

# ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ SiC НА ЦИРКОНИЕВЫЕ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛОВ

А. И. Устинов<sup>1</sup>, Н. Ф. Гадзыря<sup>2</sup>, Я. Г. Тимошенко<sup>2</sup>, А. А. Мохнюк<sup>1</sup>,  
Т. В. Мельниченко<sup>1</sup>, В. А. Теличко<sup>1</sup>, С. О. Демченков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины.

03680, г. Киев, ул. Кржижановского, 3. E-mail: taltos@ukr.net

Благодаря своим физико-химическим свойствам карбид кремния (SiC) рассматривается как наиболее перспективный материал в ядерном материаловедении при изготовлении оболочек ТВЭЛОВ, защитных покрытий и других элементов конструкции ядерных реакторов. Основным фактором, сдерживающим практическое применение SiC, является отсутствие эффективных технологий изготовления деталей и осаждения покрытий на основе этого соединения. Учитывая, что в ближайшей перспективе станет актуальным повышение долговечности эксплуатации ТВЭЛОВ в стационарных и аварийных режимах, в работе рассмотрены возможности получения покрытий на основе SiC на циркониевых оболочках ТВЭЛОВ методом электронно-лучевого осаждения. Покрытия на основе SiC, с одной стороны, не должны оказывать существенного влияния на тепловые режимы работы ТВЭЛОВ, а с другой, обеспечивать защиту циркониевых оболочек от пароциркониевой реакции при их нагреве в парах воды. Применение электронно-лучевого осаждения покрытий на основе SiC расширится, если этот метод обеспечит высокую скорость осаждения покрытий с высоким уровнем адгезии, а структура покрытия позволит защитить циркониевую оболочку от коррозии в перегретой воде и при контакте с ее парами при высоких температурах. В работе была достигнута скорость осаждения до 5 мкм/мин путем оптимизации структуры керамических мишеней на основе SiC и условий их электронно-лучевого испарения в вакууме. Показано, что совмещение процесса электронно-лучевого испарения с обработкой подложки ионами аргона обеспечивает высокий уровень адгезии при температурах осаждения ниже 600 °С, а также снижение степени дефектности покрытия. Нагрев циркониевых оболочек с покрытиями на основе SiC до 1200 °С в атмосфере пара подтвердил возможность повышения их стойкости к окислению. Библиогр. 36, табл. 1, рис. 13.

**Ключевые слова:** покрытия; карбид кремния; электронно-лучевое осаждение; коррозионная стойкость; пароциркониевая реакция

**Введение.** Аварийная ситуация на атомной станции Фукусима-1 показала, что циркониевые сплавы, используемые для изготовления оболочек ТВЭЛОВ, несут угрозу защите атомных реакторов от разрушения, если циркониевые сплавы неконтролируемо нагреваются до высоких температур в атмосфере водяного пара, что создает условия для инициирования пароциркониевой реакции, приводящей к образованию водорода.

Согласно отчету Совета по защите природных ресурсов (The Natural Resources Defense Council) за 2014 г. [1] для исключения образования водорода в реакторе необходимо заменить циркониевые сплавы на материалы, которые не могут вступать в реакцию с парами воды при высоких температурах, такие, например, как карбид кремния, молибденовые, молибденоциркониевые или железохромоалюминиевые сплавы. Наиболее перспективным материалом в этом перечне считается

карбид кремния. Вместе с тем, предварительная оценка возможности решения этой комплексной проблемы за счет разработки новых материалов для оболочек ТВЭЛОВ показала, что это требует значительных затрат и длительных испытаний. Наиболее эффективным путем решения в ближайшей перспективе считается использование покрытий [2], способных обеспечить защиту циркониевых оболочек ТВЭЛОВ от реакционного взаимодействия с паром при аварийных режимах работы реактора. Программа поисковых работ ATF-2013 (Westinghouse Accident Tolerant Fuel Program) [3] предусматривает, например, повышение коррозионной стойкости циркониевых сплавов путем нанесения покрытий Ti<sub>2</sub>AlC и NanoSteel SHS 9172.

В качестве защитного материала для осаждения на оболочки ТВЭЛОВ рассматривается также нитрид титана, к недостаткам которого следует от-

нести то, что при температурах выше 550 °C TiN становится нестабильным и не может предотвратить окисление циркония. Более перспективным является покрытие (Ti–Al)N, выдерживающее температуру 800 °C [4, 5], или сложное покрытие Ni–TiAlN [6], устойчивое и при более высоких температурах. Исследования этих покрытий [7] показали, что покрытие  $Ti_{0,35}Al_{0,65}N$ , осажденное на полированные образцы в виде трубки из сплава Zircaloy-4, полностью исключило повреждение образцов в сверхкритических условиях при контакте с водой, в то время как контрольные образцы без покрытия были сильно окислены, а коррозия привела к их полной непригодности. В работе [8] TiAlN покрытие толщиной 10 мкм было получено методом электронно-дугового осаждения на специальные подложки из сплава Zr–Nb–Sn–Fe для изучения возможностей повышения коррозионной стойкости покрытия как в условиях нормальной эксплуатации в водоохлаждаемом реакторе, так и в критических условиях при отсутствии воды. При этом оценивали влияние механических напряжений, возникающих на границе раздела покрытие–подложка. Было отмечено, что при осаждении данным методом испаряемый из мишени поток атомов частично ионизируется в области дуги, а энергия ионов может достигать 50...150 эВ. Несмотря на то, что это дает возможность получать плотные покрытия, используемый метод имеет существенный недостаток, а именно: в покрытии присутствуют относительно крупные частицы материала мишени, а также мелкие капли. Метод электронно-дугового осаждения применяли также для получения многослойных покрытий Cr–Zr/Cr–Cr–N с целью защиты циркониевых сплавов от высокотемпературного окисления на воздухе [9, 10]. Тестирование проводили при 660...1100 °C в течение 1 ч. В результате окисления в покрытии образуются оксиды CrO и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной около 5 мкм, которые существенно подавляют проникновение кислорода через покрытие. Следовательно, твердые многослойные покрытия являются эффективной защитой циркония от окисления.

Другой вариант многослойного покрытия на поверхности циркония, полученного вакуумно-дуговым методом, — это двухслойное покрытие ZrCr/CrN толщиной примерно 7 мкм. Как было отмечено в работе [11], покрытие имеет высокую нанотвердость (27 ГПа) и износостойкость. После высокотемпературного отжига в течение 1 ч окисление образца без покрытия возрастало начиная с 900 °C, в то время как образцы с покрытиями практически не окислялись даже при температуре 1100 °C. Эти же авторы исследовали Cr, Cr–N и

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытия на взаимодействие с пучком дейтерия с энергией 15 кэВ [12] и пришли к выводу, что они служат надежным барьером и защищают цирконий от его взаимодействия с дейтерием.

Осаждением из плазмы дугового разряда получали также многослойные Zr/ZrN покрытия [13]. Нитрид циркония — химически стабильный материал, он имеет высокую температуру плавления, обладает повышенной твердостью и устойчивостью к коррозии. В то же время, в толстых покрытиях создаются повышенные внутренние механические напряжения, которые обуславливают высокую хрупкость покрытий. Было получено многослойное покрытие с чередованием тонких пластических слоев чистого циркония и тонких твердых слоев нитрида циркония. Такое покрытие имеет высокую адгезию как к подложке, так и между слоями, что существенно снижает внутренние механические напряжения, способствует подавлению трещинообразования и, как следствие, повышает его твердость и коррозионную стойкость.

