Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Салман Абдельрахман Мохамед Аббас Али

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Кудияров Виктор Николаевич

Томск – 2026

ПОСВЯЩЕНИЕ



Посвящается светлой памяти
Лидера Андрея Марковича,
доктора физико-математических наук,
профессора,
безвременно ушедшего из жизни
10 июля 2025 года.

Эта диссертация посвящена памяти моего первого научного руководителя, **Лидера Андрея Марковича** — человека, с которого начался мой путь в науку и без которого эта работа никогда бы не увидела свет.

Когда я делал свои первые шаги в исследованиях, Андрей Маркович поверил в меня. Он стал не просто наставником, а проводником в мир физики конденсированного состояния. Его опыт, научная интуиция и преданность делу сформировали меня как исследователя. Он щедро делился знаниями, терпеливо объяснял сложное и всегда находил слова поддержки. Под его руководством были заложены основы этой работы: определены ключевые направления, сформулированы первые гипотезы и начаты эксперименты, которые легли в основу каждой главы.

10 июля 2025 года Андрей Маркович ушёл из жизни безвременно, оставив светлую память и огромное научное наследие. Для меня его уход стал тяжелейшим испытанием, когда казалось, что завершить начатое невозможно. Но я понимал, что не имею права остановиться это было бы предательством по отношению к его труду и вере в меня.

Эта диссертация дань уважения человеку, который вложил в меня частицу своей души. Каждый результат и каждая защищённая идея несут отпечаток его научной школы.

Я бесконечно благодарен ему за мудрость, строгость и доброту, за то, что он научил меня не бояться сложных задач и доводить начатое до конца.

Я сожалею, что он не может разделить со мной радость этой защиты. Но верю, что он видит результат нашего общего дела.

Светлая память моему Учителю. Спасибо за всё

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ …….. 5

ГЛАВА 1. МЕХАНИЗМЫ КОРРОЗИИ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЯДЕРНЫХ СРЕДАХ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ… 15

1.1 Материалы, используемые в ядерных реакторах: циркониевые сплавы и стали……...16

1.2 Механизмы коррозии в условиях ядерных реакторов 17

1.3 Коррозионные процессы в металлах 20

1.4 Типы коррозии 20

1.5 Роль температуры и радиации в коррозии 24

1.6 Техники обработки поверхности для повышения коррозионной стойкости 28

1.7 Материалы и покрытия для применения в ядерных реакторах 39

1.8 Физические методы исследования структуры и электрофизических свойств покрытий 50

1.9 Значимость физических методов в оценке материалов ядерных реакторов 63

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА И КОМПЛЕКСНЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ СЛОЕВ 66

2.1 Выбор материалов и подготовка 66

2.2 Нанесение защитных покрытий 76

2.3 Методы исследования структуры, состава и электрофизических свойств 79

2.4 Подготовка дефектов в образцах и влияние покрытий 92

2.5 Комплексные методы физической диагностики: приборы и схемы измерений (FPP и ТермоЭДС) 97

2.6 Алгоритм измерений и обработки данных комплексного физического исследования (FPP и ТермоЭДС) 104

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ЗОН ИНТЕРФЕЙСА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, НА КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ ДЛЯ БЫСТРЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ (ПОКОЛЕНИЕ IV) 108

3.1 Толщина алюминиевого слоя и эффекты электронного пучка на термоЭДС и структуру 109

3.2. Алгоритм классификации качества покрытия на основе анализа электрофизических свойств 119

3.3 Выводы по ключевым результатам 121

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ ДЛЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ (ПОКОЛЕНИЯ III/III+) 122

4.1 Структурная и функциональная оценка хромового покрытия на циркониевом сплаве Е110 ……123
4.2. Корреляция толщины покрытия с электрофизическими параметрами (FPP + ТермоЭДС) ……127
4.3 Выводы по ключевым результатам 131
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 132
Список литературы 136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Обеспечение безопасной и устойчивой эксплуатации ядерных реакторов является одной из приоритетных задач современной энергетики. В условиях глобального перехода к низкоуглеродным источникам энергии ядерная генерация сохраняет ключевые позиции, однако экстремальные условия работы реакторов высокие температуры (свыше 300°C), интенсивное нейтронное облучение и агрессивные теплоносители (вода под давлением, эвтектика свинца-висмута, жидкий натрий) предъявляют жесткие требования к конструкционным материалам. Коррозия, являющаяся преобладающим механизмом деградации, составляет более 60 % случаев разрушения материалов в ядерных установках, что ежегодно обходится отрасли в миллиарды долларов из-за простоев, ремонтов и замены компонентов.

В ответ на эти вызовы мировое научное сообщество активно разрабатывает стратегии повышения коррозионной стойкости реакторных материалов. Одним из наиболее эффективных подходов является нанесение защитных покрытий (на основе хрома, алюминия, карбида кремния) на поверхности топливных оболочек и конструкционных элементов. Такие покрытия, формируя плотные оксидные слои (Cr_2O_3, Al_2O_3), способны снизить скорость окисления на порядки и предотвратить катастрофические последствия аварий, подобных Фукусиме (2011) и Три-Майл-Айленду (1979). Однако для понимания фундаментальных процессов, происходящих в этих материалах, и прогнозирования их поведения в экстремальных условиях, необходимо установить взаимосвязь между их микроструктурой, элементным составом и их физическими, в частности, электрофизическими свойствами.

Традиционные методы оценки покрытий (металлография, СЭМ, РСА) являются разрушающими или требующими вырезки образцов, что исключает их применение для мониторинга состояния компонентов в процессе эксплуатации. Это создает острый дефицит в физических методах диагностики, способных в реальном времени и без повреждения изделий оценивать целостность и функциональность защитных покрытий непосредственно на реакторных материалах. Особенно остро эта проблема стоит для:

- аварийно-устойчивых топливных оболочек (ATF) реакторов III+ поколения (ВВЭР, PWR) с хромовыми покрытиями на циркониевых сплавах;
- конструкционных сталей для быстрых реакторов IV поколения (БРЕСТ-ОД-300, MYRRHA) с алюминиевыми покрытиями, работающих в среде свинцово-висмутового эвтектика.

Современные методы электрического и термоэлектрического зондирования четырёхзондовый метод (FPP) и измерение термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС) обладают высокой физической чувствительностью к структурно-фазовым изменениям, поскольку удельное электрическое сопротивление и коэффициент Зеебека непосредственно отражают процессы рассеяния носителей заряда на дефектах, границах кристаллитов и межфазных границах, а также изменение электронной структуры при фазовых превращениях. Физическая природа этой чувствительности заключается в том, что любое изменение структурно-фазового состояния и элементного состава материала закономерно модифицирует условия переноса заряда и тепла, что проявляется в измеримых изменениях удельного сопротивления и термоэлектродвижущей силы. Именно это делает данные методы мощным инструментом для фундаментальных исследований взаимосвязи «структура–состав–свойства» в функционально-градиентных материалах.

Однако в научной литературе до настоящего времени отсутствовали систематические исследования, устанавливающие количественные физические связи между измеряемыми электрическими и тепловыми характеристиками (удельное сопротивление, коэффициент Зеебека) и структурно-фазовыми параметрами функционально-градиентных тепловыделяющих элементов (толщина, наличие дефектов, фазовый состав, размер кристаллитов, микронапряжения). Не были установлены физически обоснованные критерии, позволяющие по данным FPP и ТермоЭДС количественно оценивать состояние покрытия и прогнозировать его ресурс в эксплуатационных условиях.

Данное диссертационное исследование направлено на восполнение этого фундаментального пробела. В работе впервые предложена физическая концепция эквивалентности между электрофизическими свойствами материалов и структурно-фазовым состоянием защитных металлических покрытий, установлены количественные пороговые критерии для обнаружения дефектов, разработаны калибровочные зависимости для определения толщины покрытий и создана физическая модель, описывающая взаимосвязь структуры, элементного состава и электрофизических свойств функционально-градиентных тепловыделяющих элементов, применимая как для хромовых покрытий на циркониевых сплавах, так и для алюминиевых покрытий, модифицированных электронным пучком, на конструкционных сталях

Степень разработанности темы

Проблеме повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов ядерных реакторов посвящены работы отечественных исследователей, например, Лидер А.М., Кашкаров Е.Б., Сиделёв Д.В., Солдатов А. И., Терентьева В.Г., Скоробогатых В.И., Колупаева С.Ю., а также

зарубежных учёных J. Bischoff, C. Toffolon-Masclet, K.A. Terrani, T.R. Allen, B.A. Pint и других. В частности, достаточно полно изучены механизмы высокотемпературного окисления циркониевых сплавов в паре и коррозии сталей в жидкометаллических теплоносителях. Значительные успехи достигнуты в разработке аварийно-устойчивых топливных оболочек (ATF), в том числе путем нанесения защитных покрытий на основе хрома методами физического осаждения из паровой фазы (PVD).

Для контроля качества и состояния материалов традиционно применяются хорошо разработанные методы металлографического анализа, рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), а также стандартные электрохимические и гравиметрические методики. Активные исследования в области *in situ* диагностики проводятся с использованием синхротронного излучения (например, группы под руководством Сыртанова М.С., M. Verwerft, E.Y. Kuper).

Однако в современной научной литературе недостаточно внимания уделяется фундаментальным исследованиям, устанавливающим количественные связи между структурно-фазовым состоянием, элементным составом и электрофизическими свойствами (удельным сопротивлением, коэффициентом Зеебека) таких функционально-градиентных систем. Существующие подходы зачастую носят констатирующий характер. В частности, недостаточно изучена корреляция между функциональными электрофизическими и термоэлектрическими свойствами покрытий, измеряемыми физическими методами, и их структурной целостностью, адгезией, толщиной и коррозионной стойкостью. Это не позволяет создавать эффективные предиктивные модели деградации для перехода к системе предиктивного обслуживания. Также требуют углубленного изучения кинетика взаимодиффузии и поведение интерфейсов в перспективных многослойных системах покрытий (таких как Cr/Zr)) и (FeAl) при длительном высокотемпературном воздействии.

По этой причине в научной литературе отсутствуют научно обоснованные физические модели, описывающие эволюцию электрофизических свойств функционально-градиентных тепловыделяющих элементов под воздействием структуры и состава, что обуславливает необходимость восполнения данного пробела в теории и практике повышения надежности и безопасности материалов ядерных реакторов.

Настоящая диссертационная работа выполнена в Томском политехническом университете в рамках научных проектов, финансируемых Министерством науки и высшего образования РФ, и

развивает результаты исследований, проводимых под руководством д.ф.-м.н., профессора В.Н. Кудиярова.

Цель исследования

Цель работы заключается в установлении физических закономерностей влияния структурно-фазового состояния и элементного состава защитных металлических покрытий (Cr на Zr-1Nb и Al на ЭП823-III) на их электрофизические свойства удельное электрическое сопротивление и термоэлектродвижущую силу. На основе выявленных корреляций разработать физическую модель, позволяющую количественно оценивать толщину покрытий в диапазоне 1.5–18 мкм, выявлять критические дефекты (царапины, расслоения) по критериям изменения электротепловых сигналов (рост сопротивления на 5–10%, снижение термоЭДС на 15–20%) и прогнозировать пригодность покрытий для эксплуатации в условиях высокотемпературного окисления и коррозионного воздействия теплоносителей ядерных реакторов поколений III+ и IV.

Задачи исследования

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

1. Разработка и оптимизация технологических режимов нанесения защитных покрытий: хрома на циркониевый сплав методом магнетронного распыления (PVD) с варьированием толщины от 6 до 18 мкм, и алюминия на сталь ЭП823-Ш с последующей импульсной электронно-лучевой обработкой (ЭПО) для формирования интерметаллидных фаз FeAl и $AlCr_2$.

2. Создание экспериментальных образцов с контролируемыми дефектами (царапинами глубиной 2.5–3.0 мкм и шириной 0.3–0.5 мм) для моделирования эксплуатационных повреждений и валидации физических методов диагностики.

3. Адаптация и метрологическая аттестация комплексной методики физической диагностики, включающей четырёхзондовый метод (FPP) для измерения удельного сопротивления с точностью ±0.1 мкОм·см и метод термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС) с точностью ±0.5 мкВ, для оценки качества покрытий на реакторных материалах.

4. Установление количественных корреляций между электрофизическими параметрами (удельное сопротивление, термоЭДС) и структурно-фазовыми характеристиками покрытий (толщина, фазовый состав, размер кристаллитов, микронапряжения, наличие дефектов) с использованием комплекса верификационных методов: СЭМ, РСА, ЭДС, РФА и профилометрия.

5. Разработка алгоритмов классификации качества покрытий и процедур оперативного контроля толщины, применимых для оценки готовности компонентов реакторов III+ и IV поколений

к эксплуатации, с обоснованием пороговых критериев выбраковки по данным физических измерений.

Объект исследования – реакторные металлические сплавы (циркониевый сплав Zr-1Nb и сталь ЭП823-III) с нанесенными на них защитными покрытиями на основе хрома и алюминия, рассматриваемые как функционально-градиентные тепловыделяющие элементы.

Предмет исследования – физические закономерности взаимосвязи структуры, элементного состава и электрофизических свойств (удельного сопротивления и термоэлектродвижущей силы) защитных покрытий, а также методы их физической диагностики.

Научная новизна работы

1. Впервые предложена и экспериментально обоснована физическая концепция эквивалентности между электрофизическими свойствами защитных металлических покрытий (удельным сопротивлением и термоЭДС) и их структурно-фазовым состоянием, включающим толщину, элементный состав и наличие дефектов. Установлено, что разработанный комплекс физических методов позволяет количественно выявлять критические дефекты (царапины) по измеримым изменениям сопротивления на 5–10% и термоЭДС на 15–20%.

2. Впервые методом синхронного картирования FPP и ТермоЭДС в зонах дефектов с субмиллиметровым разрешением (шаг 0.1–0.2 мм) установлены количественные пороговые критерии обнаружения поверхностных нарушений сплошности покрытий, что позволяет классифицировать состояние покрытия как «годное», «пограничное» или «бракованное».

3. Впервые установлены корреляционные зависимости между толщиной хромовых покрытий (6–18 мкм) на циркониевом сплаве Э110 и измеряемыми электрофизическими параметрами (удельное сопротивление 37.51–63.70 мкОм·см; термоЭДС –37.32 – –43.27 мВ/°С), что создаёт физическую основу для определения толщины покрытий без разрушения образцов.

