

УДК 548.526

ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ ОТ ОКИСЛЕНИЯ

© 2023 г. И. Б. Гнесин^а, *, Д. В. Прохоров^а, Н. И. Гнесина^а, А. Н. Некрасов^б, Б. А. Гнесин^а,
В. И. Внуков^а, М. И. Карпов^а, И. С. Желтякова^а, Т. С. Строганова^а

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

^бИнститут экспериментальной минералогии РАН,
Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: ibgnesin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 24.02.2023 г.

После доработки 30.04.2023 г.

Принята к публикации 30.04.2023 г.

Работа посвящена экспериментальному исследованию возможностей нанесения на сплав на основе циркония (Э110) защитного силицидного покрытия методом атмосферного плазменного напыления. Покрытия на основе двойной эвтектики $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$ наносили на поверхность листов сплава Э110. Исследованы особенности структуры и фазового состава покрытий после нанесения, их эволюция в результате изотермических отжигов при температуре 1300°C. Установлено, что при быстром охлаждении частиц силицидов в процессе нанесения покрытия формируются неравновесные фазы. В результате отжига фазовый состав изменяется на соответствующий диаграмме состояния. Исследована кинетика диффузионного взаимодействия покрытия и материала-основы. Впервые продемонстрирована возможность успешной защиты сплава циркония от окисления при 1100°C на воздухе с помощью всестороннего нанесения покрытия из силицидов молибдена. Минимальный радиус кривизны поверхности защищаемых образцов составил около 1 мм.

Ключевые слова: защитные покрытия, силициды молибдена, защита от окисления, термогравиметрия, цирконий, пароциркониевая реакция, толерантное топливо, фазовый состав, микроструктура, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023100059, EDN: VZYAMM

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе циркония широко применяются в ядерной технике для изготовления деталей тепловыделяющих сборок, в том числе оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) [1]. Легирование оловом, ниобием позволяет добиться высоких эксплуатационных свойств этих сплавов, включая коррозионную стойкость при рабочих температурах и высокие прочностные свойства. Основным недостатком сплавов на основе циркония при применении в активной зоне ядерных энергетических установок является их низкая коррозионная стойкость при взаимодействии с водяным паром. Подобные условия могут возникать в установке в случае аварий, связанных с потерей целостности активной зоны либо трубопроводов первого контура охлаждения. Пароциркониевая реакция, возникающая в этих условиях, приводит к выделению взрывоопасного газообразного водорода и вызывает значительное дополнительное тепловыделение, что может приводить к катастрофическим последствиям [2, 3].

Способы предотвращения подобных сценариев разрабатывают в том числе в рамках концепции устойчивого к авариям топлива (accident tolerant fuel – ATF) [4]. Одним из направлений работы в рамках этой концепции является разработка жаростойких покрытий оболочек твэла. Работы в этом направлении связаны с разработкой покрытий из FeCrAl [5–7], МАХ-фаз [8–10], силицидов циркония [11]. Наиболее активно исследуют покрытия из хрома [12–17]. Число работ по исследованию ATF-покрытий из хрома неизменно растет в последние годы. Их основные достоинства – относительная простота нанесения, хорошая устойчивость при штатных режимах работы ядерных энергетических установок, а также повышение уровня сопротивления оболочек твэла высокотемпературной коррозии. Основным недостатком таких покрытий является относительно низкая диффузионная устойчивость при температурах выше 1000–1100°C [18, 19], приводящая к резкому падению защитных свойств из-за растворения покрытия в материале-основе. В связи с этим, несмотря на существенный прогресс в раз-

работке АТФ-покрытий из хрома, вопрос поиска других материалов-кандидатов для защиты сплавов циркония остается актуальным.

Полученные авторами [20, 21] данные о жаростойкости силицидов молибдена в условиях окисления в паровоздушной смеси говорят о перспективности этих соединений в качестве материалов для защиты оболочек твэла от парациркониевой реакции. Ранее [22, 23] были получены данные о высокой диффузионной устойчивости силицидов молибдена в контакте со сплавом Э110 на основе циркония ($Zr + 1 \text{ мас. \% Nb}$). Однако вопросы непосредственного формирования силицидных покрытий на сплавах циркония остаются на сегодняшний день слабо проработанными. Известны различные способы формирования покрытий из силицидов молибдена: лазерное наплавление [24, 25], магнетронное напыление [26], плазменное напыление [27–29], шликерные покрытия [30], химико-термическая обработка [31]. Из всех перечисленных методов широко распространена химико-термическая обработка. Однако для нанесения покрытий на оболочки твэла этот метод не является оптимальным, так как сопряжен с длительными выдержками и значительной степенью диффузионного взаимодействия покрытия и материала-основы, что в данном случае практически неприемлемо. Шликерное нанесение силицидных покрытий, требующее оплавления покрытия, также неприменимо для сплавов циркония из-за превышения температуры плавления силицидов молибдена над температурой плавления сплавов циркония. Магнетронное нанесение силицидных покрытий возможно, однако это весьма сложный процесс, приводящий к формированию столбчатой структуры, не всегда оптимальной для защитных свойств покрытия. Отдельной проблемой является получение пригодной для распыления плотной мишени из силицидов. Один из перспективных способов нанесения силицидных покрытий, позволяющих оказывать минимальное воздействие на подложку в процессе нанесения, а также получать покрытия различной толщины из столь тугоплавких фаз как силициды молибдена, — это плазменное напыление. В литературе практически не встречаются данные о формировании этим методом покрытий из силицидов молибдена на сплавах циркония. При учете высокой жаростойкости силицидов в паровоздушной среде, а также их высокой диффузионной устойчивости в контакте со сплавами циркония получение экспериментальных данных о возможности нанесения покрытий из силицидов молибдена на сплавы циркония представляет значительный интерес. Получению этих данных и посвящена настоящая работа.