В работе [14] методом дуговой наплавки были получены покрытия на основе Al<sub>3</sub>Ti–Al–25Ti–10Cr и Al–21Ti–23Cr, характеризующиеся очень низким уровнем окисления при отжиге при температуре 1200 °C в течение 2 ч в среде водяного пара. При этом на поверхности обоих покрытий было замечено образование оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Авторы пришли к заключению, что сплавы такого типа могут иметь неплохую перспективу в качестве защиты поверхности циркониевых трубок.

В свою очередь, авторы работы [15] полагают, что Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующийся при нанесении сплава Fe–Cr–Al на поверхность циркония, также является диффузным барьером для проникновения кислорода к цирконию. Образцы с покрытием были испытаны при 800...1200 °C в среде водяного пара с высоким давлением и показали очень низкую кинетику окисления циркония. Аналогичные результаты были получены на покрытиях на основе SiC.

Как уже было отмечено, наиболее перспективными для применения в конструкциях элементов ядерных реакторов считаются керамические материалы на основе карбида кремния [16–18]. К преимуществам их использования относят, в первую очередь, способность работать при более высоких температурах, чем металлические сплавы, небольшое количество образующихся в них при облучении долгоживущих изотопов, высокую устойчивость к нейтронному облучению. Вместе с тем, применение покрытий на основе SiC в значительной степени сдерживается отсутствием

Характеристики различных методов осаждения покрытий на основе SiC						
Метод	Материалы	Температура осаждения, °C	Скорость осаждения, мкм/мин	Толщина покрытия, мкм	Примечание	Источник
CVD + RF thermal plasma	SiCl <sub>4</sub> + метан	680...1275	Н/Д	20		[19]
CVD	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SiCl <sub>3</sub>	1050...1300	0,015	20...30		[20]
TP PVD	SiC	1000...1700	9	50...200	Для изготовления мишени используется ультрамелкий порошок SiC	[24]
IBSD	SiC	25	Н/Д	200	Процесс сопровождается ионным перемешиванием	[16]
PVD	SiC	Н/Д	0,13	6	Формируется аморфное покрытие	[21]
PVD (RF magnetron)	Графит/кремний	25	0,03...0,06	0,3		[22]
DIBSD	SiC	25	0,002 0,12	0,18...0,25 0,15...0,25		[23] [25]
LEPLD	SiC	25	0,0025	0,17	Формируется аморфное покрытие	[26]

методов их осаждения, с помощью которых можно было бы создавать защитные покрытия на поверхности оболочек ТВЭЛов. Поскольку оболочка ТВЭЛа имеет значительную протяженность, а структура циркониевого сплава не позволяет нагревать его до высоких температур, метод осаждения покрытий должен иметь не только высокую производительность, но и обеспечивать возможность адгезии покрытия на поверхности оболочки при относительно низких температурах ее нагрева (ниже 600 °C).

Для сравнения основные характеристики процессов осаждения покрытий SiC с помощью существующих методов указаны в таблице [16, 19–26].

Видно, что при применении высокотемпературных процессов (химического осаждения из паров с использованием высокочастотной термической плазмы (CVD + RF thermal plasma) [19], CVD [20] и термоплазменного осаждения (TP PVD) [24]) скорость осаждения может достигать 9 мкм/мин. В последнем случае это позволяет получить достаточно толстые покрытия (до 200 мкм), но необходимость нагрева подложки до высоких температур (1000...1700 °C) исключает возможность применения этого способа для получения покрытий SiC на поверхности оболочек ТВЭЛов.

Для низкотемпературных процессов (распыления с ионным перемешиванием (IBSD) [16], высокочастотного магнетронного распыления паровых потоков (PVD (RF magnetron) [22], распыления сдвоенным ионным пучком (DIBSD) [23], осаждения с применением импульсного лазера малой

мощности для испарения мишени (LEPLD) [26]) характерны максимальные скорости осаждения до 0,1 мкм/мин, что также является неприемлемым для практического применения.

Как показывает практика, высокую скорость получения покрытий с достаточно совершенной микроструктурой [27] можно обеспечить при применении метода электронно-лучевого осаждения, однако при этом в процессе испарения карбида кремния из-за его частичной диссоциации трудно создать условия для высокоскоростного осаждения таких покрытий стехиометрического состава [28, 29].

В связи с этим в данной работе была поставлена задача изучить возможность повышения интенсивности электронно-лучевого испарения карбида кремния в вакууме с целью разработки высокоскоростного способа получения покрытий на его основе на циркониевых оболочках при температурах осаждения ниже 600 °C и оценить их способность к повышению коррозионной стойкости циркониевых сплавов при контакте с водяным паром при высоких температурах.

**Методика экспериментов.** Покрытие SiC получали методом электронно-лучевого испарения в вакууме [28] керамической мишени на основе SiC с осаждением парового потока на циркониевую подложку, расположенную в горизонтальной плоскости над испарителем (рис. 1). Для осаждения покрытия по всей поверхности подложки ее

вращали вокруг горизонтальной оси. Мишени для испарения изготавливали путем горячего прессования смеси порошков на основе SiC. Покрытие формировалось при температуре подложки 550 °С. Адгезию покрытия с подложкой обеспечивали предварительным травлением ее поверхности пучком ионов аргона с энергией 2,0...2,5 кэВ. Для повышения эффективности ионной очистки поверхности к подложке было приложено отрицательное смещение 700 В.

Структуру и химический состав покрытий исследовали с помощью растрового микроскопа CamScan4, оснащенного системой локального химического анализа ENERGY 200. Образцы изготавливали по стандартной методике шлифовки и полировки на оборудовании фирмы «Struers». Для определения микротвердости по Виккерсу покрытий применяли оптический микроскоп PolyvarMet, оснащенный приставкой для измерения при нагрузке на индентор 0,1...0,2 Н в течение 10 с. Оценку адгезии проводили путем индентирования поверхности покрытия по методу Роквелла при нагрузке на индентор 150 кг. Рентгенодифракционные измерения проводили в стандартной геометрии  $\theta-2\theta$  на дифрактометре ДРОН-4 в излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . Для исследования фазовых превращений в покрытиях непосредственно в процессе их нагрева применяли метод высокотемпературной in-situ дифрактометрии.