4. Установлены закономерности формирования интерметаллидных фаз FeAl и $AlCr_2$ в системе алюминиевое покрытие сталь ЭП823-Ш в зависимости от толщины предварительного слоя (1.5–5 мкм) и режимов импульсной электронно-лучевой обработки, и показана их корреляция с изменениями термоэлектрических свойств модифицированного слоя, что развивает физические представления о фазообразовании в неравновесных условиях быстрого нагрева и охлаждения.

5. Разработан масштабируемый экспериментальный протокол комплексного физического исследования, верифицированный независимыми методами (СЭМ, РСА, ЭДС, РФА и профилометрия.применимый для оценки качества защитных покрытий на материалах реакторов как III+ поколения (Cr/Zr-1Nb), так и IV поколения (Al/ЭП823-Ш).

Теоретическая ценность исследования

Теоретическая значимость работы определяется тем, что полученные результаты развивают физические представления о взаимосвязи структурно-фазового состояния, элементного состава и электрофизических свойств защитных металлических покрытий на реакторных материалах. В работе экспериментально обоснована чувствительность удельного электрического сопротивления и термоэлектродвижущей силы к микроструктурным параметрам покрытий – размеру кристаллитов (21–25 нм для Cr, 3–65 нм для FeAl/$AlCr_2$), уровню микронапряжений (2.3×10^{-3} – 3.4×10^{-3} для Cr) и фазовому составу (формирование FeAl и $AlCr_2$ при электронно-лучевой обработке), что создаёт базу для физической диагностики структурной эволюции материалов.

Установленные закономерности изменения термоЭДС при вариации толщины алюминиевого покрытия (от 1.5 до 5 мкм) и концентрации алюминия в модифицированном слое (от 8 до 60 мас.%) вносят вклад в понимание термоэлектрических явлений в гетерофазных системах и позволяют прогнозировать поведение покрытий при термическом и радиационном воздействии. Выявленные корреляции между формированием интерметаллидных фаз FeAl и $AlCr_2$ и изменением электротепловых сигналов расширяют существующие представления о фазообразовании в неравновесных условиях импульсного нагрева и могут быть использованы для оптимизации технологических режимов модификации поверхности.

Разработанный комплексный подход к физической диагностике, объединяющий измерения FPP и ТермоЭДС с верификацией методами структурно-фазового анализа, создаёт методологическую основу для физического моделирования процессов деградации покрытий и прогнозирования их ресурса в экстремальных условиях эксплуатации ядерных реакторов. Полученные результаты развивают фундаментальные положения физики конденсированного состояния применительно к многослойным и модифицированным металлическим системам и соответствуют направлениям исследований.

Практическая ценность исследования

Полученные физические закономерности создают основу для разработки методов физической диагностики функционально-градиентных тепловыделяющих элементов. Установленные корреляции между структурно-фазовым состоянием, элементным составом и электрофизическими параметрами (удельным сопротивлением и термоЭДС) позволяют количественно оценивать толщину покрытий (1,5–18 мкм) и выявлять критические дефекты по критериям: рост сопротивления на 5–10% и снижение термоЭДС на 15–20%. Разработаны калибровочные

зависимости для определения толщины хромовых покрытий на циркониевом сплаве и алгоритм оценки алюминированных покрытий на стали ЭП823-III. Изготовлено оборудование для измерения термоЭДС трубчатых образцов. Практическое применение установленных физических закономерностей обеспечивает предиктивное обслуживание, снижение риска отказов и продление срока службы компонентов реакторов.

Методология и методы исследования

В основу работы положена рабочая гипотеза о существовании количественной взаимосвязи между электрофизическими свойствами (удельным сопротивлением и термоЭДС) и структурно-фазовым состоянием, элементным составом функционально-градиентных покрытий. Исследование базируется на комплексном подходе, объединяющем модификацию поверхности (магнетронное напыление Cr на Zr-сплав Э110 и Al на сталь ЭП823-Ш с импульсной электронно-лучевой обработкой), физическую диагностику и структурно-фазовую верификацию.

Комплекс экспериментальных методов включал: четырёхзондовый метод (FPP) для измерения удельного электрического сопротивления покрытий в диапазоне 37–64 мкОм·см с точностью ±0,1 мкОм·см; измерение термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС) для оценки термоэлектрических свойств в диапазоне температур 80–150°C с точностью ±0,5 мкВ; сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) для анализа морфологии и измерения толщины покрытий; рентгеноструктурный анализ (РСА) для идентификации фаз (α-Fe, FeAl, $AlCr_2$, Cr, Zr) и расчёта параметров решётки, размера кристаллитов и микронапряжений; энергодисперсионную спектроскопию (ЭДС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) для элементного картирования; профилометрию для количественной оценки геометрии дефектов; а также высокотемпературные испытания на окисление в атмосферной печи ATS 3210 в диапазоне 500–1100°C с гравиметрическим контролем прироста массы.

Разработанный алгоритм комплексной диагностики включает синхронное картирование FPP и ТермоЭДС в зонах дефектов, что позволило установить количественные критерии обнаружения царапин: рост удельного сопротивления на 5–10% и снижение термоЭДС на 15–20% относительно бездефектной зоны, что составляет экспериментальную основу для понимания физических механизмов влияния дефектности на электрофизические свойства функционально-градиентных слоёв.

Положения, выносимые на защиту

1) Установлена физическая закономерность эквивалентности между электрофизическими свойствами (удельным сопротивлением и термоЭДС) и структурно-фазовым состоянием защитных металлических покрытий. Показано, что наличие дефектов (царапин) приводит к измеримому росту удельного электрического сопротивления на 5–10% и снижению термоэлектродвижущей силы на 15–20%, что отражает изменение условий рассеяния носителей заряда в дефектных областях.

2) Разработан алгоритм оценки качества электронно-лучевых модифицированных алюминиевых покрытий на стали ЭП823-Ш, который классифицирует толщину покрытия по корреляции характерных сдвигов электротермических характеристик, а также позволяет отслеживать увеличение толщины алюминиевого покрытия с 1,5 до 5 мкм по снижению удельного сопротивления на 15–50%, определяемому по термоэлектродвижущей силе.

3) Разработан и применён метод термоэлектрического контроля для хромовых покрытий на циркониевом сплаве Э110, использующий удельное сопротивление и термоЭДС в качестве диагностических параметров, что позволяет количественно оценивать толщину покрытия в диапазоне 6–18 мкм. Установлена корреляция между толщиной покрытия и электротепловыми характеристиками: рост сопротивления на 70% и возрастание термоЭДС на 16%, что служит прогностическим критерием пригодности покрытий для оболочек тепловыделяющих элементов.

Достоверность полученных теоретических и экспериментальных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается высокой степенью согласованности данных, полученных независимыми физическими методами исследования ((электрофизического, микроструктурного и фазового анализа), что обеспечивает взаимную верификацию выводов. Экспериментальная часть исследования выполнена с использованием современного сертифицированного оборудования, обеспечивающего воспроизводимость и метрологическую точность измерений. Представленные результаты статистически значимы, логически согласуются с фундаментальными положениями физики конденсированного состояния теорией рассеяния носителей заряда, размерными эффектами в тонких плёнках и закономерностями фазообразования в неравновесных условиях.

Личный вклад автора

Диссертационная работа является результатом многолетних целенаправленных исследований автора в области физической диагностики материалов для ядерной энергетики. Личный вклад соискателя носит определяющий характер на всех этапах выполнения работы от формулировки научной идеи до внедрения результатов в производственную практику. Автором лично разработана общая концепция исследования, обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, определены научная новизна и практическая значимость. Самостоятельно проведены экспериментальные исследования по нанесению защитных покрытий: магнетронное напыление хрома на циркониевый сплав Э110 с варьированием толщины от 6 до 18 мкм и алюминиевых покрытий на сталь ЭП823-Ш с последующей импульсной электронно-лучевой обработкой на установке «СОЛО». Ключевым элементом личного вклада является установление физических закономерностей взаимосвязи структурно-фазового состояния, элементного состава и электрофизических свойств функционально-градиентных покрытий на основе комплексного применения четырёхзондового метода (FPP) и измерения термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС).

Автором созданы оригинальные алгоритмы синхронного картирования электротепловых сигналов, разработаны процедуры поточечных измерений в зонах дефектов и предложены количественные критерии их обнаружения (рост сопротивления на 5–10% и снижение термоЭДС на 15–20%). Самостоятельно или при непосредственном участии автора проведены все микроструктурные и фазовые исследования: СЭМ, РСА, ЭДС, РФА и профилометрия. Автор лично интерпретировал дифракционные картины, рассчитывал параметры решётки и установил корреляции между фазовым составом и изменениями электротепловых сигналов. Все основные результаты получены автором лично либо при его определяющем участии.

Апробация работы

Ключевые результаты исследований были аттестованы и представлены на следующих научных конференциях и технологических семинарах: 3-й Международный конгресс по научным исследованиям и инновациям, 26–27 августа 2022, Стамбул, Турция; 3-й Международный Мармарский конгресс по научным исследованиям и инновациям, 19–20 ноября 2022, Стамбул, Турция; 6-й Международный конгресс по образованию и инновационным наукам, 24–25 ноября 2022, Университет Мехмет Акиф Эрсой, Бурдур, Турция; 3-й Международный Дикле конгресс по научным исследованиям и инновациям, 26–27 ноября 2022, Диярбакыр, Турция; 3-й

Международный Каппадокийский конгресс по научным исследованиям, 11–12 декабря 2022, Каппадокия-Невшехир, Турция; XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 25–28 апреля 2023; III Международная научно-практическая конференция «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов», Россия, Томск, 25–27 апреля 2023; 1-й Международный Билсель Корикос конгресс по научным исследованиям и инновациям, 27–28 января 2024, Мерсин, Турция; XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Россия, Томск, 23–26 апреля 2024; 3-й Международный Билсель Трува конгресс по научным исследованиям и инновациям, 25–26 мая 2024, Чанаккале, Турция; «Передовые материалы для конструкционных и функциональных целей», Россия, Томск, 21–25 октября 2024; «NuMat-2024», Сингапур, 14–17 октября 2024.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 6 статей в изданиях, индексированных в базах данных SCOPUS и Web of Science, из которых 5 опубликованы в журналах квартилей Q1 и Q2. Основные выводы диссертации опубликованы в авторитетных профильных журналах, включая «Materials Letters», «Results in Surfaces and Interfaces», «Russian Physics Journal», «Discover Materials», «Next Materials» и «Journal of Alloys and Compounds».

Структура и содержание работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, рекомендаций и списка литературы, включающего 227 источников. Диссертация содержит 159 страницы текста и включает 32 таблицы и 37 рисунков.

ГЛАВА 1. МЕХАНИЗМЫ КОРРОЗИИ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКТОРНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЯДЕРНЫХ СРЕДАХ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Коррозия — это широко распространенное явление, которое воздействует на материалы в различных условиях, приводя к их ухудшению и потере функциональности [2–4]. В контексте ядерных реакторов, где материалы подвергаются экстремальным условиям, таким как высокие температуры, интенсивное излучение и агрессивные химические среды, понимание механизмов коррозии является не только важным, но и критически необходимым для обеспечения безопасности и эксплуатационной эффективности [5,6].

Значение изучения коррозии в ядерных реакторах невозможно переоценить. Коррозионные отказы могут иметь катастрофические последствия, включая потерю герметичности, выброс радиоактивных материалов и значительные экономические потери [7,8]. Исторические инциденты в ядерной отрасли подчеркивают критическую необходимость эффективных стратегий управления коррозией. Например, коррозия компонентов реактора может привести к утечкам, нарушая целостность реактора и создавая риски как для персонала, так и для окружающей среды.

Эта глава направлена на предоставление всестороннего обзора механизмов коррозии, специфичных для условий ядерных реакторов. В ней будут рассмотрены различные типы коррозии, включая равномерную коррозию, локализованную коррозию, коррозионное растрескивание под напряжением (КРПН) и гальваническую коррозию [9–11]. Каждый тип будет подробно проанализирован с акцентом на его причины, последствия и значимость для материалов реакторов. Кроме того, глава рассмотрит электрохимические процессы, лежащие в основе коррозии, подчеркивая влияние таких факторов окружающей среды, как температура, давление и радиация, на скорость коррозии. Выбор материалов играет ключевую роль в смягчении коррозии, и данная глава описывает различные сплавы и покрытия, используемые для повышения коррозионной стойкости в реакторных приложениях [12–14]. Помимо понимания механизмов коррозии, мониторинг и стратегии смягчения имеют жизненно важное значение для поддержания целостности материалов реактора. В этой главе будут рассмотрены современные методы оценки коррозии и обсуждены лучшие практики для предотвращения коррозионных отказов.

Наконец, глава представит кейс-стади, иллюстрирующие реальные последствия коррозии в ядерных реакторах, извлекая уроки из исторических инцидентов. Она завершится рассмотрением будущих тенденций в исследованиях коррозии, включая новые технологии и материалы, которые

обещают улучшить безопасность реакторов. Рассматривая эти темы, данная глава стремится подчеркнуть важность исследований коррозии в ядерной отрасли и акцентировать необходимость продолжения исследований и инноваций для решения проблем, связанных с коррозией в условиях ядерных реакторов.

1.1 Материалы, используемые в ядерных реакторах: циркониевые сплавы и стали

Выбор материалов имеет фундаментальное значение в проектировании ядерных реакторов, напрямую влияя на безопасность, эффективность и срок службы. Циркониевые сплавы и стали представляют основные классы материалов, используемых в реакторах, каждый из которых выбран за свойства, соответствующие сложным эксплуатационным условиям различных типов реакторов. Циркониевые сплавы, включая Zr-1Nb (Э110), Zr-2 и Zr-4, предпочтительны в реакторах с водой под давлением (LWR), таких как ВВЭР и PWR, благодаря их низкому сечению захвата нейтронов, отличной коррозионной стойкости в высокотемпературных водных средах и достаточной механической прочности [15]. Эти сплавы формируют стабильный защитный слой оксида циркония (ZrO_2) в воде или паре, который защищает металл от коррозии. Их радиационная стабильность дополнительно обеспечивает устойчивость к набуханию и деградации под интенсивным нейтронным облучением, сохраняя структурную целостность. Кроме того, их умеренная теплопроводность способствует эффективной передаче тепла от топлива к теплоносителю.