МЕТОДИКА

Образцы покрытий для исследований были получены путем нанесения порошков силицидов

на поверхность листа из сплава Э110 на основе циркония ($Zr + 1 \text{ мас. \% Nb}$). В качестве напыляемого материала в работе использовали сплав системы $Mo-Si$ со средним содержанием кремния 55 ат. %, что соответствует области существования двойной эвтектики $Mo_5Si_3 + MoSi_2$. Порошок силицидов был синтезирован в ИФТТ РАН из порошков молибдена (марка ПМ99.95 производства АО “ПОЛЕМА”) и кремния (марка 99.8 с чистотой 99.8 мас. % производства ООО “Платина”). Тщательно перемешанные порошки исходных компонентов подвергали высокотемпературному отжигу в атмосфере аргона, затем синтезированные силициды размалывали и просеивали с помощью сит с просветом ячеей 80, 63 и 32 мкм. Для нанесения брали порошок с размером основной фракции в интервале 32–63 мкм.

В качестве подложки для покрытий использовали лист сплава Э110 толщиной 2 мм, изготовленный АО “Чепецкий механический завод”, химический состав материала соответствовал ТУ 95 166-98. Образцы для нанесения покрытий в виде прямоугольных параллелепипедов вырезали из листа с помощью электроэрозионной резки, размеры образцов составляли $(10-15) \times 25 \times 2$ мм. Края образцов подвергали абразивной обработке для скругления острых граней, радиус закруглений составлял ~ 1 мм.

Покрытия наносили с помощью установки УМПН-50 производства ООО “Плазмацентр” (г. Санкт-Петербург). Мощность установки 2 кВт, ток дуги при нанесении составлял 35–45 А, в качестве транспортного и плазмообразующего газа использовали аргон высокой чистоты. Покрытия наносили на открытом воздухе, расстояние от плавмотрона до подложки составляло 40–50 мм. Основная масса экспериментов по подбору режима нанесения, а также исследованию структурно-фазового состояния покрытий была проведена на модельных покрытиях, нанесенных на подложку с одной стороны. На основании полученных при исследовании этих образцов данных были выбраны оптимальные режимы нанесения, которые затем применяли для получения всесторонне защищенных образцов, используемых в экспериментах по определению жаростойкости.

Для изучения структуры наносимых покрытий образцы после нанесения разрезали перпендикулярно плоскости покрытия и исследовали. Резку образцов осуществляли с помощью электроэрозионного станка. Шлифовку и полировку образцов проводили путем горячей запрессовки в эпоксидную смолу и абразивной обработки с последовательным уменьшением размера абразивных частиц. В качестве абразивов использовали бумагу SiC с зернистостью от P120 до P2500, а также алмазные порошки от ACM 10/7 до ACM 1/0.

Микроструктура полученных образцов была исследована с помощью растрового электронного микроскопа Tescan VEGA II XMU. Химический состав изучали методом рентгеноспектрального

микроанализа с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li) детектором INCA X-sight.

Для исследования кинетики взаимодействия покрытия и подложки образцы подвергали отжигам в вакууме различной длительности при температуре 1300°C. Отжиги проводили в печи сопротивления с вольфрамовыми нагревателями и молибденовыми деталями тепловой зоны в вакууме при остаточном давлении менее 5×10^{-5} торр. Длительность отжигов составляла 3, 6 и 9 ч. Время выхода печи на температурный режим около 12–15 мин, его не учитывали в общем времени выдерживания. Кинетику диффузионного взаимодействия анализировали аналогично [22, 23].

Испытания на жаростойкость полученных покрытий проводили путем отжига на воздухе всесторонне защищенных покрытием образцов при 1100°C в течение 1 ч. Образцы помещали в кварцевую трубку, которую устанавливали в рабочую зону трубчатой печи сопротивления СУОЛ 0,3.2-12. Затем печь включали и в течение 15 мин выводили на температурный режим испытаний 1100°C. Температуру образцов контролировали с помощью термопары хромель-алюмель, расположенной в пространстве печи в непосредственной близости от образцов (расстояние от термопары до образцов около 5 мм). Через 1 ч после выхода на рабочий режим печь отключали. Образцы охлаждали в печи до температуры 950°C (около 10 мин), а затем извлекали из печи для окончательного остывания на открытом воздухе. Массу образцов до и после испытаний контролировали с помощью весов ВЛТЭ-2100 с дискретностью 0.01 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура покрытий

Изображение микроструктуры покрытия после нанесения представлено на рис. 1. Следует отметить, что подобная структура наблюдалась во всех исследованных сразу после нанесения покрытиях, независимо от режима нанесения. Полученные данные позволяют сделать ряд важных наблюдений. Морфология силицидных зерен во всех исследованных случаях свидетельствовала о деформации силицидных частиц в процессе нанесения покрытия. В структуре покрытия встречаются относительно равноосные зерна, но их объемная доля невелика. Подавляющая часть зерен вытянута вдоль плоскости нанесения, что говорит об успешном разогреве силицидных частиц в плазменной струе, достаточном для проявления ими пластичности и, таким образом, достаточном для успешного формирования покрытия. Таким образом, экспериментально продемонстрировано, что используемая установка плазменного напыления, несмотря на сравнительно невысокую мощность, вполне успешно может быть использована для нанесения покрытия из столь тугоплавких фаз, как силициды молибдена.