Керамические мишени изготавливали из наноразмерных порошков SiC (рис. 2) с соотношением  $\text{Si}_{0,993}\text{C}_{1,007}$ . Формирование плотной керамики на основе синтезированного наноразмерного стехиометрического порошка достигалось путем введения добавок, активирующих процесс спекания в условиях традиционного горячего прессования. В качестве активирующей добавки вводили нитрид

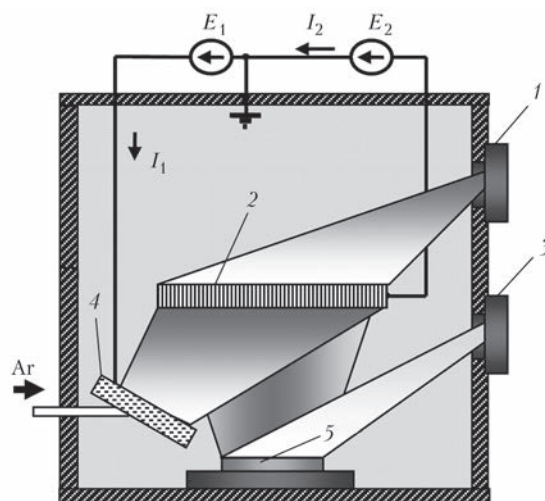


Рис. 1. Схема процесса осаждения конденсатов: 1 — электронно-лучевая пушка для нагрева подложки; 2 — держатель подложки; 3 — электронно-лучевая пушка для испарения мишени; 4 — ионный поток + аргон; 5 — мишень

алюминия (до 30 мас. %). Для получения заданной формы мишени использовали графитовые пресс-формы диаметром 70 мм, что обеспечивало размещение спеченной керамики в испарителе электронно-лучевой установки без существенной механической обработки. Толщина мишени не превышала 30...40 мм (рис. 3).

Порошковые смеси готовили в планетарной мельнице, стенки которой были футерованы WC-Co пластинами. Шарики для смешивания также изготавливали из твердого сплава. Время смешивания (не более 8 ч) подбирали экспериментальным путем. Для обеспечения высокой однородности распределения порошковых компонентов смешивание проводили в среде этилового спирта. После приготовления в смесь добавляли вязущее вещество, которое позволяло с помощью стальных пресс-форм формировать цилиндрические

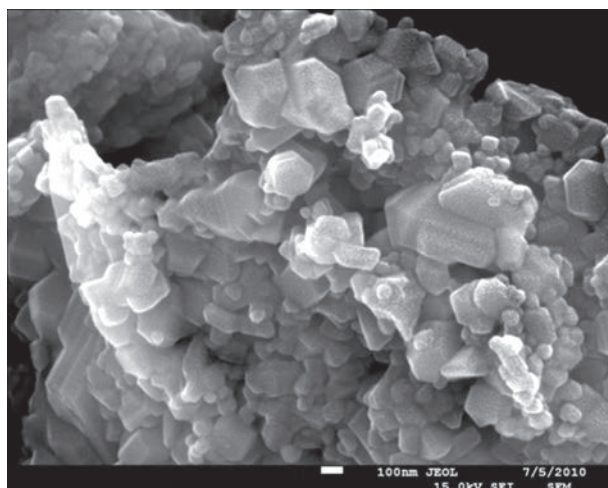


Рис. 2. СЭМ-изображение частиц синтезированного стехиометрического SiC, используемых для изготовления мишеней



Рис. 3. Внешний вид керамической мишени на основе SiC, изготовленной спеканием



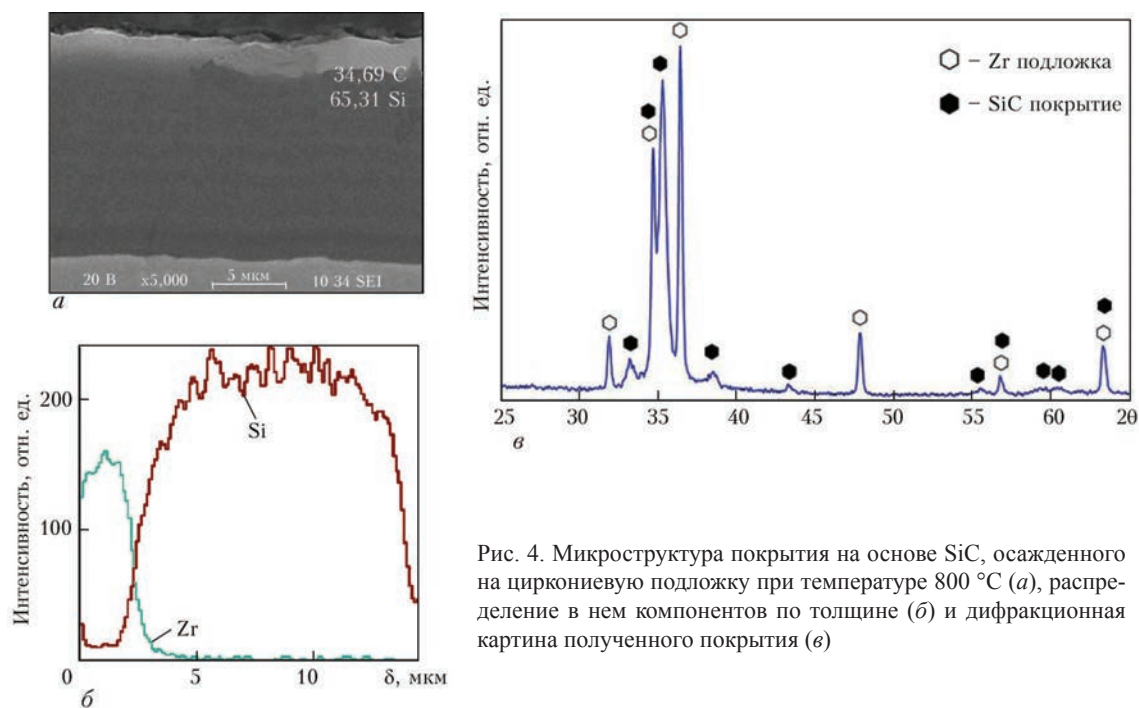


Рис. 4. Микроструктура покрытия на основе SiC, осажденного на циркониевую подложку при температуре 800 °С (а), распределение в нем компонентов по толщине (б) и дифракционная картина полученного покрытия (в)

брикеты. Спрессованные таким образом брикеты высушивали в сушильном шкафу при 250 °С в течение 3...4 ч, а затем переносили в графитовую пресс-форму.

**Результаты и их обсуждение.** Влияние параметров процесса осаждения на структуру покрытия. Известно, что образование SiC из паровой фазы происходит при температуре >1000 °С, а при <500 °С покрытие формируется в аморфном состоянии [30–32]. С другой стороны, нагрев сплава ЭИ-110 на основе циркония до температуры >600 °С приводит к деградации его структурных характеристик и физических свойств. Таким образом, температурный интервал осаждения покрытия SiC на подложку из сплава ЭИ-110 ограничен диапазоном 500...600 °С.

Для отработки технологии электронно-лучевого осаждения покрытий на основе SiC способом, описанным выше, испарение горячепрессованных мишеней с последующим осаждением паровой фазы на подложку проводили при 800 и 600 °С. При температуре подложки 800 °С были получены покрытия стехиометрического состава. Судя по результатам дифракционноструктурного анализа, формирование покрытия обеспечивается при температуре осаждения 800 °С, однако анализ дифракционных пиков показал наличие нескольких политипов (рис. 4).

