевых сплавов включает установку изделий в планетарном карусельном механизме, нагрев изделий, ионное травление и активацию поверхности изделий с помощью водоохлаждаемых несбалансированных магнетронов, дополнительную активацию их поверхности с помощью ионного источника, генерирующего ионы газов, при ускоряющем напряжении до 5000 В, при подаче напряжения смещения на изделия, нанесение покрытия с помощью одновременного использования несбалансированных магнетронов и сбалансированных магнетронов при остаточной индукции магнитного поля от 0,03 Тл до 0,1 Тл, отличающийся тем, что нанесение покрытия проводят на изделия, установленные вертикально в планетарном карусельном механизме, и нагревают их в процессе нанесения покрытия до температуры 150° - 600°С, при этом нагреватели размещают по всей длине изделий.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что плотность мощности разряда каждого несбалансированного магнетрона составляет от 5 до 80 Вт/см².

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что плотность мощности разряда каждого сбалансированного магнетрона составляет от 40 до 600 Вт/см².

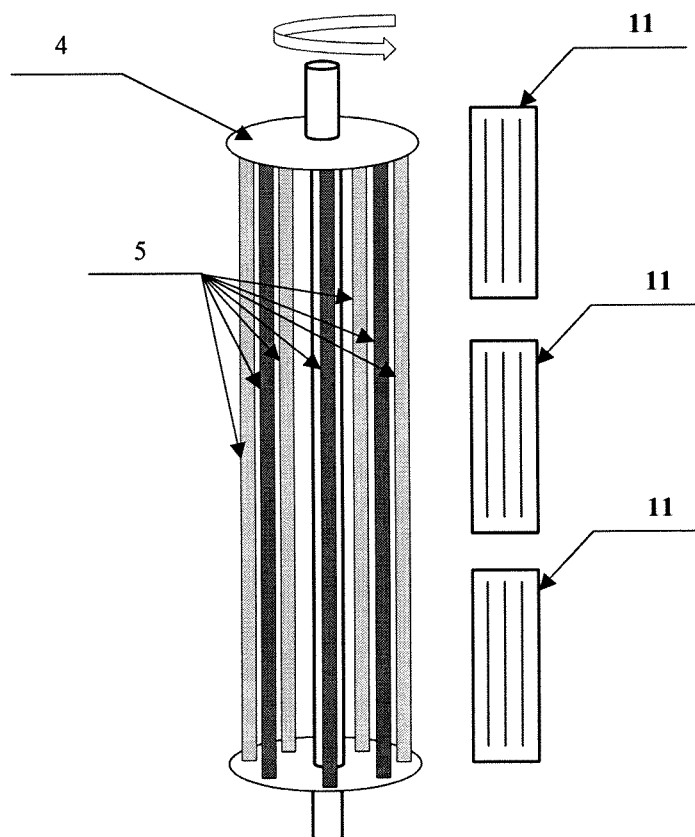
4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что проводят нанесение покрытия из хрома.

5. Способ по п. 1, отличающийся тем, что проводят нанесение покрытия из сплава хрома, содержащего Cr:0 – 75%, Al:0 – 2,1%, Fe:0 – 22%, Ni:0 – 2,5%.