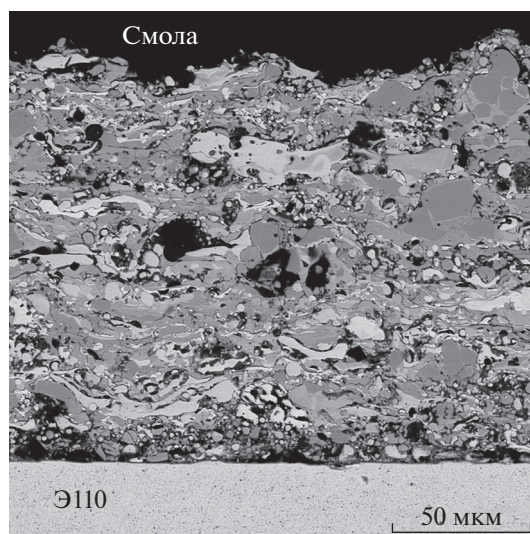


Рис. 1. Поперечное сечение покрытия сплава Э110, режим детектирования отраженных электронов.

Обращает на себя внимание и фазовый состав исследованных покрытий. Контраст, полученный в режиме детектирования отраженных электронов, позволяет обнаружить как минимум три различные силицидные фазы. На рис. 2 представлено изображение микроструктуры другого участка исследуемого покрытия, а также отмечены точки, в которых проводился локальный анализ химического состава фаз. Результаты этого анализа представлены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что покрытие образовано не только фазами Mo_5Si_3 и MoSi_2 , составляющими исходный напыляемый порошок силицидов. В составе получаемых покрытий во всех исследованных образцах помимо Mo_5Si_3 и MoSi_2 в заметном количестве присутствует и фаза, среднее содержание кремния в которой составляет около 53 ат. %. Помимо основных фаз в получаемых покрытиях в малых количествах была обнаружена фаза Mo_3Si , а также признаки фазы SiO_2 . Присутствие низшего силицида и диоксида кремния связано с воздействием плазменного потока на частицы наносимого порошка в процессе напыления и согласуется с работами других авторов [28, 29]. При разогреве частиц силицидов идут процессы окисления силицидов, приводящие, в первую очередь, к потере кремния в результате образования летучего монооксида кремния и к образованию диоксида кремния, частично или полностью сохраняющегося в структуре покрытия. Таким образом, присутствие в структуре низших силицидов и диоксида кремния и общее снижение среднего содержания кремния, в том числе приводящее к смешению долей фаз Mo_5Si_3 и MoSi_2 , вполне ожидаемо при использовании атмосферного плазменного напыления порошков силицидов молибдена.

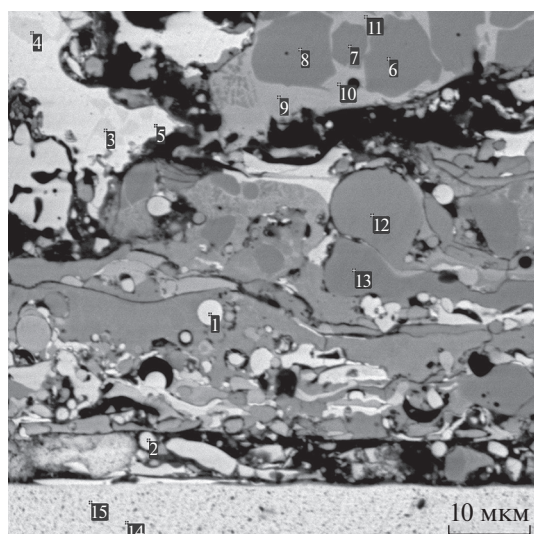


Рис. 2. Расположение точек локального анализа химического состава. Поперечное сечение покрытия, режим детектирования отраженных электронов.

Что касается фазы со средним содержанием кремния на уровне 53 ат. %, наиболее вероятной причиной ее присутствия в покрытии на данный момент может быть высокая скорость охлаждения расплава силицидов при формировании покрытия. Важной особенностью является химический состав неравновесной фазы, соответствующий среднему составу нанесенного покрытия и лишь немного отличающийся от состава исходного порошка силицидов (53 ат. % кремния в обсуждаемой фазе вместо 55 ат. % кремния в сред-

нем составе исходного порошка). Это может быть свидетельством того, что данная фаза является результатом аморфизации силицидного расплава при его резком охлаждении после нанесения на подложку. Для определения кристаллической структуры и реального механизма формирования этой фазы необходимы дополнительные структурные исследования.