Структура покрытия SiC, осажденного из паровой фазы при температуре подложки 600 °С, характеризуется наличием одного широкого пика на дифракционной картине (рис. 5, а). Это могло

свидетельствовать о том, что конденсат находится в аморфном или наноструктурированном состоянии. Следовательно, можно было предположить, что во время нагрева таких конденсатов в них должны происходить структурные преобразования, связанные с переходом SiC из аморфного состояния в кристаллическое или с рекристаллизационными процессами в наноструктурированном состоянии. Для выяснения температурных интервалов протекания этих процессов были проведены рентгеноструктурные исследования in-situ методом высокотемпературной рентгенографии.

В результате было установлено, что при непрерывном нагреве покрытий в интервале 25...1100 °С профиль дифракционного пика начинает меняться только при температурах выше 1000 °С: угловое распределение интенсивности рассеянного излучения сужается и появляются дополнительные дифракционные пики, соответствующие структуре SiC (рис. 5, б). Такие изменения дифракционной картины свидетельствуют о формировании крупнозернистой структуры SiC. Металлографический анализ покрытий на основе SiC, осажденных из паровой фазы на подложку из сплава ЭИ-110 при температуре около 800 °С, показал, что предложенный способ обеспечивает формирование покрытия с высокой плотностью. Это подтверждается высоким уровнем микротвердости конденсатов —  $H_{\mu} = 28,6$  ГПа.

Следует отметить, что низкая температура осаждения (<600 °С) способствует формированию в покрытии столбчатой структуры конусообразного типа (рис. 6, а), что присуще конденсатам,

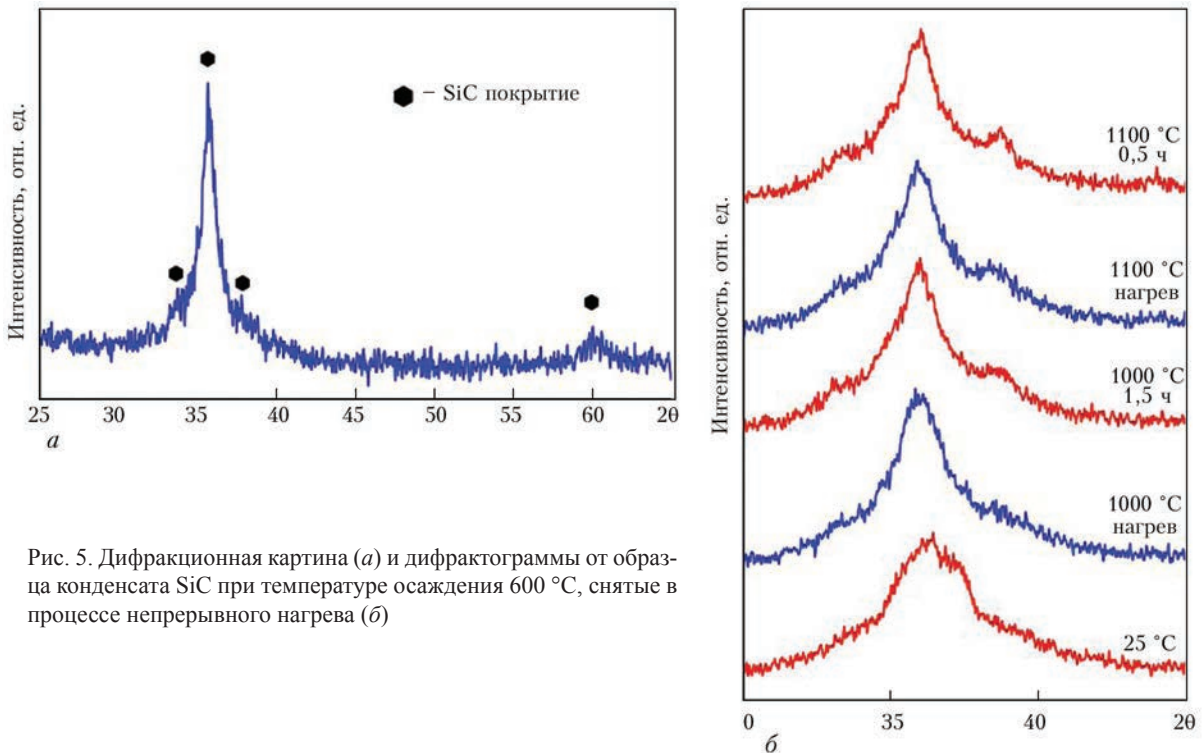


Рис. 5. Дифракционная картина (а) и дифрактограммы от образца конденсата SiC при температуре осаждения 600 °С, снятые в процессе непрерывного нагрева (б)

осажденным при температуре подложки  $<0,3T_{пл}$ . Одной из проблем получения высокой адгезии покрытия SiC на циркониевой подложке является наличие на ее поверхности оксидной пленки  $ZrO_2$  (рис. 6, б). В нашем случае для обеспечения адгезии поверхность подложки из сплава ЭИ-110 предварительно обрабатывали ионным пучком аргона, затем оценивали ее по отпечатку на покрытии после его индентирования по методу Роквелла при нагрузке 150 кг. На рис. 6, в видно, что вокруг

отпечатка отсутствуют отслоения и трещины, что является признаком достаточной адгезии. Таким образом, было установлено, что путем обработки поверхности циркониевого сплава ионами аргона перед осаждением парового потока SiC можно обеспечить высокий уровень адгезии покрытия к подложке при температурах осаждения ниже 600 °С.

Как уже отмечалось выше, необходимым условием практического применения метода электрон-

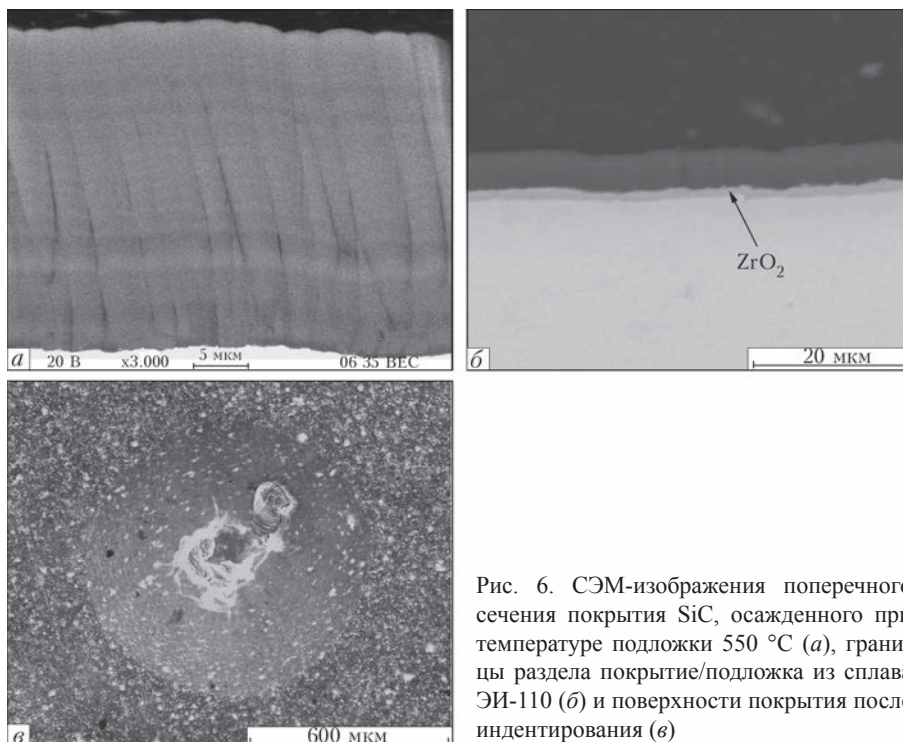


Рис. 6. СЭМ-изображения поперечного сечения покрытия SiC, осажденного при температуре подложки 550 °С (а), границы раздела покрытие/подложка из сплава ЭИ-110 (б) и поверхности покрытия после индентирования (в)