С другой стороны, стали, особенно аустенитные, такие как 316L и ЭП823-Ш, а также ферритно-мартенситные стали, такие как T91 и HT9, широко применяются для конструкционных компонентов, включая сосуды под давлением, трубопроводы и топливные сборки быстрых реакторов. Эти стали обладают высокой прочностью при высоких температурах, сохраняя механические характеристики до примерно 700°C, что необходимо в быстрых реакторах, работающих с жидкометаллическими теплоносителями, такими как натрий и эвтектика свинца и висмута [16,17]. Ферритные стали демонстрируют превосходную устойчивость к радиационно-индуцированному набуханию по сравнению с аустенитными сталями, повышая долговечность при нейтронном облучении. Аустенитные стали хорошо подходят для жидкометаллических сред благодаря их коррозионной стойкости и механической совместимости. Таблица 1.1 ниже сравнивает ключевые свойства циркониевых сплавов и аустенитных сталей.

Таблица 1.1 — Ключевые свойства материалов для применения в ядерных реакторах.

Свойство	Циркониевые сплавы (Zr-1Nb)	Аустенитные стали (ЭП823-Ш)
Поглощение нейтронов	Низкое (0,18 барн)	Выше (~2–3 барн)
Коррозионная среда	Вода/Пар	Жидкие металлы (Pb-Bi, Na)
Максимальная рабочая температура	~400°C	~700°C
Основное применение	Топливные оболочки в LWR	Конструкционные компоненты в быстрых реакторах

Различные характеристики и области применения циркониевых сплавов и сталей демонстрируют специализированный подход, необходимый для инженерии ядерных материалов. Циркониевые сплавы эффективны в тепловых реакторах, где важны нейтронная экономичность и коррозионная стойкость в водных средах, тогда как стали предпочтительны в быстрых реакторах благодаря их механической прочности и совместимости с агрессивными жидкометаллическими теплоносителями.

1.2 Механизмы коррозии в условиях ядерных реакторов

Коррозия — это распространенное и сложное явление, которое представляет значительные вызовы для ядерной отрасли, особенно в отношении целостности и долговечности реакторных сталей [18,19]. Уникальные эксплуатационные условия в ядерных реакторах, характеризующиеся повышенными температурами, высокими уровнями радиации и агрессивными химическими средами, создают идеальные условия для коррозионных процессов [20–22]. Понимание этих механизмов имеет решающее значение для обеспечения безопасности, надежности и эффективности производства ядерной энергии.

В ядерных реакторах материалы подвергаются экстремальным условиям, которые значительно отличаются от тех, что встречаются в традиционных промышленных применениях [23]. Например, теплоносители в реакторах часто содержат растворенный кислород и другие коррозионно-активные вещества, которые могут усиливать скорость коррозии. Кроме того, постоянное воздействие нейтронного излучения может изменять микроструктуру материалов, делая их более восприимчивыми к различным формам деградации.

Коррозия в реакторных условиях может привести к серьезным последствиям, включая отказ критически важных компонентов, утечки радиоактивных материалов и компрометацию систем безопасности. Поэтому всестороннее понимание механизмов коррозии необходимо для разработки эффективных стратегий смягчения [24]. Коррозионные процессы в ядерных реакторах зависят от нескольких факторов, включая:

- **Состав материала**: Различные сплавы и покрытия демонстрируют разные уровни устойчивости к коррозии в зависимости от их химического состава и микроструктурных свойств.

- **Условия окружающей среды**: Такие факторы, как температура, давление и наличие агрессивных химических веществ, играют значительную роль в определении коррозионного поведения материалов.

- **Эксплуатационные факторы**: Механические напряжения и термическое циклирование, испытываемые компонентами реактора, могут дополнительно влиять на их восприимчивость к коррозии.

В этом контексте важно рассмотреть конкретные коррозионные процессы, происходящие в условиях ядерных реакторов [21]. Этот раздел исследует типы коррозии, их основные механизмы и влияние условий окружающей среды на целостность реакторных сталей. Понимая эти факторы, исследователи и инженеры могут разрабатывать улучшенные материалы и защитные стратегии для смягчения коррозионных проблем в ядерных реакторах.

Коррозионное поведение сталей значительно отличается от поведения не железосодержащих материалов, таких как цирконий, карбид кремния (SiC) и хромовые покрытия, из-за их различных химических и физических свойств. Понимание этих различий имеет решающее значение для выбора подходящего материала для применения в ядерных реакторах.

Стали:

- **Окисление**: Формирование оксидных слоев Fe_3O_4/Fe_2O_3 в паре; склонность к прорывному окислению при температурах выше 570°C.

- **Коррозия в жидком металле**: Растворение Fe, Ni и Cr в эвтектике Pb-Bi, приводящее к потере массы.

- **Коррозионное растрескивание под напряжением (КРПН)**: Подверженность в хлоридсодержащих или высоко кислородных средах.

Не железосодержащие материалы (цирконий, SiC, хромовые покрытия):

• **Цирконий**: Катастрофическое окисление в паре (>1000°C) во время аварий с потерей теплоносителя (LOCA), выделение H_2.

• **Карбид кремния (SiC)**: Формирование пассивного слоя SiO_2 в паре; устойчивость к коррозии в жидком металле.

• **Хромовые покрытия**: Формирование защитного слоя Cr_2O_3 в окислительных средах.

Таблица 1.2 — Механизмы коррозии.

Материал	Основной механизм коррозии	Ключевая уязвимость
Zr-1Nb	Высокотемпературное окисление в паре	Водородное охрупчивание
Сталь ЭП823-Ш	Растворение в жидком металле	Межкристаллитное разрушение
SiC	Минимальная коррозия	Хрупкое разрушение
Хром (Cr)	Окисление до защитного слоя Cr_2O_3	Растрескивание при механических нагрузках
Сплавы Inconel	Коррозионное растрескивание под напряжением (КРПН)	Хлорид-индуцированное КРПН
Алюминий (Al)	Формирование слоя Al_2O_3	Питтинг в хлоридсодержащих средах
Титан (Ti)	Пассивный слой TiO_2 в водных средах	Щелевая коррозия в застойных условиях

Эти различия в коррозионном поведении имеют значительные последствия для проектирования и эксплуатации ядерных реакторов. Стальные компоненты обычно более универсальны, но требуют тщательного контроля факторов окружающей среды для предотвращения быстрой деградации. Напротив, не железосодержащие материалы, обладая превосходной коррозионной стойкостью в определенных средах, могут иметь другие слабости, такие как хрупкость (SiC) или катастрофическое окисление (цирконий). Выбор подходящего материала требует балансировки этих факторов для обеспечения безопасной и надежной работы реактора.

1.3 Коррозионные процессы в металлах

Коррозия — это сложный электрохимический процесс, приводящий к деградации металлов через их взаимодействие с факторами окружающей среды [25]. В ядерных реакторах, где материалы подвергаются экстремальным условиям, понимание этих коррозионных процессов жизненно важно для обеспечения безопасности и долговечности компонентов реактора. Основные механизмы коррозии можно разделить на несколько ключевых процессов:

Окислительная реакция (анодная реакция): На аноде атомы металла теряют электроны и превращаются в положительно заряженные ионы. Этот процесс можно представить как:

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$$

где M — металл, а M^(n+) — ион металла, образующийся после окисления. По мере окисления металл постепенно истощает металлическую поверхность, что приводит к потере материала.

Восстановительная реакция (катодная реакция): На катоде электроны присоединяются, обычно через реакцию с участием кислорода или воды, что приводит к образованию гидроксид-ионов. Это можно выразить как:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$$

Этот процесс восстановления уравновешивает окислительную реакцию, поддерживая электрохимическую ячейку.

1.4 Типы коррозии

Коррозия является серьезной проблемой для реакторных материалов, и технологии обработки поверхности направлены на ее снижение путем формирования защитных слоев на поверхностях [26,27]. Понимание технологий обработки поверхности имеет решающее значение для обеспечения безопасности и надежности эксплуатации в реакторных приложениях. Существует несколько типов атак окружающей среды, которые подпадают под общее описание коррозии [28,29]. Хотя классификация может немного различаться в разных источниках, хорошее общее описание представлено графически на Рисунке 1.1. Эффективность методов быстрых ядерных реакторов зависит от таких факторов, как толщина покрытия, совместимость с подложкой и эксплуатационные условия. Оптимизация этих параметров может повысить долговечность, стабильность и эксплуатационную безопасность, преодолевая такие проблемы, как высокие радиационные потоки, термические градиенты и коррозионные теплоносители [30,31].



Рисунок 1.1 — Различные формы коррозии [2].

1.4.1 Равномерная коррозия

Равномерная коррозия происходит равномерно по всей поверхности материала, приводя к постепенному уменьшению толщины [32]. Она часто характеризуется относительно равномерной потерей материала, что делает ее предсказуемой и более легкой для измерения по сравнению с другими типами коррозии. В ядерных реакторах равномерная коррозия в основном затрагивает такие компоненты, как трубопроводы и резервуары хранения. Скорость равномерной коррозии зависит от нескольких факторов, включая:

- **Температура**: Более высокие температуры обычно ускоряют скорость коррозии из-за увеличения кинетики реакций.

- **Уровень pH**: Кислотность или щелочность среды может значительно влиять на коррозионное поведение. Например, кислотные среды могут усиливать скорость коррозии.

- **Концентрация кислорода**: Наличие растворенного кислорода может усугублять равномерную коррозию, особенно в реакторах с водяным охлаждением.

Хотя равномерную коррозию относительно легко контролировать через регулярный мониторинг и выбор материалов, необходимо учитывать ее кумулятивные эффекты с течением времени, чтобы предотвратить неожиданные отказы [33,34].

1.4.2 Локализованная коррозия

Локализованная коррозия представляет собой более агрессивную форму деградации материала, при которой коррозия происходит в определенных областях, а не равномерно по всей поверхности. Два распространенных типа локализованной коррозии — это питтинговая коррозия и щелевая коррозия.

- **Питтинговая коррозия**: Этот тип коррозии приводит к образованию небольших, глубоких ямок на поверхности материала. В ядерных реакторах питтинг может подорвать целостность критически важных компонентов, таких как топливные стержни и сосуды под давлением. Инициирование питтинговой коррозии часто носит локальный характер, что делает ее сложной для обнаружения до появления значительных повреждений.

- **Щелевая коррозия**: Щелевая коррозия происходит в защищенных областях, таких как стыки, прокладки или под отложениями. В условиях реактора наличие застойной воды или мусора может создавать щели, которые задерживают коррозионные агенты, ускоряя деградацию.

Локализованная коррозия особенно беспокоит в ядерных приложениях, поскольку может привести к внезапным и катастрофическим отказам. Эффективные стратегии проектирования и обслуживания имеют решающее значение для смягчения рисков, связанных с локализованной коррозией.

1.4.3 Коррозионное растрескивание под напряжением (КРПН)

Коррозионное растрескивание под напряжением (КРПН) является критической проблемой в ядерных реакторах, поскольку включает взаимодействие растягивающих напряжений и коррозионной среды, приводящее к образованию трещин. КРПН может возникать в материалах, подверженных механическим напряжениям, особенно в зонах сварки и зонах термического влияния. Факторы, способствующие КРПН, включают:

- **Свойства материала**: Некоторые сплавы более восприимчивы к КРПН из-за их микроструктуры и механических свойств.

- **Условия окружающей среды**: Наличие хлоридов, высокие температуры и определенные уровни pH могут усугублять КРПН. В условиях реактора воздействие радиации также может влиять на поведение материала.

Последствия КРПН могут быть серьезными, поскольку оно часто приводит к неожиданным отказам и может подорвать общую безопасность реактора. Регулярные проверки и использование материалов с улучшенной устойчивостью к КРПН необходимы для поддержания целостности реактора.

1.4.4 Гальваническая коррозия

Гальваническая коррозия возникает, когда два разнородных металла электрически соединены в присутствии электролита, создавая гальваническую ячейку. В ядерных реакторах это может происходить, когда используются разные материалы в конструкции, что приводит к ускоренной коррозии более анодного (менее благородного) металла [35]. Для смягчения гальванической коррозии необходимо:

- **Тщательный выбор материалов**: Избегать использования разнородных металлов в прямом контакте или использовать изолирующие материалы для их разделения.

- **Применение защитных покрытий**: Покрытия могут служить барьерами, предотвращая контакт между разнородными металлами и электролитом.

Понимание гальванической коррозии жизненно важно для предотвращения локализованных отказов в критически важных компонентах реактора, обеспечивая сохранение их целостности с течением времени.

1.5 Роль температуры и радиации в коррозии

Коррозия в ядерных реакторах зависит от множества факторов, среди которых температура и радиация являются одними из наиболее критических. Эксплуатационная среда ядерного реактора представляет уникальные вызовы из-за сочетания высоких температур и интенсивных радиационных полей, которые могут значительно ускорять коррозионные процессы [36–38]. Понимание взаимодействия между температурой и радиацией необходимо для прогнозирования поведения материалов и обеспечения безопасности и долговечности компонентов реактора. Повышенные температуры обычно усиливают кинетику химических реакций, что может привести к ускорению коррозии [39]. Одновременно радиация вызывает сложные механизмы, включая смещение атомов и образование реактивных частиц, которые могут дополнительно усиливать коррозию.

Эффекты этих двух факторов не изолированы; они взаимодействуют, что может привести к неожиданным результатам в деградации материалов. Например, сочетание высокой тепловой энергии и радиационного воздействия может создавать условия, способствующие локализованным коррозионным явлениям, таким как коррозионное растрескивание под напряжением и питтинг. Эти взаимодействия требуют всестороннего понимания того, как температура и радиация влияют на механизмы коррозии, чтобы разработать эффективные материалы и защитные стратегии.

В этом разделе мы рассмотрим конкретные эффекты температуры и радиации на коррозионные процессы, подробно описывая, как они влияют на целостность реакторных материалов, и обозначим стратегии для смягчения их неблагоприятных воздействий. Изучая эти факторы, мы сможем лучше оценить сложность коррозии в ядерных средах и важность проактивных мер для обеспечения устойчивости критически важных компонентов.