Еще одной характерной особенностью наблюдаемой микроструктуры покрытий являются дефекты плотности различной природы. К ним относятся пустоты, образовавшиеся в результате выкрашивания материала в процессе абразивной полировки, а также поры, образованные непосредственно в процессе нанесения покрытия. По очевидным причинам разделить эти две структурные составляющие в приготовленных в рамках работы образцах не представляется возможным. Следует отметить, что при отработке различных режимов нанесения был получен большой массив информации о структуре покрытий. Толщина покрытий варьировалась от 20 до более чем 200 мкм. Доля площади шлифа покрытия, приходящаяся на дефекты в виде пор и/или выкрашивания, варьировалась от 10–15 до 90 об. % (рис. 1–3).

В ряде случаев области выкрашивания сосредотачивались на внешних слоях покрытия, в ряде случаев — на внутренних слоях. Ряд образцов характеризовался равномерным распределением по толщине покрытия большого количества несплошностей. Кроме этого, в ряде случаев в образцах присутствовали трещины между покрытием и материалом-основой части образцов, что ставило принципиальный вопрос об адгезии покрытия. Ни в одном из исследованных покрытий не были обнаружены транскристаллитные тре-

Таблица 1. Соотношение сигналов кремния, циркония и молибдена в различных фазах покрытия (области анализа соответствуют отмеченным на рис. 2)

Номер точки	Концентрация, ат. %			Фаза
	Si	Zr	Mo	
1	22.4	—	77.6	Mo ₃ Si
2	23.3	—	76.7	Mo ₃ Si
3	35.5	—	64.5	Mo ₅ Si ₃
4	35.1	—	64.9	Mo ₅ Si ₃
5	23.7	—	76.3	Mo ₃ Si
6	65.2	—	34.8	MoSi ₂
7	65.3	—	34.7	MoSi ₂
8	65.1	—	34.9	MoSi ₂
9	53.4	—	46.6	Неизвестно
10	53.8	—	46.2	Неизвестно
11	53.6	—	46.4	Неизвестно
12	64.8	—	35.2	MoSi ₂
13	65.4	—	34.6	MoSi ₂
14	—	100	—	Zr
15	—	100	—	Zr

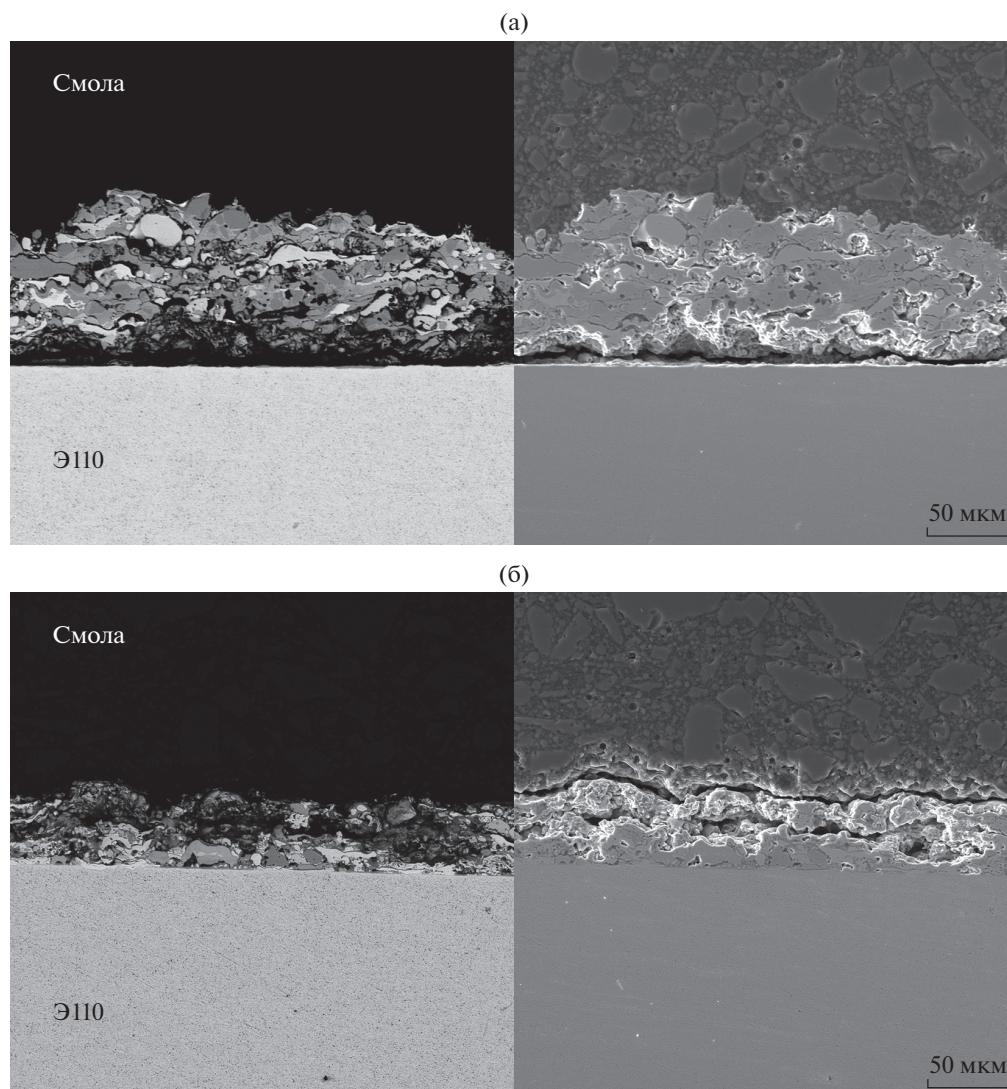


Рис. 3. Изображения двух покрытий сплава Э110 (а, б) с различной степенью выкрашивания, полученные в режиме детектирования отраженных (слева) и вторичных (справа) электронов.