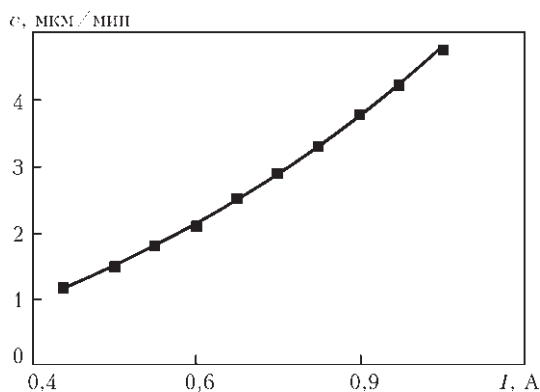


Рис. 7. Зависимость скорости испарения мишени от тока электронно-лучевой пушки ( $U_{\text{иск}} = 20$  кВ)

но-лучевого осаждения покрытий на основе SiC, кроме обеспечения необходимого уровня адгезии, является высокая скорость их получения. Известно, что скорость осаждения заданного вещества можно повысить путем увеличения тока (мощности) электронного луча, сфокусированного на мишени. Однако на практике повышение интенсивности испарения за счет увеличения силы тока имеет ограничения. Это связано с тем, что по мере испарения из мишени выделяются растворенные в ней газы, что приводит к ухудшению вакуума и, как следствие, к нестабильной работе электронно-лучевых пушек. Оказалось также, что при повышении интенсивности испарения в результате совместного действия нескольких факторов на поверхность осаждения, кроме паровой фазы, могут попадать жидкие капли. Такие капли на поверхности осаждения инициируют появление в структуре покрытия дефектов конусообразного типа, что значительно снижает его плотность и увеличивает шероховатость поверхности. Поэтому для обеспечения высокой скорости осаждения покрытий на основе SiC и уменьшения их дефектности было исследовано влияние плотности мишеней на эти характеристики покрытия.

Плотность мишеней определяется двумя факторами, а именно: содержанием добавок, обеспечивающих уплотнение порошка, и параметрами

его спекания. Путем оптимизации объемной доли нитрида алюминия и технологических параметров спекания порошков кремния были изготовлены мишени, которые в процессе их испарения не ухудшают вакуум, чем обеспечивается стабильная работа электронно-лучевых пушек. Это дало возможность повысить величину тока электронно-лучевой пушки и, соответственно, скорость испарения.

На рис. 7 приведена корреляционная зависимость между током электронно-лучевой пушки и скоростью осаждения покрытия. Видно, что испарение мишеней оптимизированного состава позволяет повысить скорость до 5 мкм/мин. К тому же высокая плотность мишени и низкое содержание в ней газовых и оксидных фаз обеспечивает осаждение покрытия толщиной до 60 мкм с высокой плотностью (рис. 8).

*Модификация структуры покрытия.* Предыдущие исследования показали, что покрытия на основе SiC, осажденные при температуре около 500 °С, характеризуются наличием таких структурных дефектов, как конусообразные кристаллиты и пористость по границам столбчатых кристаллитов. Поскольку такие дефекты будут ухудшать физико-механические и эксплуатационные свойства покрытия при высоких температурах, в работе были исследованы факторы, способствующие снижению степени его дефектности.

Известно, что одним из путей модификации структуры покрытия является введение в паровой поток примесей других компонентов или соединений. Известно также, что некоторые примеси обеспечивают уплотнение SiC при изготовлении керамических изделий горячим прессованием. Так, введение 10 мас. %  $Al_4SiC_4$  дает возможность получить плотную керамику SiC при низких температурах прессования [33]. Повышение плотности керамики на основе SiC происходит также при формировании композитов эвтектического состава в таких системах, как SiC–TiB<sub>2</sub>, SiC–B<sub>4</sub>C [34]. Значительного уплотнения SiC достигали и

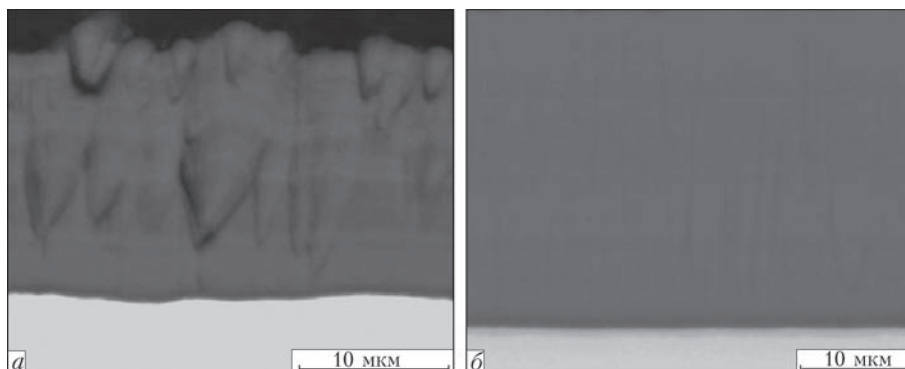


Рис. 8. Микроструктура покрытия SiC, полученного при испарении мишени с низкой (а) и высокой (б) плотностью

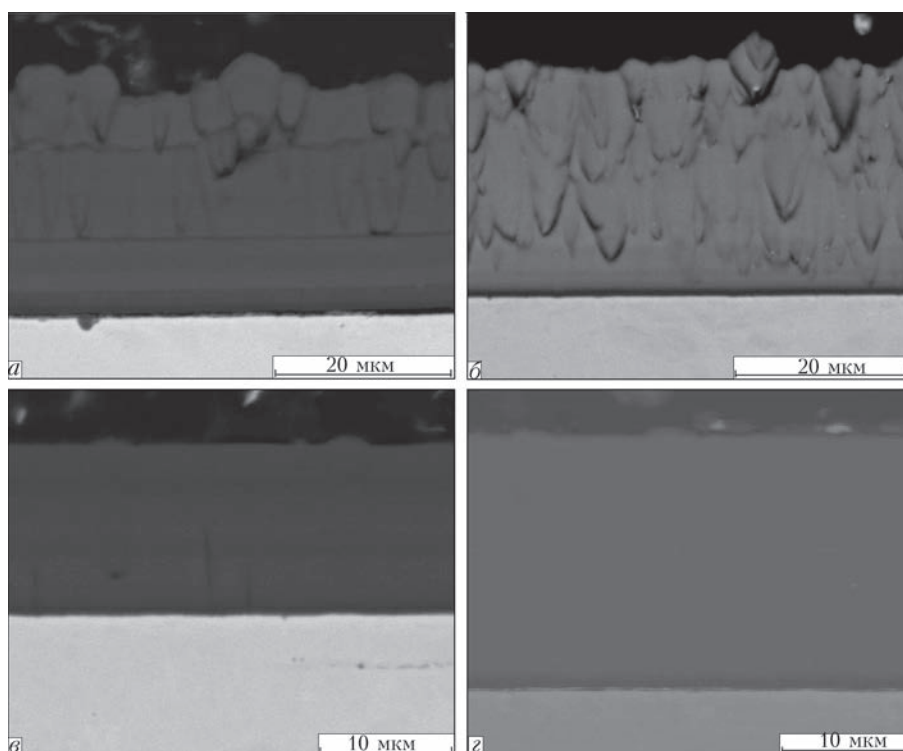


Рис. 9. Микроструктура покрытий различного химического состава на циркониевых подложках: *a* —  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$ ; *б* — 70 %  $\text{TiC}$  + 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; *в* — 70 %  $\text{AlB}_{12}$  + 30 %  $\text{SiC}$ ; *г* — 60 %  $\text{SiC}$  + 40 % (70 %  $\text{TiC}$  + 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