1.5.1 Влияние температуры на коррозию

Температура является фундаментальным фактором, который существенно влияет на коррозионное поведение материалов в ядерных реакторах. С увеличением эксплуатационной температуры динамика коррозионных процессов значительно меняется, влияя как на скорость, так и на тип происходящей коррозии [40,41]. Более высокие температуры часто увеличивают кинетическую энергию атомов и молекул, что приводит к более интенсивным электрохимическим реакциям. Эта повышенная активность может увеличивать скорость коррозии, что делает

критически важным понимание влияния температуры на различные механизмы коррозии, что часто приводит к:

1. **Увеличению скорости реакций**: Более высокие температуры ускоряют химические реакции, включая процессы окисления и восстановления. Это означает, что коррозионные реакции могут происходить быстрее, что приводит к увеличению деградации материала с течением времени. Например, исследования показывают, что скорость коррозии может удваиваться при увеличении температуры на каждые 10°C в рабочем диапазоне ядерного реактора.

2. **Изменению коррозионных частиц**: Повышенные температуры могут влиять на растворимость и реактивность различных коррозионных частиц в теплоносителе, таких как кислород, углекислый газ и другие растворенные ионы. Например, более высокие температуры могут увеличивать растворимость кислорода, что приводит к большей доступности для коррозионных реакций, особенно в присутствии воды.

3. **Термической активации коррозионных механизмов**: Некоторые коррозионные механизмы, такие как питтинг и коррозионное растрескивание под напряжением, зависят от температуры. С ростом температуры вероятность локализованных коррозионных явлений увеличивается. Кроме того, материалы могут подвергаться фазовым превращениям при повышенных температурах, что может изменять их коррозионную стойкость.

4. **Воздействию на защитные покрытия**: Температура также может влиять на производительность защитных покрытий, нанесенных на реакторные материалы. При высоких температурах стабильность и адгезия этих покрытий могут быть нарушены, что приводит к ускорению коррозии подложки.

В условиях ядерных реакторов, где температуры могут превышать 300°C, влияние температуры на коррозию особенно выражено. Повышенные термические условия могут изменять растворимость и реактивность коррозионных частиц в теплоносителе, таких как кислород и растворенные ионы. Кроме того, температура может влиять на стабильность защитных оксидных слоев, которые необходимы для смягчения коррозии [7,42,43]. Понимание этих температурно-зависимых эффектов жизненно важно для прогнозирования производительности и долговечности материалов, направляя выбор подходящих материалов и защитных стратегий в проектировании реакторов.

1.5.2 Влияние радиации на коррозию

Радиационное воздействие создает уникальные вызовы для коррозионного поведения материалов, используемых в ядерных реакторах. Высокоэнергетические частицы, испускаемые во время ядерных реакций, могут вызывать значительные изменения физических и химических свойств реакторных материалов. Радиация взаимодействует с атомами металла, вызывая повреждения смещением в атомной решетке, что может создавать дефекты, делающие материал более восприимчивым к коррозии [44,45]. Высокоэнергетические частицы, испускаемые во время ядерных реакций, могут иметь несколько значительных воздействий:

1. **Радиационно-индуцированные повреждения**: Взаимодействие радиации с атомами металла может вызывать повреждения смещением, приводя к дефектам в структуре атомной решетки материалов. Эти дефекты могут создавать места, более восприимчивые к коррозии, поскольку они могут нарушать защитные оксидные слои, обычно формирующиеся на поверхности металлов.

2. **Образование реактивных частиц**: Радиация может генерировать свободные радикалы и другие реактивные частицы в теплоносителе и окружающей среде. Например, радиолиз воды производит перекись водорода и гидроксильные радикалы, которые могут участвовать в коррозионных реакциях. Эти реактивные частицы могут атаковать металлические поверхности, что приводит к увеличению скорости коррозии.

3. **Изменение электрохимических свойств**: Радиация может изменять электрохимический потенциал материалов, влияя на их коррозионное поведение. Например, радиационное воздействие может приводить к изменениям в химии поверхности металлов, делая их более анодными или катодными при определенных условиях, что может ускорять коррозионные процессы.

4. **Микроструктурные изменения**: Длительное воздействие радиации может приводить к микроструктурным изменениям в реакторных материалах, таким как рост зерен, фазовые превращения и охрупчивание. Эти изменения могут подрывать механическую целостность материалов и увеличивать их уязвимость к различным формам коррозии.

Кроме того, радиация может вызывать образование реактивных частиц в теплоносителе через процессы, такие как радиолиз. Эти реактивные частицы, включая свободные радикалы и другие коррозионные ионы, могут ускорять коррозионные реакции и подрывать целостность защитных

оксидных слоев. Комбинированные эффекты радиации и температуры дополнительно усложняют коррозионный ландшафт, поскольку могут приводить к синергетическим взаимодействиям, которые усиливают деградацию материала [46,47]. Понимание роли радиации в коррозии необходимо для разработки эффективных стратегий смягчения и обеспечения безопасности и надежности ядерных реакторов. Исследуя, как радиация влияет на механизмы коррозии, исследователи и инженеры могут лучше прогнозировать поведение материалов в эксплуатационных условиях, что в конечном итоге приводит к созданию более устойчивых и долговечных компонентов реактора.

1.5.3 Комбинированные эффекты температуры и радиации

Взаимодействие между температурой и радиацией особенно критично в ядерных реакторах. Повышенные температуры могут усиливать эффекты радиации на коррозию, приводя к синергетическим взаимодействиям, которые усиливают деградацию материала [48,49]. Например, сочетание высокой температуры и радиационного воздействия может значительно увеличивать вероятность коррозионного растрескивания под напряжением в восприимчивых материалах. Для решения проблем, связанных с влиянием температуры и радиации на коррозию в ядерных реакторах, могут быть применены следующие стратегии смягчения:

1. **Выбор материалов**: Выбор коррозионностойких сплавов и покрытий, способных выдерживать повышенные температуры и радиационное воздействие, имеет решающее значение. Исследования передовых материалов, таких как карбид кремния и никелевые сплавы, предлагают перспективные решения.

2. **Защитные покрытия**: Применение высокоэффективных покрытий, сохраняющих свою целостность при повышенных температурах, может помочь защитить компоненты реактора от коррозии.

3. **Регулярный мониторинг**: Внедрение передовых методов мониторинга, таких как физическая диагностика, может помочь выявить ранние признаки коррозии и радиационно-индуцированных повреждений, позволяя проводить своевременное обслуживание и вмешательство.

Понимая роль температуры и радиации в коррозионных процессах, исследователи и инженеры могут разрабатывать более эффективные стратегии для повышения долговечности и безопасности материалов, используемых в ядерных реакторах, что в конечном итоге способствует надежности производства ядерной энергии.

1.6 Техники обработки поверхности для повышения коррозионной стойкости

Техники обработки поверхности играют ключевую роль в повышении коррозионной стойкости, адгезии и изменении характеристик очень тонких пленок в быстрых ядерных реакторах [50]. Покрытия могут быть химическими, физическими или наноструктурированными [51]. Эти обработки модифицируют поверхностные характеристики металлов, создавая барьеры, защищающие от коррозионных сред и улучшающие общую производительность материала. Применяя различные техники, инженеры могут значительно продлить срок службы компонентов реактора, обеспечивая эксплуатационную безопасность и эффективность.

Процессы обработки поверхности и нанесения покрытий значительно различаются между сталями и не железосодержащими материалами, используемыми в ядерных реакторах, из-за их различных физических и химических свойств. Стали обычно подвергаются модификациям поверхности, направленным на повышение твердости и устойчивости к износу и коррозии. Техники, такие как азотирование и науглероживание, вводят азот или углерод в поверхностный слой, увеличивая твердость и повышая устойчивость к охрупчиванию жидким металлом, как это видно при плазменном азотировании стали ЭП823-Ш. Алюминирование формирует защитные оксидные слои Al_2O_3, которые улучшают устойчивость к окислению в высокотемпературных условиях реактора. Электролитические покрытия, особенно хромовые и никелевые слои, дополнительно повышают устойчивость к износу и коррозии, продлевая срок службы компонентов в суровых средах.

В отличие от этого, не железосодержащие материалы, такие как циркониевые сплавы, хром и карбид кремния, требуют специализированных обработок, направленных на контроль окисления и поддержание структурной целостности в экстремальных условиях. Циркониевые сплавы выигрывают от автоклавирования, процесса предварительного окисления, который создает стабильный слой оксида циркония (ZrO_2) для защиты от коррозии в паре [52]. Хромовые и молибденовые покрытия, нанесенные методом физического осаждения из паровой фазы (PVD), служат диффузионными барьерами и защищают циркониевые сплавы в сценариях аварий с потерей теплоносителя (LOCA). Покрытия из карбида кремния, нанесенные с помощью химического осаждения из паровой фазы (CVD) или химической паровой инфильтрации (CVI), уплотняют армированные волокном композиты и обеспечивают герметичное уплотнение, критически важное для применения в топливных оболочках. Таблица 1.3 ниже описывает распространенные методы

обработки поверхности для ключевых реакторных материалов, подчеркивая их конкретные цели и применения.

Таблица 1.3 — Методы обработки для реакторных материалов.

Материал	Метод обработки	Назначение
Сталь ЭП823-Ш	Упрочнение электронным лучом	Поверхностное упрочнение для устойчивости к Pb-Bi эвтектике
Zr-1Nb	Магнетронное напыление хрома	Устойчивость к окислению для аварийной толерантности LOCA
Карбид кремния	Химическая паровая инфильтрация	Уплотнение для структурной целостности и защиты от коррозии

Различия в этих подходах к обработке отражают фундаментальные различия в поведении материалов в эксплуатационных условиях реактора. Стали требуют усиления твердости поверхности и коррозионной стойкости, подходящих для жидкометаллических теплоносителей, в то время как не железосодержащие материалы делают акцент на формировании стабильных оксидных слоев и диффузионных барьерных покрытий для выдерживания высокотемпературного пара и радиации.

1.6.1 Описание различных методов обработки

Этот раздел рассматривает полный спектр вариантов обработки поверхности, классифицируя их как химические, физические и наноструктурированные покрытия, каждый из которых имеет собственный механизм повышения коррозионной стойкости. Таблица 1.4 рассматривает методы обработки.

Таблица 1.4 — Обзор техник обработки поверхности.

Метод	Описание	Сравнение
Химические обработки	Используют химические вещества для изменения свойств поверхности реакторных компонентов и стимулирования формирования защитных оксидных покрытий.	Химические обработки обычно менее затратны и проще в реализации, чем физические. Однако они могут не обеспечивать такой же уровень твердости поверхности или устойчивости к износу.
- Пассивация	Обеспечивает коррозионную стойкость и повышает стабильность поверхности путем формирования пассивного оксидного слоя на металлических поверхностях.	--
- Химические конверсионные покрытия	Улучшают коррозионную стойкость и способствуют адгезии последующих покрытий путем реакции с поверхностью подложки для создания защитных пленок.	--
Физические обработки	Используют механическую или термическую энергию для изменения характеристик поверхности и повышения производительности ультратонких пленок.	Физические обработки могут обеспечивать превосходную твердость поверхности и устойчивость к износу по сравнению с химическими обработками. Однако они могут быть более сложными и дорогостоящими в реализации.

Продолжение таблицы 1.4

- Ионная имплантация	Повышает твердость поверхности, устойчивость к износу и коррозии путем бомбардировки поверхности энергетическими ионами.	--
- Лазерная модификация поверхности	Улучшает свойства поверхности, такие как твердость, устойчивость к износу и коррозии, с использованием высокоэнергетических лазерных лучей для выборочного нагрева и плавления поверхности.	--
Наноструктурированные покрытия	Включают широкий спектр техник нанесения тонких пленок и нанокомпозитных покрытий, используемых для контроля свойств поверхности на наноуровне.	Наноструктурированные покрытия могут обеспечивать превосходные характеристики в плане коррозионной стойкости, устойчивости к износу и термической стабильности. Однако их реализация может быть более сложной и дорогостоящей по сравнению с химическими и физическими обработками.
- Физическое осаждение из паровой фазы (PVD)	Создает функциональные покрытия с улучшенной коррозионной стойкостью, устойчивостью к износу и термической стабильностью за счет точного контроля толщины пленки, состава и микроструктуры.	--

Продолжение таблицы 1.4

- Химическое осаждение из паровой фазы (CVD)	Как и PVD, использует химические реакции для нанесения пленки, что может привести к различным свойствам материала.	--
- Атомно-слоевое осаждение (ALD)	Обеспечивает контроль толщины и состава пленки на атомном уровне, часто используется для высокоточных приложений.	--
- Нанокомпозитные покрытия	Обеспечивают повышенную механическую прочность, трибологические характеристики и коррозионную стойкость за счет содержания наноразмерных упрочняющих фаз, диспергированных в матрице материала.	--

1.6.2 Химические обработки

Химические обработки используют химические вещества для изменения свойств поверхности реакторных компонентов и стимулирования формирования защитных оксидных покрытий [53]. Пассивация и химические конверсионные покрытия — это два распространенных метода химической обработки. Пассивация включает оптимизацию формирования оксидных слоев на компонентах реактора, с акцентом на pH, продолжительность обработки, температуру и концентрацию агентов. Диапазон pH составляет от 3 до 4 для кислотной пассивации, а продолжительность обработки обычно варьируется от 20 до 60 минут. Температура находится в диапазоне от 20°C до 40°C, а конкретные концентрации агентов, таких как азотная или лимонная кислота, имеют решающее значение. Эти условия обеспечивают повышенную устойчивость к питтинговой и щелевой коррозии, которые являются основными проблемами для компонентов реактора, подвергающихся воздействию суровых сред [54,55]. Химические конверсионные покрытия требуют точного состава раствора, например, 10–30 г/л CrO_3 для хроматных покрытий,

времени погружения от 5 до 30 минут и температур отверждения от 120°C до 180°C. Эти контролируемые условия обеспечивают прочные пленки с повышенной коррозионной стойкостью и адгезией, что делает их ценными для многослойных систем покрытий [56,57].

1.6.3 Физические обработки

Физические обработки используют механическую или термическую энергию для изменения характеристик поверхности и повышения производительности ультратонких пленок. Ионная имплантация — это процесс, который использует энергию ионов в диапазоне от 20 кэВ до 200 кэВ с дозами от 10^{14} до 10^{17} ионов/см². Важно поддерживать температуру подложки в диапазоне от комнатной до 400°C, чтобы предотвратить термические повреждения и обеспечить проникновение ионов [58]. Эти параметры делают ионную имплантацию эффективной для повышения твердости поверхности, снижения износа и усиления коррозионной стойкости компонентов реактора [59].

Лазерная модификация поверхности требует точного контроля мощности лазера, обычно в диапазоне 100–500 Вт, длительности импульса от 1 до 100 наносекунд и скорости сканирования от 10 до 100 мм/с [60]. Эти параметры позволяют изменять микроструктуру, увеличивая твердость поверхности, устойчивость к износу и защиту от коррозии, особенно для металлических поверхностей в высоконагруженных реакторных приложениях [59,61].