щины. В ряде случаев встречались отдельные трещины, распространенные в пределах отдельных силицидных зерен. Однако ни разу не наблюдались трещины, проходящие через более чем одно зерно или через существенную часть покрытия по его толщине.

Помимо всего вышесказанного к описанию микроструктуры покрытий следует добавить то, что ни в одном случае на границе между покрытием и материалом-основой не были обнаружены силициды циркония как свидетельство заметного диффузионного взаимодействия непосредственно в процессе нанесения.

Влияние отжигов на микроструктуру покрытий

В ранее проведенных исследованиях кинетики диффузионного взаимодействия силицидов мо-

либдена и сплава Э110 было выявлено, что локальные дефекты плотности, выходящие на плоскость контакта, могут приводить к существенному локальному повышению эффективной константы взаимодействия [22, 23, 32]. Как отмечалось выше, при формировании не диффузионных пар, а реальных покрытий количество дефектов плотности, фактически выходящих на фронт диффузионного взаимодействия с материалом основы, может быть весьма существенным. Это обстоятельство делает актуальным вопрос о том, насколько ранее полученные на модельных образцах диффузионных пар данные об устойчивости силицидов молибдена в качестве покрытия на сплаве Э110 соответствуют данным для реальных покрытий. Также актуальным является и вопрос о количестве дефектов плотности в покрытии и его адгезии к материалу-основе. Для ответа на эти во-

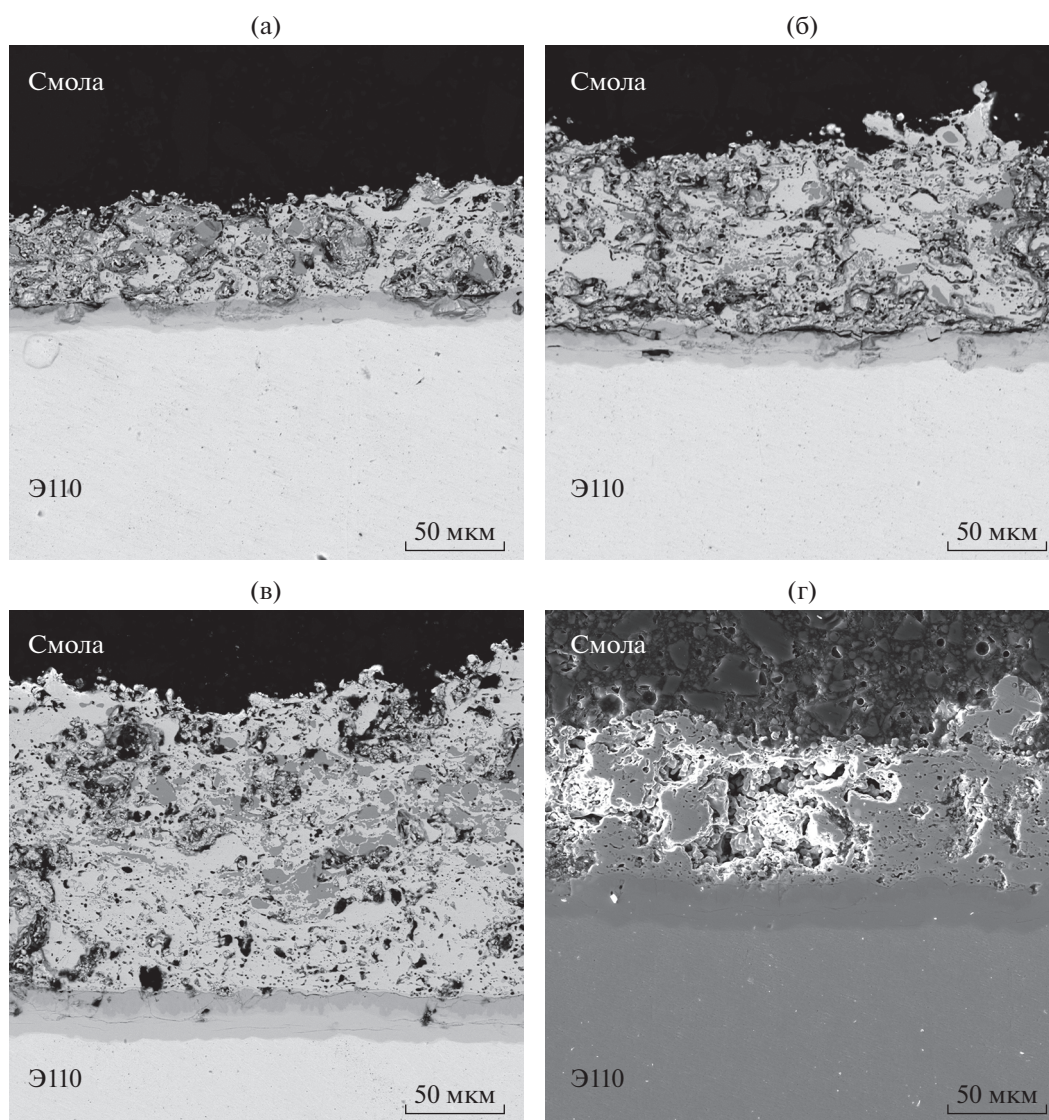


Рис. 4. Микроструктура покрытий сплава Э110 после отжигов в вакууме при 1300°C в течение 3 (а), 6 (б) и 9 ч (в, г). Изображения получены в режиме детектирования отраженных (а–в) и вторичных (г) электронов.