при введении в керамику 10...40 мас. %  $\text{TiC}$  [35] и примесей алюминия, бора и углерода [36]. Отсюда можно было предположить, что введение таких примесей в паровой поток будет служить модифицирующим фактором при формировании структуры покрытия  $\text{SiC}$ .

Для отработки способа осаждения керамических покрытий различного химического состава проводили электронно-лучевое испарение соответствующих мишеней с последующим осаждением парового потока на плоских неподвижных подложках из циркониевого сплава ЭИ-110 при температуре подложки 450...500 °С. Таким образом были получены два типа покрытий на основе  $\text{SiC}$  с добавками  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  и  $\text{TiC}$  + 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Микроструктура покрытий различного химического состава на циркониевых подложках показана на рис. 9.

Структура покрытий, осажденных в одинаковых условиях, в значительной мере определяется их химическим составом. Так, формирование конденсата на основе комплексного карбида  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  сопровождается появлением большого количества конусообразных кристаллитов (рис. 9, *a*). Можно предположить, что причиной такого структурообразования является формирование на поверхности конденсации частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет алюминия, освобожденного при частичной диссоциации  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  и остаточного кислорода. Конденсация парового потока при испарении мишени 70 %  $\text{TiC}$  + 30 %

$\text{Al}_2\text{O}_3$  также сопровождается образованием в покрытии большого количества столбчатых кристаллитов (рис. 9, *б*), несмотря на незначительную объемную долю алюминия в паре при диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Было очевидно, что при введении примеси в паровой поток  $\text{SiC}$  нужно учитывать ее термическую стабильность и характер испарения, а также наличие в паровой фазе компонентов с высоким сродством к кислороду. Так, при испарении мишени 70 %  $\text{AlB}_{12}$  + 30 %  $\text{SiC}$  в покрытии присутствуют конусообразные кристаллиты, но в меньшем количестве (рис. 9, *в*), очевидно, благодаря большей термодинамической стабильности и склонности к сублимации  $\text{AlB}_{12}$ . Кроме того, на дефектную структуру покрытия можно влиять путем варьирования химического состава мишеней. Например, структуре покрытия, полученного при испарении мишени 60 %  $\text{SiC}$  + 40 % (70 %  $\text{TiC}$  + 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 9, *г*), плотность конусообразных кристаллитов была меньше, чем при испарении мишени 70 %  $\text{AlB}_{12}$  + 30 %  $\text{SiC}$ , а микротвердость покрытия достигала 17 ГПа, что свидетельствует о его значительной плотности.

*Влияние ионной обработки на структуру покрытия.* Для обработки ионами аргона поверхности конденсации использовали технологическую схему, описанную выше (см. рис. 1). Ионную обработку проводили непрерывно в течение всего процесса осаждения (первый способ) или циклически (второй способ). Микроструктура покры-



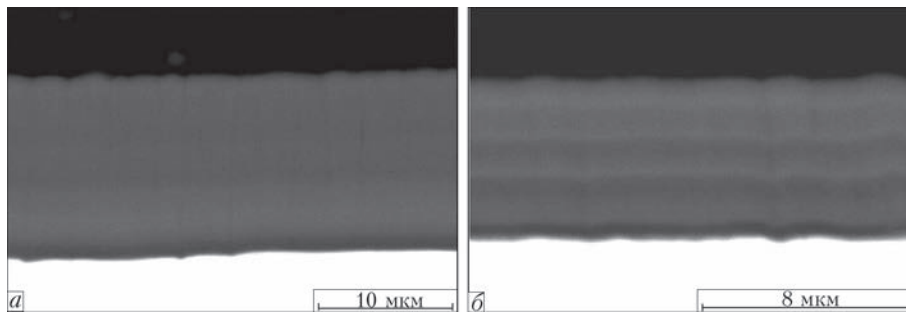


Рис. 10. Микроструктура покрытия 60 % SiC + 40 % (70 % TiC + 30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), осажденного при непрерывной (а) и циклической (б) обработке ионами аргона поверхности конденсации

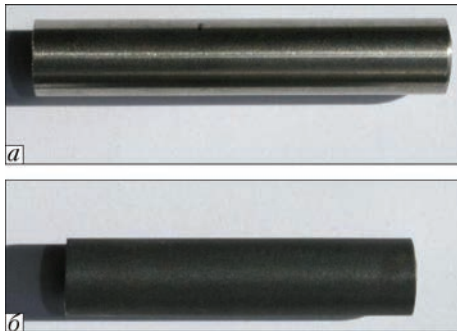


Рис. 11. Циркониевые оболочки ТВЭЛов без покрытия (а) и с покрытием на основе SiC (б)

тия, осажденного этими двумя способами, показана на рис. 10.

Видно, что непрерывная ионная обработка влияет на формирование структуры покрытия — наблюдается некоторое уменьшение дефектности, связанной с наличием границ кристаллитов, но границы между столбчатыми кристаллитами прорастают вдоль всей толщины покрытия. Более перспективной оказалась циклическая обработка, под воздействием которой границы кристаллитов прерываются.

*Устойчивость покрытий, осажденных на оболочки ТВЭЛов, при нагреве в парах воды.* Для оценки устойчивости циркониевых оболочек при нагреве в атмосфере пара на их поверхность электронно-лучевым методом осаждали покрытия на основе SiC в условиях, обеспечивающих их бездефектную структуру и термическую стойкость. Внешний вид оболочек ТВЭЛов без покрытия и с покрытием представлен на рис. 11.