1.6.4 Электронно-пучковой обработки (ЭПО)

За последние десятилетия технологии электронно-пучковой обработки (ЭПО) широко применяются для модификации поверхности металлов и сплавов. Методы ЭПО известны своей точностью и эффективностью. Они обладают множеством преимуществ по сравнению с традиционными техниками, такими как очень короткое время технологического процесса, равномерное распределение энергии электронного луча, что позволяет точно контролировать параметры луча, а также структуру и свойства материалов. Более того, технологии обработки электронным лучом являются частью аддитивных техник, которые известны как современные методы производства новых материалов с уникальными функциональными свойствами. Современные тенденции в обработке поверхности металлов и сплавов основаны на комбинации технологий электронного луча с другими методами, такими как нанесение тонких пленок, плазменное азотирование и т.д. Этот подход приводит к значительному улучшению свойств поверхности материалов, что открывает новые потенциальные применения и позволяет вовлечь их в новые промышленные области [62].

ЭПО — это высокоэффективная техника обработки поверхности, которая использует высокоэнергетические электронные лучи для модификации свойств поверхности материалов. Этот метод особенно полезен в приложениях, требующих точного контроля характеристик материала, таких как повышение производительности реакторных сталей и других критически важных компонентов. Процесс включает генерацию сфокусированного пучка высокоэнергетических электронов, обычно в вакуумной среде, которые направляются на подложку, где они взаимодействуют с поверхностью материала [63]. Основные применения ЭПО включают упрочнение поверхности, нанесение покрытий, плавление и легирование материалов, а также очистку поверхности. Процесс позволяет точно контролировать глубину и область обработки, обеспечивая стабильные характеристики по всей подложке. Локальный нагрев минимизирует зону термического влияния, снижая риск деформации или повреждения подложки. ЭПО может применяться к широкому спектру материалов, включая металлы, керамику и полимеры, что делает его универсальным решением для различных промышленных приложений. Рисунок 1.2 иллюстрирует технику ЭПО.

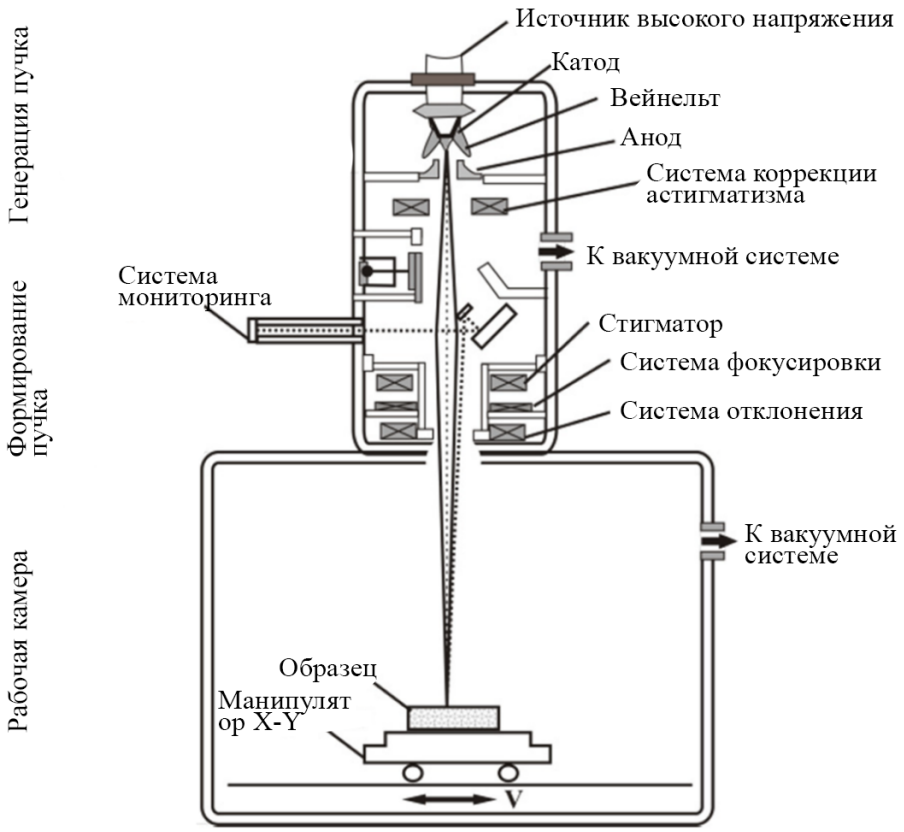

Рисунок 1.2 — Схема оборудования для обработки поверхности электронным лучом.

Основным компонентом ЭПО является генератор электронного луча, который производит и ускоряет электроны. Процесс обычно происходит в вакуумной камере для предотвращения рассеяния электронов и уменьшения загрязнения. Передовые системы управления отслеживают и регулируют такие параметры, как ток луча, энергия и время экспозиции, обеспечивая оптимальные результаты для конкретных приложений. Однако оборудование для ЭПО может быть дорогостоящим и требует квалифицированных операторов для обеспечения правильной настройки и эксплуатации [64,65]. Совместимость материала с техникой ЭПО имеет решающее значение, и после обработки могут потребоваться дополнительные процедуры для достижения желаемых конечных свойств или улучшения адгезии для последующих покрытий.

В заключение, ЭПО — это сложная техника обработки поверхности, которая предлагает значительные преимущества в модификации свойств реакторных сталей и других материалов. Используя ЭПО, производители могут улучшить производительность и долговечность критически важных компонентов, обеспечивая безопасную и эффективную работу в требовательных средах.

1.6.5 Наноструктурированные покрытия

Наноструктурированные покрытия включают широкий спектр техник нанесения тонких пленок и нанокомпозитных покрытий, используемых для контроля свойств поверхности на наноуровне [66]. Техники нанесения очень тонких пленок, такие как физическое осаждение из паровой фазы (PVD), химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и атомно-слоевое осаждение (ALD), позволяют точно контролировать толщину пленки, состав и микроструктуру, что делает возможным создание функциональных покрытий с улучшенной коррозионной стойкостью, устойчивостью к износу и термической стабильностью [67–69]. Техники PVD используют вакуумные условия в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3} Торр для оптимальной вапоризации и осаждения материала. Температуры подложки варьируются от 200°C до 400°C, а скорости осаждения составляют от 1 до 10 нм/мин [70]. Эти свойства делают покрытия PVD идеальными для реакторных сред, требующих высокой долговечности, адгезии и устойчивости к радиации и коррозии.

Нанокомпозитные покрытия, содержащие наноразмерные упрочняющие фазы, часто размером менее 50 нм, с объемной долей обычно 10–30%, имеют решающее значение для достижения желаемой механической прочности и коррозионной стойкости. Эта тонкая настройка позволяет покрытиям выдерживать комбинированные вызовы термических напряжений, механического износа и коррозионного воздействия в реакторных условиях [71,72].

1.6.6 Оценка методов обработки

Эффективность методов обработки поверхности в улучшении коррозионной стойкости, адгезии и производительности чрезвычайно тонких пленок определяется множеством факторов, включая материал подложки, состав покрытия, параметры обработки и условия окружающей среды [73–77]. Сравнительная оценка методов обработки включает детальный анализ таких параметров, как толщина покрытия, твердость, термическая стабильность и коррозионная стойкость. Покрытия PVD могут быть оптимизированы для конкретных приложений, в то время как ионная имплантация обеспечивает исключительное улучшение твердости.

Химическая пассивация экономична, но может не работать эффективно при экстремальном термическом циклировании. Этот всесторонний анализ помогает адаптировать стратегии обработки поверхности к быстрым ядерным реакторам, обеспечивая производительность и экономическую эффективность [78]. Кроме того, текущие исследования и разработки направлены на совершенствование методов обработки поверхности, повышение производительности покрытий и решение новых проблем в эксплуатации быстрых ядерных реакторов.

1.6.7 Выбор техник обработки поверхности

Определение единого метода обработки поверхности, подходящего для большинства случаев в быстрых ядерных реакторах, может быть сложным из-за широкого спектра конструкций реакторов, эксплуатационных условий и требований к материалам. Однако наноструктурированные покрытия, особенно созданные с использованием процессов физического осаждения из паровой фазы (PVD), предлагают убедительное сочетание характеристик и преимуществ для широкого спектра приложений [79,80]. Таблица 1.5 предоставляет подробную информацию о преимуществах наноструктурированных покрытий PVD, которые выделяют их.

Таблица 1.5 — Преимущества наноструктурированных покрытий PVD для быстрых ядерных реакторов.

Преимущество	Описание
Точность и контроль	Техники PVD обеспечивают точный контроль толщины пленки, состава и микроструктуры, гарантируя однородность и стабильность качества покрытия [80].

Продолжение таблицы 1.5

Универсальность и настраиваемость	Методы PVD могут наносить широкий спектр материалов и сложных многослойных структур, позволяя создавать покрытия с желаемыми свойствами, такими как коррозионная стойкость, устойчивость к износу и термическая стабильность [81,82].
Улучшенные механические свойства	Наноструктурированные покрытия, созданные методами PVD, обладают высокой твердостью, прочностью, адгезией и устойчивостью к износу, что делает их подходящими для механических нагрузок, истирания и эрозии в реакторных средах [83].
Термическая стабильность	Наноструктурированные покрытия PVD демонстрируют отличную термическую стабильность при высоких температурах, обеспечивая долгосрочную производительность и надежность в экстремальных условиях [84].
Химическая и коррозионная стойкость	Многие покрытия PVD обладают внутренней химической и коррозионной стойкостью, обеспечивая эффективную защиту от коррозионных сред теплоносителя реактора и химических атак [85].
Радиационная толерантность и совместимость	Некоторые покрытия PVD демонстрируют отличную радиационную толерантность и совместимость с нейтронным облучением, гамма-излучением и другими формами ионизирующей радиации, обеспечивая надежную производительность в высокорадиационных средах [86,87].

Обзор процесса нанесения покрытий PVD

Процесс нанесения покрытий PVD (Рисунок 1.3) начинается с подготовки подложки, которая включает очистку и подготовку поверхности для обеспечения хорошей адгезии. Затем подложка помещается в вакуумную камеру, где материал для осаждения, часто в виде твердой мишени, нагревается до высокой температуры. При испарении материала мишени образуется облако пара в камере. Испарившиеся атомы затем движутся к подложке и конденсируются на ее поверхности, формируя тонкую пленку [88]. Осаждение происходит в контролируемой среде для поддержания желаемых условий, таких как давление и температура. Различные варианты PVD, такие как напыление и испарение, используют разные механизмы для создания облаков пара, но общий

принцип остается тем же. Полученное покрытие PVD обладает отличной адгезией и долговечностью и может обеспечивать различные желаемые свойства, такие как твердость, коррозионная стойкость или эстетическая привлекательность [89].

Применение в быстрых ядерных реакторах

Потенциал наноструктурированных покрытий PVD в быстрых ядерных реакторах заключается в их способности выдерживать суровые эксплуатационные среды. Компоненты в этих реакторах сталкиваются с сильными термическими градиентами, высокими радиационными потоками и длительным воздействием коррозионных веществ [90]. Например, в некоторых приложениях покрытия PVD показали превосходные результаты в защите топливных оболочек от радиационно-индуцированного набухания и коррозии, что критически важно для поддержания безопасности и эффективности реактора. Кроме того, твердость и устойчивость к износу покрытий PVD делают их подходящими для защиты критически важных компонентов, таких как насосы, клапаны и системы сдерживания, от механической деградации [91].



Рисунок 1.3 — Обзор процесса нанесения покрытий PVD [80].

Вызовы и будущие направления

Несмотря на эти преимущества, покрытия PVD не являются универсальным решением. Их производительность может ухудшаться при экстремальном термическом циклировании или в средах с интенсивным нейтронным облучением. Например, хрупкость некоторых покрытий PVD может ограничивать их применение в компонентах, подверженных высоким механическим нагрузкам или термическим ударам. В таких случаях альтернативные методы обработки поверхности, такие как химическое осаждение из паровой фазы (CVD) или передовые керамические покрытия, могут предлагать лучшую производительность. Будущие исследования могут быть сосредоточены на оптимизации процессов PVD путем включения многослойных или композитных структур, повышения радиационной стойкости и адаптации покрытий к конкретным условиям реактора [92,93].

Кроме того, продолжающиеся достижения в нанотехнологиях предоставляют возможность дальнейшего улучшения покрытий PVD. Новые материалы, такие как высокоэнтропийные сплавы или радиационно-стойкие композиты, могут быть исследованы для повышения устойчивости покрытий к радиации и термическим колебаниям [82,94]. Гибридные покрытия, сочетающие PVD с другими техниками осаждения, также могут быть исследованы для устранения ограничений текущей технологии.

1.7 Материалы и покрытия для применения в ядерных реакторах

Выбор материалов для покрытий в быстрых ядерных реакторах является сложной задачей с точки зрения коррозионной стойкости и управления тонкими пленками [23]. Химическая совместимость [95], механические характеристики [96], термическая стабильность [97] и радиационная стойкость — все это важные элементы, которые следует учитывать при проектировании реакторов [98]. Этот раздел предоставляет обзор материалов, обычно используемых для покрытий в быстрых ядерных реакторах, анализирует их свойства и характеристики и оценивает их применимость к конкретным реакторным приложениям.

1.7.1 Обзор материалов

Для покрытий быстрых ядерных реакторов используется широкий спектр материалов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Металлические сплавы [99], керамические покрытия [100] и композитные материалы являются наиболее часто используемыми [101]. Металлические сплавы, включая нержавеющую сталь, никелевые сплавы и титановые сплавы,

предпочтительны благодаря их высокой механической прочности, коррозионной стойкости и совместимости с условиями теплоносителя реактора.

Керамические покрытия, включающие оксидные керамики (например, глинозем, цирконий) и карбидные керамики (например, карбид кремния), обладают выдающейся химической стабильностью, высокой температурной устойчивостью и низким сечением поглощения нейтронов, что делает их подходящими для суровых реакторных сред. Композитные материалы, включающие металлические, керамические и/или полимерные компоненты, обеспечивают специализированные характеристики и улучшенную производительность для конкретных реакторных приложений [102].