просы были проведены эксперименты по отжигу получаемых покрытий в вакууме при температуре 1300°C в течение 3, 6 и 9 ч. Микроструктура этих образцов представлена на рис. 4.

Главной особенностью микроструктуры образцов после отжига является присутствие слоя диффузионного взаимодействия покрытия и материала-основы, т.е. слоя силицидов циркония. Толщина данного слоя зависит только от длительности отжига. В пределах образца она в высокой степени постоянна. Это важно ввиду того обстоятельства, что в слоях силицидов молибдена образцов имеются значительные дефекты плотности, в том числе трещины вдоль плоскости нанесения, а также поры и области выкрашивания, по размерам достигающие величин, близкой к суммарной толщине покрытия. Если бы эти де-

фекты были характерны для самого покрытия и формировались именно в результате его нанесения, то толщина слоя диффузионного взаимодействия силицидов молибдена и сплава Э110 в этих образцах явно зависела бы от локальной целостности покрытия и колебалась бы в зависимости от конфигурации дефектов плотности покрытия непосредственно над тем или иным участком фронта диффузионного взаимодействия. Однако это не наблюдалось ни в одном случае. Таким образом, можно сделать обоснованный вывод о том, что существенная часть наблюдаемых в приготовленных образцах дефектов плотности покрытия, включая самые обширные из них, обусловлены не пористостью и низкой адгезией покрытия в результате нанесения, а артефактами приготовления образцов.

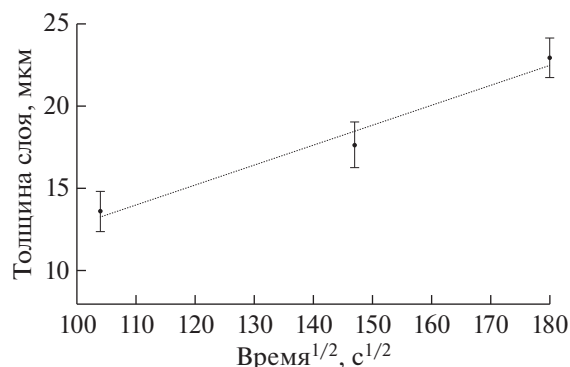


Рис. 5. Зависимость общей толщины слоя диффузионного взаимодействия от квадратного корня из времени отжига.

Зависимость толщины слоя диффузионного взаимодействия получаемых покрытий с материалом-основой от времени отжига приведена на рис. 5. Из приведенных экспериментальных данных следует, что кинетика взаимодействия покрытия и материала-основы достаточно хорошо описывается параболическим законом. Однако еще более важно, что количественно кинетические параметры этого взаимодействия практически совпадают с полученными ранее для соответствующих диффузионных пар [22, 23]. Это говорит о том, что ранее полученные данные об эффективной константе этого взаимодействия и о ее температурной зависимости можно использовать для оценки диффузионной устойчивости реальных покрытий, полученных рассматриваемым в настоящей работе методом.

Помимо данных о диффузионном взаимодействии покрытия и основы этот эксперимент показал, что микроструктура и фазовый состав покрытий в результате отжига приходят в более равновесное состояние уже за 3 ч. Из силицидных фаз в составе покрытия сохраняются лишь две, Mo_5Si_3 и MoSi_2 , зеренная структура покрытия характеризуется большей связностью. Для уточнения полученных данных был проведен дополнительный эксперимент по отжигу покрытия в вакууме в течение 1 ч при температуре 1300°C . Он показал, что и этого времени достаточно для изменения фазового состава покрытия и его перехода в состояние, соответствующее фазовой диаграмме.

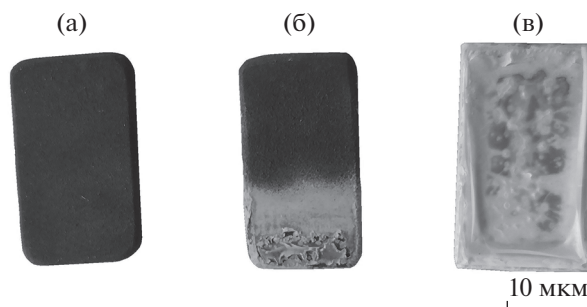


Рис. 6. Внешний вид образцов после испытания на жаростойкость: полностью защищенного покрытием (а); частично защищенного покрытием (б); без покрытия (в).

Результаты испытаний на жаростойкость

При учете имеющихся литературных данных о жаростойкости силицидов молибдена, а также полученных в рамках работы данных о структуре получаемых покрытий, основным вопросом, на который должен был ответить эксперимент по испытаниям на жаростойкость, был в том, возможно ли с помощью технологии плазменного напыления создать не просто модельный образец покрытия, а полноценное, всесторонне нанесенное покрытие, способное защитить сплав Э110 от окисления.