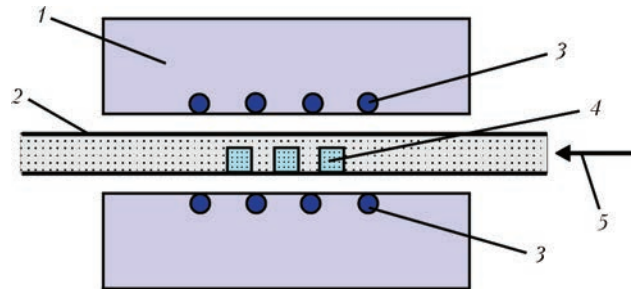


Рис. 12. Схема установки для испытаний на устойчивость оболочек ТВЭЛов при нагреве в атмосфере пара: 1 — печь сопротивления; 2 — керамическая труба; 3 — нагреватель из SiC; 4 — исследуемые образцы; 5 — подача водяного пара

Испытания на устойчивость циркониевых оболочек к нагреву в атмосфере пара проводили в установке, схема которой приведена на рис. 12. Оболочка при нагреве постоянно находилась в паровом потоке, что обеспечивало имитацию условий, которые могут возникать при аварийных режимах работы реактора (например, при отключении системы циркуляции охлаждающей воды в активной зоне, т. е. при постоянном контакте поверхности оболочки с паром). Испытания проводили при непрерывном нагреве оболочек до 1200 °С, выдержке при этой температуре в течение 30 мин и постепенном охлаждении до комнатной температуры вместе с печью.

Судя по внешнему виду оболочек с покрытиями на основе SiC в исходном состоянии и после испытаний (рис. 13), можно заключить, что в процессе испытания покрытие остается на поверхности оболочки, хотя на отдельных его участках наблюдается образование кольцевых трещин. При

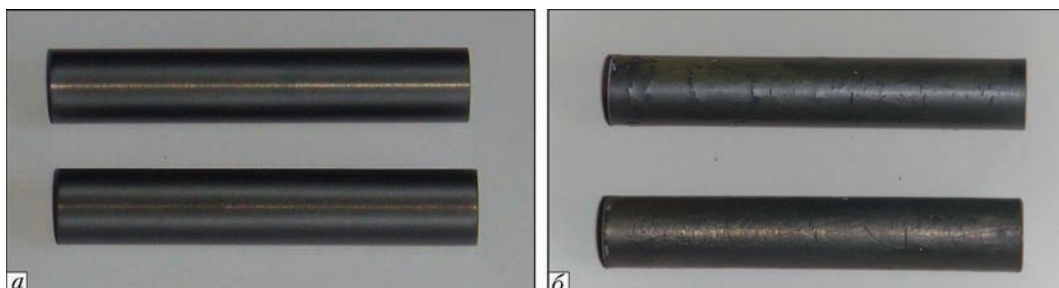


Рис. 13. Внешний вид циркониевых оболочек с покрытиями на основе SiC в исходном состоянии (а) и после испытаний (б)

этом участки покрытия между трещинами не отделяются от поверхности циркониевой оболочки. Это значит, что трещины могли зародиться как вследствие действия продольных напряжений, обусловленных анизотропией коэффициента термического расширения циркония, так и изменения его текстуры при нагреве. Однако такое трещинообразование не сопровождается отделением покрытия от поверхности сплава в течение всего испытания, следовательно, это будет способствовать подавлению экзотермической реакции между цирконием и паром.

## Выводы

1. Результаты проведенных исследований показали, что путем оптимизации структуры мишени, ее плотности и режимов электронно-лучевого испарения возможно достичь высоких скоростей осаждения покрытий на основе карбида кремния и, тем самым, расширить возможности применения этого метода для получения длинномерных оболочек ТВЭЛов с такими покрытиями.

2. На структуру покрытий на основе SiC, осажденных на циркониевые подложки при температуре ниже 600 °С, существенное влияние оказывают примеси. Показано, что оптимизация химического состава примесей обеспечивает формирование покрытий с малой плотностью дефектов при низких (не выше 600 °С) температурах осаждения.

3. Установлено, что предварительная обработка поверхности циркониевого сплава ионами аргона значительно повышает уровень адгезии покрытий на основе SiC, а сочетание процесса электронно-лучевого осаждения и ионной обработки поверхности конденсации в процессе осаждения способствует уменьшению плотности дефектов роста.

4. Показано, что покрытия на основе SiC на поверхности оболочек ТВЭЛов сохраняют свою целостность при нагреве в атмосфере водяного пара и способны к противодействию парациркониевой реакции.

*Работа выполнена в рамках проекта № 4-14 программы «Ресурс». Авторы выражают благодарность чл.-кор. НАН Украины В. Н. Воеводу и д.ф.-м.н. В. А. Белоусу за полезное обсуждение результатов работы.*

1. *Preventing hydrogen explosions in severe nuclear accidents: Unresolved safety issues involving hydrogen generation and mitigation: NRDC Report 2014.*
2. *Advanced LWR fuels research in the United States.* — Shannon Bragg-Sitton: Idaho National Laboratory, 2013.
3. *Westinghouse Accident Tolerant Fuel Program.* — Westinghouse Electric Company LLC, 2013.

4. *Singh K. Wear studies of (Ti–Al)N coatings deposited by reactive magnetron sputtering / K. Singh, P. K. Limaye, N. L. Soni [et al.] // Wear. — 2005. — 8. — P. 1813–1824.*
5. *Korablov S. Hydrothermal corrosion of TiAlN and CrN PVD films on stainless steel / S. Korablov, M. A. M. Ibrahim, M. Yoshimura // Corrosion Science. — 2005. — 47. — P. 1839–1854.*
6. *Budi Esmar. Electrodeposition of Ni–TiAlN nanocomposite coating for wear and corrosion protection: A Review / Esmar Budi, Hadi Nasbey, Agus Setyo Budi // Seminar Nasional Fisika Proc. — Jakarta: Universitas Negeri, 2013.*
7. *Fauzia Khatkhatay. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water / Fauzia Khatkhatay, Liang Jiao, Jie Jian [et al.] // Journal of Nuclear Materials. — 2014. — 451. — P. 346–351.*
8. *Liu Y. Evaluation of the interfacial shear strength and residual stress of TiAlN coating on ZIRLO™ fuel cladding using a modified shear-lag model approach / Y. Liu, I. Bhamji, P. J. Withers [et al.] // Ibid. — 2015. — 466. — P. 718–727.*
9. *Kuprin A. S. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air / A. S. Kuprin, V. A. Belous, V. N. Voyevodin [et al.] // Ibid. — 2015. — 456. — P. 400–406.*
10. *Куприн А. С. Вакуумно-дуговые хромовые покрытия для защиты сплава Zr–1Nb от высокотемпературного окисления на воздухе / А. С. Куприн, В. А. Белоус // ВАИТ. — 2015. — Т. 96, № 2. — С. 111–118.*
11. *Куприн А. С. Высокотемпературное окисление на воздухе оболочек из циркониевых сплавов Э-110 и Zr–1Nb с покрытиями / А. С. Куприн, В. А. Белоус, В. В. Брыз [и др.] // ВАИТ. — 2014. — Т. 89, № 1. — С. 126–132.*
12. *Kopanetz I. E. The effect of Cr, Cr–N and Cr–O<sub>x</sub> coatings on deuterium retention and penetration in zirconium alloy Zr–1Nb / I. E. Kopanetz, G. D. Tolstolutskaia, A. V. Nikitin [et al.] // PAST. — 2015. — V. 99, No. 5. — P. 81.*
13. *Белоус В. А. Модификация поверхности сплава Э-110 осаждением многослойных Zr/ZrN покрытий ионным облучением / В. А. Белоус, С. А. Леонов, Г. И. Носов [и др.] // ФИП. — 2009. — Т. 7, № 1–2. — С. 76–81.*
14. *Jeong-Yong Park. High temperature steam oxidation of Al<sub>3</sub>Ti-based alloys for the oxidation-resistant surface layer on Zr fuel claddings / Jeong-Yong Park, Il-Hyun Kim, Yang-Il Jung [et al.] // Journal of Nuclear Materials. — 2013. — 437. — P. 75–80.*
15. *Ting Cheng. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure / Ting Cheng, J. R. Keiser, M. P. Brady [et al.] // Ibid. — 2012. — 427. — P. 396–400.*
16. *Riviere J.-P. Corrosion protection of an AISI 321 stainless steel by SiC coatings / J.-P. Riviere, J. Delafond, P. Misaelides // Surface and Coatings Technology. — 1998. — 100–101. — P. 243–246.*
17. *Katoh Y. Current status and critical issues for development of SiC composites for fusion applications / Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager Jr. [et al.] // Journal of Nuclear Materials. — 2007. — 367–370. — P. 659–671.*
18. *Katoh Y. Radiation-tolerant joining technologies for silicon carbide ceramics and composites / Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager Jr. [et al.] // Ibid. — 2014. — 448. — P. 497–511.*
19. *Liao F. High-rate chemical vapor deposition of nanocrystalline silicon carbide films by radio frequency thermal plasma / F. Liao, S. Park, J. M. Larson [et al.] // Materials Letters. — 2003. — V. 57, No. 13–14. — P. 1982–1986.*
20. *Shikama T. Erosion behaviour of physically vapour-deposited and chemically vapour-deposited SiC films coated*