Ядерные реакторы, включая ВВЭР (водо-водяные энергетические реакторы) и быстрые реакторы, имеют принципиально разные эксплуатационные условия, требующие различных выборов материалов. Реакторы ВВЭР, тип реакторов III+ поколения с легководным охлаждением (LWR), работают при умеренных температурах (300–400°C), используя воду в качестве теплоносителя и замедлителя. Эти условия требуют материалов с низким поглощением нейтронов и отличной коррозионной стойкостью в водных или паровых средах. Циркониевые сплавы (например, Zr-1Nb) являются основным выбором для топливных оболочек из-за их низкого нейтронного сечения и высокой коррозионной стойкости. Нержавеющие стали, такие как 316L, используются для конструкционных компонентов, обеспечивая механическую прочность и устойчивость к коррозии в водной среде.

В отличие от этого, быстрые реакторы, такие как БРЕСТ-ОД-300 IV поколения, работают при значительно более высоких температурах (>550°C) и используют жидкометаллические теплоносители (например, эвтектику свинца и висмута, натрий). Эти условия требуют материалов с высокой термической стабильностью, низкой реактивностью с жидкими металлами и отличной радиационной стойкостью. Ферритно-мартенситные стали, такие как ЭП823-Ш, идеальны для конструкционных компонентов благодаря их стабильности и устойчивости к коррозии в жидком металле. Композиты из карбида кремния (SiC), известные своей высокой прочностью при высоких температурах и низким поглощением нейтронов, служат передовыми материалами для оболочек. Фундаментальные различия в эксплуатационных условиях, спектре нейтронов и химии теплоносителя между ВВЭР и быстрыми реакторами определяют эти различные требования к материалам. Таблица 1.6 ниже суммирует конкретные требования к материалам и их выбор для ВВЭР (LWR III+ поколения) и быстрых реакторов, отражая их различные эксплуатационные условия.

Таблица 1.6 — Требования к материалам для ВВЭР и быстрых реакторов.

Тип реактора	Требования	Используемые материалы
ВВЭР (LWR III+ поколения)	Низкое поглощение нейтронов, коррозионная стойкость	Оболочки Zr-1Nb, нержавеющая сталь (316L)
Быстрые реакторы (IV поколения, БРЕСТ-ОД-300)	Высокая прочность при высоких температурах, совместимость с жидким металлом	Сталь ЭП823-Ш, композиты SiC

Причина этих различий в материалах очевидна. Реакторы ВВЭР требуют материалов с низким поглощением нейтронов для поддержания нейтронной экономии в тепловом спектре, в то время как быстрые реакторы, работающие на высокоэнергетических нейтронах, могут использовать материалы с более высоким поглощением нейтронов (например, Mo, Ta). Кроме того, химия теплоносителя в быстрых реакторах, такая как эвтектика свинца и висмута, требует материалов с низкой растворимостью в жидких металлах, что делает защитные покрытия (например, Al_2O_3 на стали) необходимыми.

1.7.2 Свойства и характеристики

Особенности и характеристики материалов покрытий существенно влияют на их производительность в быстрых ядерных реакторах. Коррозионная стойкость, механическая прочность, теплопроводность, устойчивость к нейтронному облучению и совместимость с химией теплоносителя реактора — все это важные аспекты [103].

Металлические сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью и механическими свойствами, но могут быть чувствительны к радиационно-индуцированному охрупчиванию. Керамические покрытия обеспечивают отличную коррозионную стойкость и термическую стабильность, хотя могут иметь слабую адгезию и быть подверженными механическим повреждениям. Композитные материалы предлагают баланс свойств, позволяя создавать индивидуализированные решения для конкретных требований реактора [104].

1.7.3 Пригодность для конкретных приложений

Пригодность материалов покрытий для конкретных реакторных приложений определяется множеством параметров, включая эксплуатационные условия, совместимость материалов и требования к производительности [105]. Например, коррозионно-стойкие металлические сплавы, такие как нержавеющая сталь и никелевые сплавы, широко используются в первичном контуре теплоносителя, который подвергается воздействию высоких температур, давлений и коррозионных условий [106].

В областях, подверженных нейтронному облучению и высоким тепловым градиентам, керамические покрытия, такие как карбид кремния и циркониевые керамики, превосходят благодаря своей внутренней стабильности и низким способностям к поглощению нейтронов [107]. Композитные материалы используются в важных компонентах, требующих механической прочности, коррозионной стойкости и термической стабильности, таких как оболочки стержней управления и внутренние части реакторного сосуда [108].

1.7.4 Рекомендации по выбору подходящего материала

На основе вышеизложенных принципов выбор подходящих материалов покрытий для быстрых ядерных реакторов должен руководствоваться тщательной оценкой требований к производительности, эксплуатационных условий и характеристик материалов [98]. Хотя ни один материал не может предоставить идеальное решение для всех реакторных приложений, тщательный выбор и оптимизация материалов покрытий могут значительно улучшить коррозионную стойкость и управление тонкими пленками, тем самым повышая безопасность и надежность реактора.

Выбор подходящих материалов покрытий для быстрых ядерных реакторов зависит от тщательного анализа эксплуатационных условий, требований к производительности и характеристик материалов [109]. Ниже приведены конкретные рекомендации, основанные на ключевых аспектах:

Коррозионная стойкость Никелевые сплавы, такие как Inconel 625 и Hastelloy C-276, рекомендуются для приложений, требующих уникальной коррозионной стойкости в агрессивных теплоносителях реактора [110]. Эти сплавы обладают высокой устойчивостью к коррозии, окислению и коррозионному растрескиванию под напряжением, что делает их подходящими для компонентов, подвергающихся воздействию высоких температур и коррозионной химии теплоносителя [111].

Устойчивость к нейтронному облучению Керамические покрытия, такие как карбид кремния (SiC) и карбид бора (B_4C), обладают высокой устойчивостью к нейтронному облучению, снижая риск охрупчивания и деградации [112]. Покрытия SiC, в частности, обеспечивают низкое сечение поглощения нейтронов, хорошую теплопроводность и отличные механические свойства, что делает их идеальными для оболочек стержней управления, поглощающих нейтроны, и конструкционных компонентов [113].

Термическая стабильность Оксидные керамики, такие как глинозем (Al_2O_3) и цирконий (ZrO_2), рекомендуются для компонентов, которые должны выдерживать экстремальные термические градиенты и высокие температуры благодаря их высокой термической стабильности, устойчивости к термическому удару и устойчивости к окислению [114,115]. Покрытия из глинозема, в частности, обладают высокой теплопроводностью и механической прочностью, что делает их полезными для теплообменников, внутренних частей реакторного сосуда и приложений топливных оболочек [116].

Механическая прочность В приложениях, требующих высокой механической прочности и вязкости, композитные материалы, такие как полимеры, армированные волокнами (FRP), и металломатричные композиты (MMC), предлагают индивидуализированные решения [117]. FRP, армированные углеродными или стеклянными волокнами, обеспечивают легкие, высокопрочные альтернативы для конструкционных компонентов, в то время как MMC, состоящие из металлических матриц, армированных керамическими волокнами или частицами, предлагают улучшенные механические свойства и устойчивость к износу для компонентов, подверженных механическим нагрузкам и истиранию [118,119].

Совместимость с химией теплоносителя Материалы также должны быть совместимы с химией теплоносителя реактора, чтобы уменьшить коррозию и деградацию. Сплавы нержавеющей стали 316L и 304L часто используются для компонентов, контактирующих с водными теплоносителями, благодаря их хорошей коррозионной стойкости и совместимости с добавками к химии воды [120]. Титановые сплавы, такие как титан марки 2, предпочтительны для приложений, требующих хлоридсодержащих теплоносителей, благодаря их лучшей устойчивости к щелевой и питтинговой коррозии [121].

Требования к производительности: Наконец, выбор материалов покрытий должен определяться конкретными целями производительности, такими как долговечность, надежность, простота обслуживания и затраты на жизненный цикл [122]. Для обеспечения наилучшей

производительности и долговечности компонентов реактора требуется всесторонний подход, учитывающий свойства материалов, эксплуатационные условия и цели производительности. Эти рекомендации предоставляют основу для выбора подходящих материалов покрытий в быстрых ядерных реакторах на основе различных эксплуатационных характеристик и критериев производительности [98]. Однако необходимы обширные испытания материалов, квалификация и валидация производительности, чтобы обеспечить пригодность и соответствие нормативным требованиям и стандартам безопасности.

1.7.5 Оценка карбида кремния (SiC), хромовых покрытий и других материалов

Определение единого «идеального» материала для покрытий в быстрых ядерных реакторах может быть сложным из-за широкого спектра эксплуатационных условий, критериев производительности и характеристик материалов. Карбид кремния (SiC) является одним из материалов, который предлагает убедительное сочетание характеристик и преимуществ для широкого спектра приложений. Таблица 1.7 описывает, что выделяет SiC.

Хотя карбид кремния предлагает значительные преимущества для приложений покрытий в быстрых ядерных реакторах, крайне важно проводить обширные испытания материалов, квалификацию и валидацию производительности, чтобы обеспечить соответствие конкретным эксплуатационным требованиям и нормам безопасности. Доступность материалов, осуществимость производства и экономическая эффективность также являются факторами, которые могут влиять на выбор материала в практическом проектировании и реализации реактора [123,124].

Таблица 1.7 — Оценка материалов для коррозионной стойкости в ядерных реакторах.

Материал	Преимущества	Недостатки
Карбид кремния (SiC)	- Высокая термическая стабильность (до 1600°C) - Отличная коррозионная стойкость к кислотам и щелочам - Низкое термическое расширение, обеспечивающее размерную стабильность - Высокая радиационная стойкость	- Хрупкая природа может создавать проблемы при механических нагрузках - Дорогостоящие и сложные производственные процессы

Продолжение таблицы 1.7

Хромовые покрытия (Cr)	- Обеспечивают твердый защитный слой, повышающий устойчивость к износу - Отличная устойчивость к окислению - Могут наноситься различными методами (гальваническое покрытие, химическое осаждение из паровой фазы)	- Ограниченная эффективность в высоко коррозионных средах без дополнительных покрытий - Возможность сколов или трещин под нагрузкой
Никелевые сплавы (Ni)	- Хорошая коррозионная стойкость в высокотемпературных средах - Отличные механические свойства - Часто используются в критически важных компонентах реактора	- Более дорогие, чем стандартные сплавы - Могут быть подвержены коррозионному растрескиванию под напряжением в определенных условиях
Нержавеющая сталь (Fe/Cr/Ni)	- Хорошая общая коррозионная стойкость - Высокие механические свойства - Экономически эффективна и широко используется в компонентах реактора	- Ограниченная эффективность в экстремальных средах - Может потребовать защитных покрытий для повышения производительности
Циркониевые сплавы (Zr)	- Отличная коррозионная стойкость в высокотемпературной воде - Низкое сечение захвата нейтронов, полезное для реакторных приложений	- Высокая стоимость - Подвержены окислению при высоких температурах
Керамические покрытия	- Высокая твердость и устойчивость к износу - Отличная термическая и химическая стабильность - Могут обеспечивать барьер против коррозионных агентов	- Хрупкая природа может привести к растрескиванию - Сложно наносить равномерно на сложные геометрии

Продолжение таблицы 1.7

Титановые сплавы (Ti)	- Отличная коррозионная стойкость, особенно в кислотных средах - Высокое отношение прочности к весу - Низкое термическое расширение	- Высокая стоимость - Сложно сваривать и обрабатывать по сравнению с другими металлами
Молибден (Mo)	- Высокая температура плавления и отличная прочность при высоких температурах - Хорошая устойчивость к питтингу и щелевой коррозии - Подходит для суровых сред	- Склонность к окислению при повышенных температурах - Дорогой и может быть хрупким при низких температурах
Тантал (Ta)	- Исключительная коррозионная стойкость к кислотам и щелочам - Высокая температура плавления и отличная термическая стабильность - Биосовместим, подходит для чувствительных приложений	- Чрезвычайно высокая стоимость - Ограниченная доступность и сложные процессы изготовления
Алюминий (Al)	- Легкий и обладает хорошей коррозионной стойкостью благодаря естественному оксидному слою - Отличная теплопроводность - Экономически эффективен и прост в изготовлении	- Более низкая прочность по сравнению с другими металлами - Подвержен питтингу и коррозионному растрескиванию в определенных средах

При оценке материалов для коррозионной стойкости в ядерных реакторах выделяются несколько вариантов благодаря их уникальным свойствам и приложениям. Каждый материал предлагает различные преимущества и недостатки, что делает процесс выбора критически важным в зависимости от конкретных условий окружающей среды и эксплуатационных требований.

При оценке материалов для коррозионной стойкости в ядерных реакторах выделяются несколько вариантов благодаря их уникальным свойствам и применениям. Каждый материал предлагает различные преимущества и недостатки, что делает процесс выбора критически важным в зависимости от конкретных условий окружающей среды и эксплуатационных требований.

- **Карбид кремния (SiC)** обеспечивает исключительную термическую стабильность и коррозионную стойкость, что делает его идеальным для экстремальных условий, но его хрупкость создает проблемы в механических приложениях [125].
- **Хромовые покрытия (Cr)** повышают устойчивость к износу и защиту от окисления, но могут потребовать дополнительных покрытий для высоко коррозионных сред [126].
- **Никелевые сплавы и нержавеющая сталь (Ni и Fe/Cr/Ni)** обладают хорошими механическими свойствами и общей коррозионной стойкостью, причем никелевые сплавы особенно подходят для высокотемпературных приложений, несмотря на их стоимость [127,128].
- **Циркониевые сплавы (Zr)** превосходны для высокотемпературных водных сред, хотя их подверженность окислению и высокая стоимость являются заметными недостатками [129].
- **Керамические покрытия** обеспечивают впечатляющую твердость и стабильность, но могут быть хрупкими и сложными в нанесении [130].
- **Титановые сплавы (Ti)** превосходят в кислотных условиях и имеют выгодное отношение прочности к весу, хотя их высокая стоимость и сложность изготовления являются ограничивающими факторами [131].
- **Молибден и тантал (Mo и Ta)** обладают высокой прочностью при высоких температурах и исключительной коррозионной стойкостью, что делает их подходящими для суровых сред, хотя их стоимость и доступность могут ограничивать их использование [132,133].
- **Алюминий (Al)** легкий и экономически эффективный с хорошей коррозионной стойкостью, но может быть менее эффективным в экстремальных средах по сравнению с другими материалами [134].