Для испытания на жаростойкость при 1100°C были подготовлены три образца, отличающиеся долей площади, защищенной покрытием: полностью защищенный, частично защищенный и образец без покрытия. Они были помещены в рабочую зону печи, выдержаны в течение 1 ч при 1100°C , а затем охлаждены. Результаты измерения массы этих образцов до испытания и после него представлены в табл. 2. Внешний вид образцов после испытания показан на рис. 6.

Полученные данные говорят об успешной реализации всесторонней защиты образца сплава Э110 от окисления путем нанесения методом плазменного напыления силицидного покрытия на его поверхность. Следует также отметить, что в случае частичной защиты набор массы в процессе испытания оказался значительно ниже, чем для незащищенного покрытием образца. Это говорит о том, что данный вид покрытий даже в случае повреждения обеспечивает определенный уровень защиты материала-основы от окисления. Об этом

Таблица 2. Изменение массы образцов в результате испытания на жаростойкость

Образец	Исходная масса, г	Конечная масса, г	Изменение массы, г	Изменение массы, %	Удельное изменение массы, 10^{-3} г/см ²
Полностью защищенный	4.79	4.80	0.01	0.2	1.1
Частично защищенный	4.31	4.40	0.09	2.1	11.2
Без покрытия	4.55	5.09	0.54	11.9	61.9



Рис. 7. Различные участки частично защищенного образца после испытаний на жаростойкость. Поперечное сечение, режим детектирования отраженных электронов.

свидетельствуют также данные, полученные в результате исследования микроструктуры частично защищенного покрытием образца после испытания. На рис. 7 представлен участок этого образца, на верхней поверхности которого покрытие присутствовало, а на нижней — отсутствовало.

На приведенном изображении видно, что на нижней поверхности образца образовался слой оксида циркония толщиной порядка 100 мкм. На верхней поверхности образца слой оксида циркония практически отсутствует, кроме слоя силицидного покрытия и материала-основы верхняя поверхность практически не содержит иных слоев. Трещина вдоль поверхности раздела силицидов и материала-основы связана с механическим воздействием на данный образец в процессе резки и абразивной полировки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано структурно-фазовое состояние покрытия, полученного путем плазменного напыления сплава системы Mo—Si с 55 ат. % Si на сплав на основе циркония Э110. Структура покрытий свидетельствует о частичном расплавлении

силицидных частиц в процессе нанесения. Образующиеся покрытия помимо фаз Mo_5Si_3 и MoSi_2 содержат неравновесные силицидные фазы. В результате отжига при температуре 1300°C в течение 1 ч в покрытии не остается силицидных фаз, кроме Mo_5Si_3 и MoSi_2 .

Исследованы особенности диффузионного взаимодействия покрытий с материалом-основой при температуре 1300°C . Полученные данные говорят о высокой степени их соответствия оценкам кинетики такого взаимодействия, сделанным ранее на основании исследования модельных образцов диффузионных пар. Экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу гипотезы о том, что пустоты и трещины между покрытием и материалом-основой связаны в первую очередь с механическим воздействием на образец в процессе его приготовления, а не со строением покрытия в состоянии после нанесения.

В рамках работы удалось впервые успешно нанести методом плазменного напыления все-стороннее силицидное покрытие на сплав Э110. Эффективность защиты от окисления данным покрытием материала-основы подтверждена испытаниями на жаростойкость в течение 1 ч при температуре 1100°C .

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00137.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разработка, производство эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. Кн. 1. / Ред. Решетников Ф.Г. М.: Энергоатомиздат, 1995. 320 с.
2. The Fukushima Daiichi Accident. Vienna. IAEA, 2015. 1254 p.
3. Corey G.R. // IAEA Bull. 1979. V. 21. № 5. P. 54.
4. Accident Tolerant Fuel Concepts for Light Water Reactors. Vienna. IAEA-TECDOC-1797, 2016. 384 p.
5. Maier B., Yeom H., Johnson G., Dabney T., Walters J., Romero J., Shah H., Xu P., Sridharan K. // JOM. 2018. V. 70. P. 198. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2643-9>
6. Gigax J.G., Kennas M., Kim H., Maier B.R., Yeom H., Johnson G.O., Sridharan K., Shao L. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 519. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.004>
7. Dabney T., Johnson G., Yeom H., Maier B., Walters J., Sridharan K. // Nucl. Mater. Energy. 2019. V. 21. 100715. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100715>
8. Maier B.R., Garcia-Diaz B.L., Hauch B., Olson L.C., Sindelar R.L., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 466. P. 712. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.028>
9. Yeom H., Hauch B., Cao G., Garcia-Diaz B., Martinez-Rodriguez M., Colon-Mercado H., Olson L., Sridharan K. //