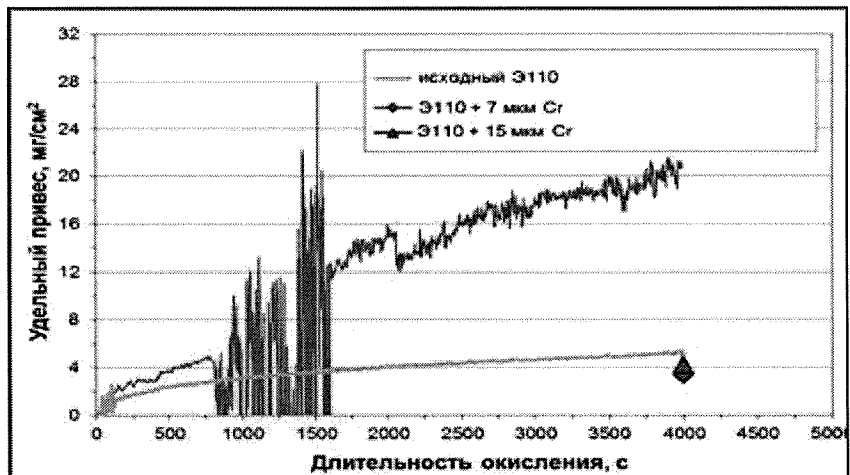


Аргон

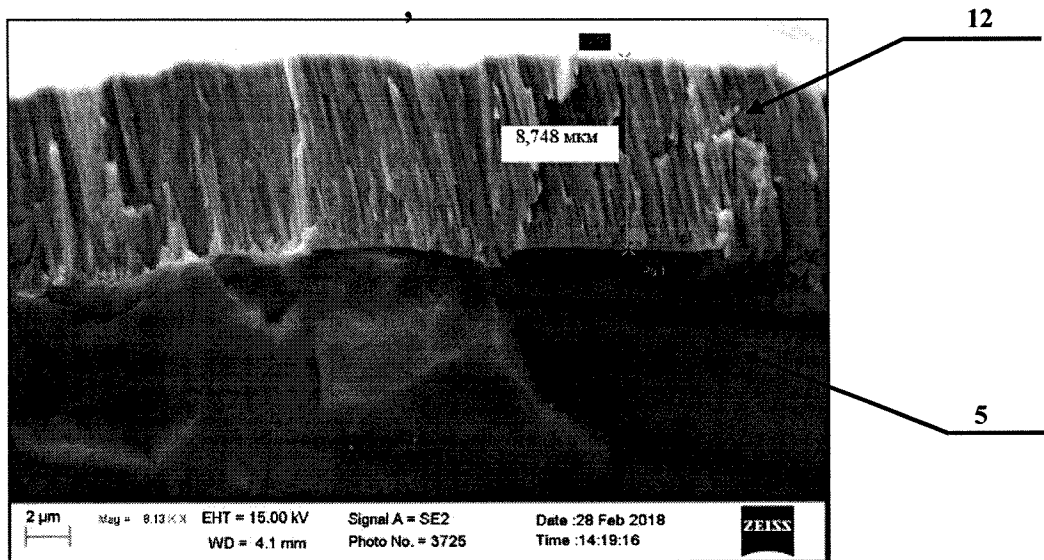
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 2020/000204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER **C23C 14/35(2006.01)**
C23C 14/16(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C14/00, C23C14/06, C23C14/14, C23C14/16, C23C14/22, C23C14/24, C23C14/34, C23C14/35

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Espacenet, PatSearch, PAJ, WIPO, USPTO, RUPTO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	RU 2199607 C2 (GOSUDARSTVENNOE UNITARNOE DOCHERNEE PREDPRIYATIE «SVERDLOVSKY FILIAL NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKOGO I KONSTRUKTORSKOGO INSTITUTA ELEKTROTEKHNIKI») 27.02.2003	1-5
D, A	RU 2379378 C2 (SPIVAKOV D.D. et al.) 20.01.2010	1-5
A	RU 2465372 C1 (BILALOV B. A.) 27.10.2012	1-5
A	CN 203065570 U (UNIV ELECTRONIC SCIENCE & TECH) 17.07.2013	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2020 (30.10.2020)

Date of mailing of the international search report

05 November 2020 (05.11.2020)

Name and mailing address of the ISA/
RU

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Номер международной заявки

PCT/RU 2020/000204

A. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ <i>C23C 14/35(2006.01)</i> <i>C23C 14/16(2006.01)</i>		
Согласно Международной патентной классификации МПК		
B. ОБЛАСТЬ ПОИСКА Проверенный минимум документации (система классификации с индексами классификации) C23C14/00, C23C14/06, C23C14/14, C23C14/16, C23C14/22, C23C14/24, C23C14/34, C23C14/35		
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки		
Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины) Espacenet, PatSearch, PAJ, WIPO, USPTO, RUPTO		
C. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:		
Категория*	Цитируемые документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	RU 2199607 C2 (ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ДОЧЕРНЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «СВЕРДЛОВСКИЙ ФИЛИАЛ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО И КОНСТРУКТОРСКОГО ИНСТИТУТА ЭЛЕКТРОТЕХНИКИ») 27.02.2003	1-5
D, A	RU 2379378 C2 (СПИВАКОВ Д.Д. и др.) 20.01.2010	1-5
A	RU 2465372 C1 (БИЛАЛОВ Б.А.) 27.10.2012	1-5
A	CN 203065570 U (UNIV ELECTRONIC SCIENCE & TECH) 17.07.2013	1-5
☐ последующие документы указаны в продолжении графы C. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении		
* Особые категории ссылочных документов: “А” документ, определяющий общий уровень техники и не считающийся особо релевантным “D” документ, цитируемый заявителем в международной заявке “E” более ранняя заявка или патент, но опубликованная на дату международной подачи или после нее “L” документ, подвергающий сомнению притязание(я) на приоритет, или который приводится с целью установления даты публикации другого ссылочного документа, а также в других целях (как указано) “O” документ, относящийся к устному раскрытию, использованию, экспонированию и т.д. “P” документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	“Т” более поздний документ, опубликованный после даты международной подачи или приоритета, но приведенный для понимания принципа или теории, на которых основывается изобретение “Х” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает новизной или изобретательским уровнем, в сравнении с документом, взятым в отдельности “У” документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска; заявленное изобретение не обладает изобретательским уровнем, когда документ взят в сочетании с одним или несколькими документами той же категории, такая комбинация документов очевидна для специалиста “&” документ, являющийся патентом-аналогом	
Дата действительного завершения международного поиска		Дата отправки настоящего отчета о международном поиске
30 октября 2020 (30.10.2020)		05 ноября 2020 (05.11.2020)
Наименование и адрес ISA/RU: Федеральный институт промышленной собственности, Бережковская наб., 30-1, Москва, Г-59, ГСП-3, Россия, 125993 Факс: (8-495) 531-63-18, (8-499) 243-33-37		Уполномоченное лицо: Пименова А. Телефон № 8(499)240-25-91