Выбор подходящего материала или покрытия требует тщательного учета эксплуатационной среды, стоимости и конкретных требований к производительности для обеспечения долговечности

и безопасности компонентов реактора. По мере продолжения исследований, вероятно, появятся новые материалы и методы обработки, которые еще больше улучшат возможности коррозионно-стойких решений в ядерных приложениях.

1.7.6 Предыдущие исследования и экспериментальные данные по коррозионной стойкости

Исследование коррозионной стойкости материалов, используемых в ядерных реакторах, в последние годы привлекло значительное внимание, обусловленное необходимостью повышения безопасности и долговечности компонентов реактора. По мере развития ядерной отрасли понимание того, как различные материалы ведут себя в уникальных условиях реакторных сред, характеризующихся высокими температурами, давлениями и радиацией, является критически важным.

Этот раздел рассматривает ключевые выводы из предыдущих исследований, сосредоточенных на различных материалах и покрытиях, в частности на карбиде кремния (SiC) и хромовых покрытиях, которые зарекомендовали себя как перспективные кандидаты для улучшения коррозионной стойкости в ядерных приложениях. Анализ включает оценку их производительности в агрессивных средах, сравнение с традиционными материалами и информацию о новаторских технологиях покрытий. Основные выводы из литературы включают:

1. **Карбид кремния (SiC)**:

- **Высокотемпературная производительность**: Исследования показали, что SiC демонстрирует исключительную термическую стабильность, сохраняя свою целостность при температурах, превышающих 1600°C. Эксперименты подтвердили, что SiC сохраняет свои механические свойства и коррозионную стойкость даже в высокотемпературных водных средах, что делает его сильным кандидатом для критически важных компонентов реактора [135].
- **Радиационная стойкость**: Экспериментальные данные указывают на превосходную устойчивость SiC к радиационным повреждениям по сравнению с традиционными металлами и сплавами. Исследования с нейтронным облучением показали минимальную деградацию структурных свойств SiC, подчеркивая его потенциал для долгосрочного использования в ядерных приложениях.
- **Коррозионная стойкость**: Исследования коррозионного поведения SiC в агрессивных средах, таких как высокотемпературный пар, показали низкие скорости коррозии. Сравнительные

исследования продемонстрировали, что SiC превосходит многие традиционные материалы, включая нержавеющие стали и никелевые сплавы, в устойчивости к окислительным и восстановительным коррозионным процессам [136].

2. **Хромовые покрытия**:

- **Улучшение базовых материалов**: Многочисленные исследования подчеркивают эффективность хромовых покрытий в повышении коррозионной стойкости подложек, таких как нержавеющая сталь и углеродистая сталь. Исследования показывают, что хром формирует стабильный пассивный оксидный слой, который значительно снижает восприимчивость к питтинговой и щелевой коррозии [137,138].
- **Применение в высокорадиационных средах**: Экспериментальные работы показали, что хромовые покрытия сохраняют свои защитные качества даже при высоком радиационном воздействии. Исследования задокументировали устойчивость этих покрытий к коррозионной деградации в компонентах реактора, подверженных интенсивным радиационным полям.
- **Толщина покрытия и производительность**: Исследования выявили корреляцию между толщиной хромовых покрытий и их производительностью в коррозионных средах. Более толстые покрытия обычно обеспечивают лучшую защиту; однако исследования также указывают, что чрезмерно толстые покрытия могут приводить к проблемам, таким как растрескивание или отслаивание под механическим напряжением [139,140].

3. **Сравнительные исследования материалов**:

- **Никелевые сплавы против нержавеющей стали**: Сравнительные исследования оценили коррозионную стойкость никелевых сплавов и нержавеющих сталей в высокотемпературной воде. Выводы свидетельствуют, что никелевые сплавы демонстрируют превосходную устойчивость к коррозионному растрескиванию под напряжением, особенно в средах, богатых хлоридами, что делает их более подходящими для определенных реакторных приложений [141].
- **Долгосрочные исследования воздействия**: Продольные исследования отслеживали деградацию различных материалов в течение длительного времени в симулированных реакторных средах. Эти исследования предоставили важные данные о долговременной производительности материалов, показывая, что, хотя некоторые сплавы могут изначально хорошо работать, со временем они могут подвергаться значительной деградации из-за локализованных коррозионных механизмов [142].

4. **Инновации в технологиях покрытий**:

- **Нанокомпозитные покрытия**: Недавние исследования сосредоточены на разработке нанокомпозитных покрытий, включающих наночастицы для повышения коррозионной стойкости. Исследования показывают, что эти покрытия могут обеспечивать улучшенные барьерные свойства и механическую прочность по сравнению с традиционными покрытиями, что делает их перспективными кандидатами для ядерных приложений [143,144].
- **Многослойные покрытия**: Исследования многослойных систем покрытий показали, что чередующиеся слои различных материалов могут синергетически повышать коррозионную стойкость. Исследования продемонстрировали, что такие покрытия могут эффективно смягчать коррозию в различных эксплуатационных условиях, превосходя однослойные покрытия во многих случаях [145,146].

В целом, исследования показывают, что, хотя традиционные материалы, такие как нержавеющая сталь и никелевые сплавы, играют устоявшуюся роль в реакторных приложениях, передовые материалы, такие как SiC, и новаторские технологии покрытий, включая хромовые и нанокомпозитные покрытия, предлагают значительные преимущества в коррозионной стойкости. Продолжение исследований в этой области необходимо для разработки материалов, способных выдерживать требовательные условия ядерных реакторов, обеспечивая безопасность и надежность в долгосрочной перспективе.

1.8 Физические методы исследования структуры и электрофизических свойств покрытий

физическая диагностика является критически важным компонентом в протоколах технического обслуживания и безопасности ядерных реакторов, особенно при оценке защитных покрытий, нанесенных на реакторные материалы [147]. Учитывая экстремальные условия, в которых работают ядерные реакторы, характеризующиеся высокими температурами, давлениями и радиацией, обеспечение целостности материалов и покрытий имеет первостепенное значение [148,149]. Физические методы исследования позволяют оценивать состояние этих материалов без их повреждения, предоставляя важные данные об их состоянии и производительности с течением времени.

По мере старения ядерных реакторов и воздействия различных эксплуатационных нагрузок возрастает потенциал деградации материалов. Коррозия, износ и радиационные эффекты могут

снижать эффективность защитных покрытий, увеличивая риск отказа [150]. Поэтому регулярный мониторинг с использованием методов физической диагностики необходим не только для обеспечения безопасности, но и для оптимизации графиков технического обслуживания и продления срока службы компонентов реактора [151].

Этот раздел рассмотрит ряд методов физической диагностики, подробно описывая их принципы, применения и преимущества в оценке целостности покрытий в средах ядерных реакторов [152]. Используя методы, представленные в таблице 1.8, операторы могут глубже понять производительность покрытий, рано выявлять дефекты и принимать обоснованные решения относительно технического обслуживания и замены.

Таблица 1.8 — Сравнение применения и характеристик различных методов физической диагностики.

Технология	Объект тестирования	Область применения	Преимущества	Недостатки
Рентгеновское тестирование (RT или XRT)	Внутренние дефекты	Литые изделия, сварные швы, неметаллические изделия, композитные материалы	Не ограничено материалом и геометрией; постоянные записи; обнаруживает объемные дефекты, такие как пористость	Сложно обнаружить перпендикулярные трещины; строгие требования безопасности; высокая стоимость; длительный цикл обнаружения
Ультразвуковое тестирование (UT)	Поверхностные и внутренние дефекты	Поковки, сварные швы, клеевые соединения, неметаллические материалы	Чувствительность к дефектам; быстрые результаты; точное определение местоположения дефектов	Требуется связующий агент; низкая скорость; сложно для малых или тонких компонентов

Продолжение таблицы 1.8

Магнитно-порошковое тестирование (MT)	Поверхностные и подповерхностные дефекты	Ферромагнитные материалы	Высокая чувствительность к поверхностным дефектам; интуитивно понятные результаты	Ограничено ферромагнитными материалами; сложно количественно оценить дефекты
Проникающее тестирование (PT)	Поверхностные открытые дефекты	Различные не рыхлые материалы	Простота эксплуатации; высокая чувствительность; интуитивно понятные результаты	Обнаруживает только открытые поверхностные дефекты; сложный процесс; летучий испытательный раствор
Тестирование вихревыми токами (ECT)	Поверхностные и подповерхностные дефекты	Проводящие материалы	Автоматизировано; не требует очистки поверхности; быстро	Чувствительно к краевым эффектам и геометрии; склонно к ложным срабатываниям
Инфракрасная термография (IR или IRT)	Поверхностные и структурные повреждения	Металлические и неметаллические материалы	Быстро; большая область обнаружения; интуитивно понятные результаты	Требуются сложные математические модели для структурного анализа; ограниченная глубина обнаружения

1.8.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), показанная на рисунке 1.4, представляет собой мощную технику визуализации, которая обеспечивает получение изображений поверхности материалов с высоким разрешением [153]. Путем сканирования сфокусированным электронным лучом по образцу СЭМ предоставляет подробную информацию о топографии и составе. Этот метод особенно полезен для анализа микроструктурных особенностей и понимания поверхностных явлений в покрытиях. Ключевые параметры:

- **Ускоряющее напряжение**: Обычно в диапазоне от 1 кВ до 30 кВ, влияет на глубину проникновения и разрешение.
- **Увеличение**: В диапазоне от 10x до более 1,000,000x, позволяет детально наблюдать особенности поверхности.

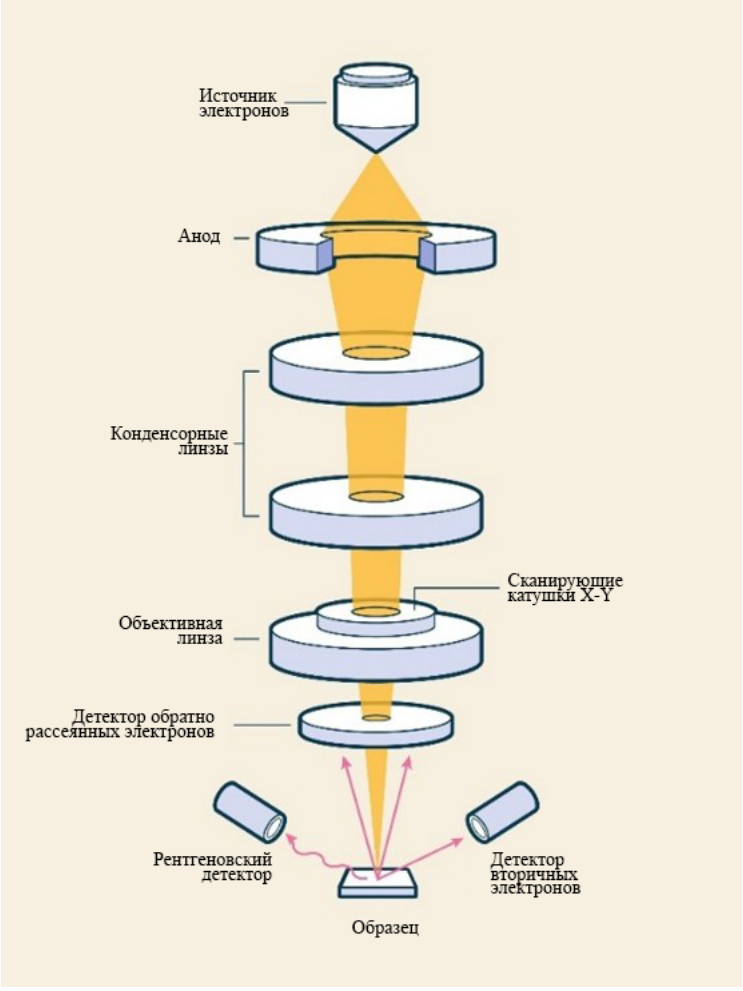

Рисунок 1.4 — Ближний взгляд на микроскоп СЭМ.

Применение: СЭМ широко используется для оценки морфологии поверхности покрытий, выявления дефектов и анализа механизмов деградации в реакторных материалах [154]. Таблица 1.9 предоставляет дополнительную информацию:

Таблица 1.9 — Преимущества, недостатки и ограничения СЭМ.

Преимущества	Недостатки	Ограничения
Предоставляет информацию о морфологии и составе поверхности	Образцы могут требовать покрытия проводящим слоем, если они непроводящие	Ограничено анализом поверхности; более глубокие слои не оцениваются
Может сочетаться с ЭДС для элементного анализа	Не предоставляет информацию о внутренних структурах	Требует вакуумных условий, которые могут быть неподходящими для всех образцов

1.8.2 Рентгеновская дифракция (РСА)

Рентгеновская дифракция (РСА), показанная на рисунке 1.5, — это техника, используемая для определения кристаллической структуры материалов. Направляя рентгеновские лучи на образец, создается дифракционная картина, которая раскрывает информацию о фазовом составе и кристаллической структуре материала [155]. Этот метод важен для понимания того, как покрытия могут работать в условиях реактора. Ключевые параметры:

- **Угол рассеяния (2θ)**: Обычно анализируется от 5° до 90°, предоставляя информацию о кристалличности.
- **Длина волны**: Обычно используется излучение Cu Kα (0,154 нм) для исследования кристаллических структур.
- **Интенсивность пиков**: Указывает на чистоту фазы и кристалличность.

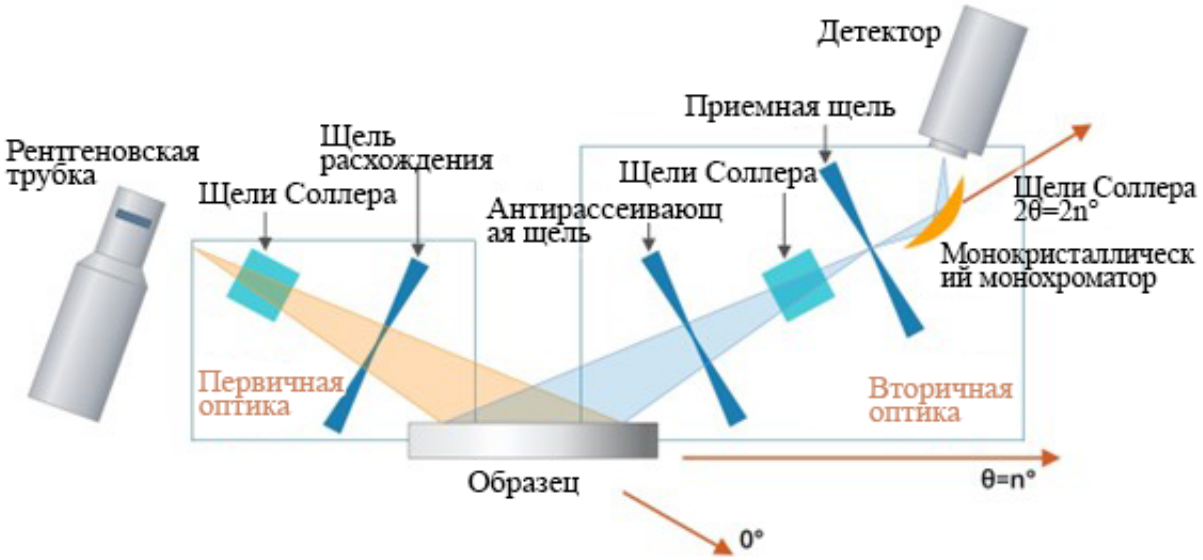

Рисунок 1.5 — Аппарат рентгеновской дифракции.