- Thin Solid Films. 2016. V. 615. P. 202.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.07.024>
10. Imtyazuddin M., Mir A.H., Tunes M.A., Vishnyakov V.M. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 526. 151742.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151742>
 11. Kim M., Noh H., Lee G.C., Yeom H., Kim T.K., Kim J.M., Kim T.H., Jo H., Park H.S., Sridharan K., Kim M.H. // Appl. Thermal Engin. 2022. V. 207. P. 118164.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118164>
 12. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S. // J. Alloys Compd. 2022. V. 895. P. 162450.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162450>
 13. Wang W., Zhang G., Wang C., Wang T., Zhang Y., Xin T. // J. Alloys Compd. 2023. V. 946. P. 169385.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169385>
 14. Fazi A., Sattari M., Stiller K., Andrén H.-O., Thuvander M. // J. Nucl. Mater. 2023. V. 576. P. 154268.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154268>
 15. Kane K., Bell S., Capps N., Garrison B., Shapovalov K., Jacobsen G., Deck C., Graening T., Koyanagi T., Massey C. // J. Nucl. Mater. 2023. V. 574. P. 154152.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154152>
 16. Syrtanov M., Kashkarov E., Abdulmenova A., Gusev K., Sidelev D. // Coatings. 2023. V. 13. № 1. P. 191.
<https://doi.org/10.3390/coatings13010191>
 17. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S. // J. Alloys Compd. 2022. V. 895. P. 162450.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162450>
 18. Yang J., Stegmaier U., Tang C., Steinbrück M., Große M., Wang S., Seifert H.J. // J. Nucl. Mater. 2021. V. 547. P. 152806.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152806>
 19. Sidelev D.V., Poltronieri C., Bestetti M., Krinitcyn M.G., Grudin V.A., Kashkarov E.B. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 433. P. 128134.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128134>
 20. Nelson A.T., Sooby E.S., Kim Y.-J., Cheng B., Maloy S.A. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 448. Iss. 1–3. P. 441.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.10.043>
 21. Sooby Wood E., Parker S.S., Nelson A.T., Maloy S.A. // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. P. 1412.
<https://doi.org/10.1111/jace.14120>
 22. Гнесин И.Б., Гнесин Б.А., Некрасов А.Н., Прохоров Д.В., Гнесина Н.И., Карпов М.И., Желтякова И.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 63.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022010058>
 23. Gnesin I.B., Gnesin B.A., Nekrasov A.N., Prokhorov D.V., Gnesina N.I., Karpov M.I., Vershinin N.F., Kuznetsov S.V., Vnukov V.I., Zheltyakova I.S. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. № 1. P. 281.
<https://doi.org/10.1134/S1027451023010445>
 24. Sen Y., Mingrun W., Tao G., Wenjin L. // Key Engin. Mater. 2008. V. 373–374. P. 304.
 25. Minasyan T., Ivanov R., Toyserkani E., Hussainova I. // J. Alloys Compd. 2021. V. 884. P. 161034.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161034>
 26. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V.V., Polčák J., Levashov E.A. // Surf. Coat. Technol. 2022. V. 442. P. 128141.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128141>
 27. Nomura N., Suzuki T., Yoshimi K., Hanada S. // Intermetallics. 2003. V. 11. Iss. 7. P. 735.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00069-4](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00069-4)
 28. Fei X., Niu Y., Ji H., Huang L., Zheng X. // Ceram. Int. 2011. V. 37. Iss. 3. P. 813.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.018>
 29. Sun J., Fu Q.-G., Li T., Zhang G.-P., Yuan R.-M. // J. Alloys Compd. 2019. V. 776. P. 712.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.309>
 30. Gnesin I., Gnesin B., Nekrasov A. // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 803.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.193>
 31. Sakidja R., Park J.S., Hamann J., Perepezko J.H. // Scripta Materialia. 2005. V. 53. Iss. 6. P. 723.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.05.015>
 32. Гнесина Н.И., Гнесин И.Б., Прохоров Д.В., Гнесин Б.А., Карпов М.И., Внуков В.И., Желтякова И.С., Строганова Т.С. // Сб. тр. 12-й Междунар. конф. “Фазовые превращения и прочность кристаллов”. Черноголовка, 24–27 октября 2022. С. 32.

Plasma Spraying of Silicide Coatings to Protect Zirconium Alloys from Oxidation

I. B. Gnesin¹ *, D. V. Prokhorov¹, N. I. Gnesina¹, A. N. Nekrasov², B. A. Gnesin¹, V. I. Vnukov¹, M. I. Karpov¹, I. S. Zheltyakova¹, T. S. Stroganova¹

¹Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

²Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

*e-mail: ibgnesin@issp.ac.ru

The work is devoted to an experimental study of the possibilities of applying a protective silicide coating on an alloy based on zirconium (E110) by atmospheric plasma spraying. Coatings based on the binary eutectic $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{MoSi}_2$ were deposited on the surface of E110 alloy sheet. The features of the structure and phase composition of the coatings after deposition and their evolution as a result of isothermal annealing at a temperature of 1300°C are studied. Upon rapid cooling of silicide particles during coating, nonequilibrium phases are formed. As a result of annealing, the phase composition changes, which corresponds to the phase diagram. The kinetics of diffusion interaction between the coating and the base material has been studied. The possibility of successfully protecting a zirconium alloy from oxidation at 1100°C in air by complex deposition of a coating of molybdenum silicides has been shown for the first time. The minimum radius of curvature of the surface of the protected samples was about 1 mm.

Keywords: protective coatings, molybdenum silicides, protection against oxidation, thermogravimetry, zirconium, vapor-zirconium reaction, tolerant fuel, phase composition, microstructure, scanning electron microscopy.