- on molybdenum during oxygenated argon beam thinning / T. Shikama, M. Kitajima, M. Fukutomi [et al.] // *Thin Solid Films*. — 1984. — V. 117, No. 3. — P. 191–199.
21. Tang H. Surface morphology of  $\alpha$ -SiC coatings deposited by RF magnetron sputtering / Huidong Tang, Shouhong Tan, Zhengren Huang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. — 2005. — V. 197, No. 2–3. — P. 161–167.
  22. Wang M. Bias effects on structure of sputtered SiC films / M. Wang, A. P. Huang, B. Wang [et al.] // *Materials Science and Engineering B*. — 2001. — V. 85, No. 1. — P. 25–27.
  23. Jin C. G. Room-temperature growth of SiC thin films by dual-ion-beam sputtering deposition / C. G. Jin, X. M. Wu, L. J. Zhuge // *Research Letters in Physical Chemistry*. — 2008. — 2008. — P. 1–5.
  24. Wang X. H. Ultrafast thermal plasma physical vapor deposition of thick SiC films / X. H. Wang, K. Eguchi, C. Iwamoto [et al.] // *Science and Technology of Advanced Materials*. — 2003. — V. 4, No. 2. — P. 159–165.
  25. Jin C. G. Room temperature deposition of amorphous SiC thin films using low energy ion bombardment / C. G. Jin, T. Yu, Y. Zhao [et al.] // *Physica E*. — 2011. — V. 43, No. 10. — P. 1863–1866.
  26. ElGazzar H. Preparation and characterizations of amorphous nanostructured SiC thin films by low energy pulsed laser deposition / H. ElGazzar, E. Abdel-Rahman, H. G. Salem [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2010. — V. 256, No. 7. — P. 2056–2060.
  27. Paton B. E. Composite materials deposited from the vapour phase in vacuum / B. E. Paton, B. A. Movchan // *Welding and Surfacing Review*. — 1991. — No. 2. — P. 43–64.
  28. Movchan B. A. Inorganic materials and coatings produced by EBPVD / B. A. Movchan // *Surface Engineering*. — 2006. — V. 22, No. 1. — P. 35–46.
  29. Yi J. Characterization of a stoichiometric SiC film deposited on a thermally oxidized Si substrate / J. Yi, X.D. He, Y. Sun // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2008. — 451. — P. 11–13.
  30. Costa A. K. Characterization of ultra-hard silicon carbide coatings deposited by RF magnetron sputtering / A. K. Costa, S. S. Camargo Jr., C. A. Achete [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2000. — 377–378. — P. 243–248.
  31. Knotek O. Amorphous SiC PVD coatings / O. Knotek, F. Lffler, L. Wolkers // *Diamond and Related Materials*. — 1993. — V. 2, No. 2–4. — P. 528–530.
  32. Simao R. A. Magnetron sputtering SiC films investigated by AFM / R. A. Simao, A. K. Costa, C. A. Achete [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2000. — 377–378. — P. 490–494.
  33. Lee Jin-Seok. Effect of  $Al_4SiC_4$  additive on the densification of  $\beta$ -silicon carbide under vacuum / Jin-Seok Lee, Young-Soo Ahn, T. Nishimura [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2012. — V. 32, No. 3. — P. 619–625.
  34. Li Wen-Jun. Preparation of  $TiB_2$ -SiC eutectic composite by an arc-melted method and its characterization / Wen-Jun Li, Rong Tu, T. Goto // *Materials Transactions*. — 2005. — V. 46, No. 11. — P. 2504–2508.
  35. Cho Kyeong Sik. Microstructure and mechanical properties of spark-plasma-sintered SiC-TiC composites / Kyeong Sik Cho, Kwang Soon Lee // *Key Engineering Materials*. — 2005. — 287. — P. 335–339.
  36. Cho Kyeong Sik. Effects of Al, B and C additives on microstructure and mechanical properties of spark-plasma-sintered SiC ceramics / Kyeong Sik Cho, Kwang Soon Lee // *Ibid.* — 2005. — 287. — P. 329–334.

Owing to its physical-chemical properties the silicon carbide (SiC) is considered as the most challenging material in nuclear materials science for manufacture of fuel-element shells, protective coatings and other elements of nuclear reactor structures. The main factor, limiting a practical application of SiC, is the absence of effective technologies of manufacture of parts and deposition of coatings on the base of this compound. Taking into account that in the nearest future the increase in service life of fuel elements will become urgent in stationary and emergency modes, the possibilities of producing coatings on SiC base on zirconium shells of fuel elements by the method of electron beam deposition are described in the work. Coatings on SiC base, on the one side, should not have significant effect on thermal modes of the fuel element operation and, on the other hand, should provide the protection of zirconium shells from the vapor-zirconium reaction during their heating in water vapors. The application of the electron beam deposition of coatings on SiC base will find the wide spreading, if this method provides the high rate of coating deposition at a high level of adhesion, and the coating structure allows protecting the zirconium shell from corrosion in the overheated water and at contact with its vapors at high temperature. In the work the rate of deposition reached up to 5  $\mu\text{m}/\text{min}$  by optimizing the structure of ceramic targets on SiC base and conditions of their electron beam evaporation in vacuum. It is shown that combination of the electron beam evaporation process with substrate treatment with ions of argon provides a high level of adhesion at temperatures of deposition below 600 °C, and also decrease in degree of coating defectiveness. The heating of zirconium shells with coatings on SiC base up to 1200 °C in atmosphere of vapor confirmed the possibility of their resistance to oxidation. Ref. 36, Table 1, Figures 13.

**Key words:** coatings; silicon carbide; electron beam deposition; corrosion resistance; vapor-zirconium reaction

Поступила 10.02.16