Применение: РСА ценна для анализа кристаллических фаз в покрытиях, оценки их стабильности и понимания коррозионной стойкости [156]. Таблица 1.10 предоставляет дополнительную информацию:

Таблица 1.10 — Преимущества, недостатки и ограничения РСА.

Преимущества	Недостатки	Ограничения
Физический метод, может анализировать объемные материалы	Требует кристаллических образцов; аморфные материалы могут не давать полезных данных	Ограничено анализом поверхности и приповерхностных слоев; более глубокие слои могут быть недоступны
Предоставляет количественный анализ фаз и кристалличности	Интерпретация сложных узоров может быть затруднительной	Требует тщательной подготовки образцов для избежания предпочтительной ориентации

1.8.3 In Situ рентгеновская дифракция

In Situ рентгеновская дифракция, показанная на рисунке 1.6, позволяет в реальном времени отслеживать изменения фаз и структурную эволюцию покрытий в эксплуатационных условиях [157]. Эта техника особенно полезна для изучения того, как покрытия реагируют на факторы окружающей среды, такие как температура и радиация, во время работы реактора. Ключевые параметры:

- **Контроль температуры**: Обычно в диапазоне от комнатной температуры до более 1000°C.
- **Временное разрешение**: Может варьироваться от миллисекунд до секунд для захвата динамических процессов.

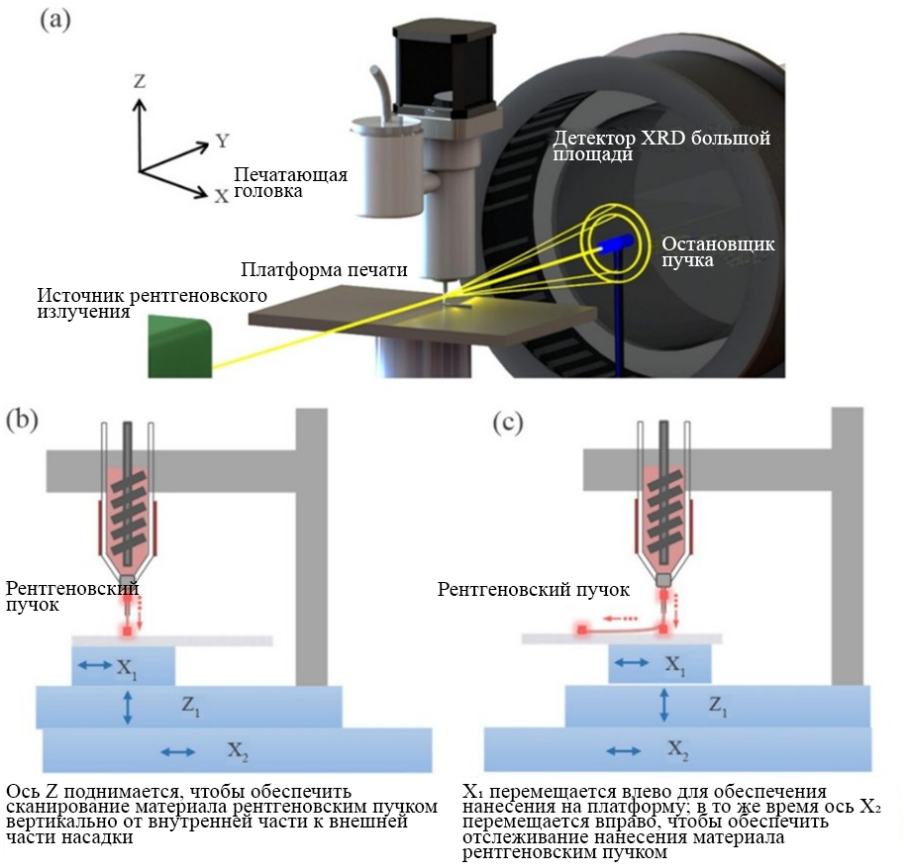

Рисунок 1.6 — (a) Схематическая экспериментальная установка для in situ временно-разрешенной РСА процесса аддитивного производства экструзией материала, включая (b) начальную экструзию материала и (c) осаждение материала на платформу.

Применение: In situ PCA используется для изучения стабильности покрытий в условиях, подобных реакторным, и наблюдения механизмов деградации в реальном времени. Таблица 1.11 предоставляет дополнительную информацию:

Таблица 1.11 — Преимущества, недостатки и ограничения In Situ PCA.

Преимущества	Недостатки	Ограничения
Дает представление о динамических процессах в материалах	Требует специализированного оборудования и условий	Может потребовать высокоэнергетические рентгеновские лучи, которые могут быть дорогостоящими
Позволяет наблюдать фазовые переходы во время эксплуатации	Анализ данных может быть сложным из-за мониторинга в реальном времени	Ограничено специфическими экспериментальными установками; не все реакторы могут поддерживать измерения in situ

1.8.4 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС)

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС) обычно сочетается с СЭМ для проведения элементного анализа материалов. При бомбардировке образца электронами, как показано на рисунке 1.7, он излучает характеристические рентгеновские лучи, которые можно анализировать для определения элементного состава [158]. Этот метод важен для понимания химического состава покрытий. Ключевые параметры:

- **Эффективность обнаружения**: Обычно около 30–50%, влияет на точность элементного анализа.
- **Разрешение пиков**: Обычно в диапазоне от 130 эВ до 200 эВ, определяет способность различать элементы.
- **Количественный анализ**: Требует калибровочных стандартов для точного определения состава.

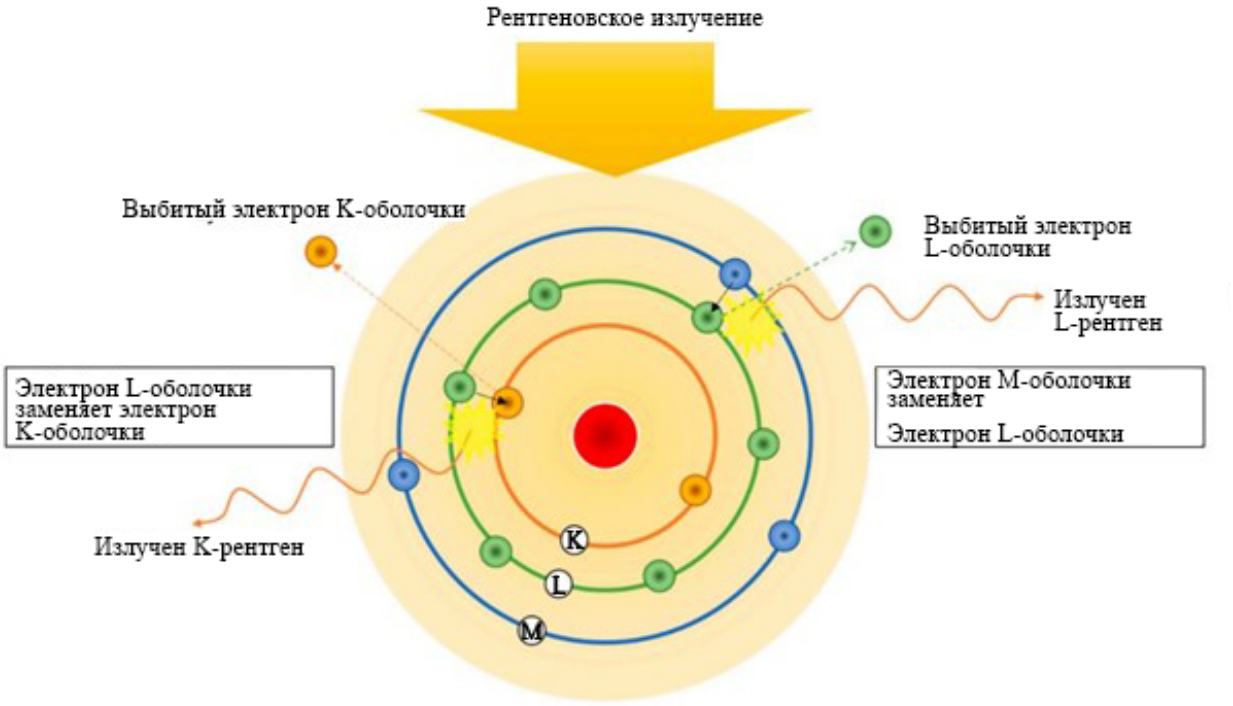

Рисунок 1.7 — Принцип работы энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Применение: ЭДС анализирует элементный состав покрытий, выявляет загрязнения и оценивает изменения из-за коррозии [159]. Таблица 1.12 предоставляет дополнительную информацию:

Таблица 1.12 — Преимущества, недостатки и ограничения ЭДС.

Преимущества	Недостатки	Ограничения
Обеспечивает быстрый качественный и количественный элементный анализ	Ограничено анализом поверхности и приповерхностных слоев	Требуются хорошо подготовленные образцы для точных результатов
Может выполняться одновременно с визуализацией СЭМ	Предел обнаружения для легких элементов может быть низким	Неподходит для однородных образцов с низким атомным номером

1.8.5 Тестирование вихревыми токами (ECT)

Тестирование вихревыми токами (ECT) — это метод физической диагностики, использующий электромагнитную индукцию для обнаружения поверхностных и подповерхностных дефектов в проводящих материалах (см. рисунок 1.8). При прохождении переменного тока через катушку создается осциллирующее магнитное поле, которое индуцирует вихревые токи в материале, выявляя дефекты. Ключевые параметры:

- **Частота**: В диапазоне от 1 кГц до нескольких МГц; более высокие частоты повышают чувствительность к меньшим дефектам.
- **Подъем зонда**: В идеале минимизируется (менее 1 мм) для точных измерений.
- **Размер и форма дефекта**: Способен обнаруживать дефекты, как правило, больше 0,1 мм.

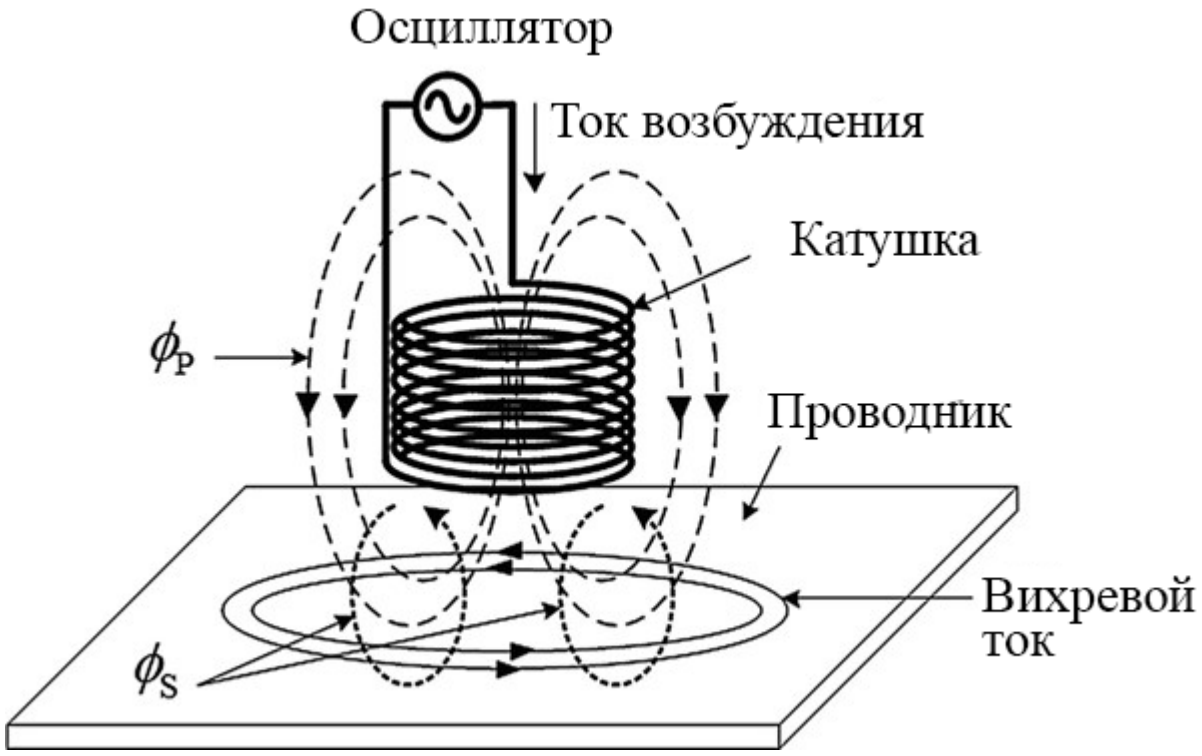

Рисунок 1.8 — Концептуальная диаграмма принципа тестирования вихревыми токами.

Применение: ECT эффективен для оценки толщины покрытий и обнаружения трещин, ямок и других разрывов в сосудах и трубопроводах реактора [160]. Таблица 1.13 предоставляет дополнительную информацию:

Таблица 1.13 — Преимущества, недостатки и ограничения ECT.

Преимущества	Недостатки	Ограничения
Высокая чувствительность к малым поверхностным дефектам	Ограничено проводящими материалами; непроводящие покрытия не тестируются	Условия поверхности (например, шероховатость, покрытия) могут влиять на результаты
Предоставляет данные в реальном времени для быстрых оценок	Глубина проникновения ограничена, обычно 1–3 мм	Требуется калибровка для точной оценки размера дефекта

1.8.6 Четырехзондовое тестирование сопротивления (FPP)

Четырехзондовое тестирование сопротивления (FPP) — это техника, используемая для измерения электрического сопротивления материалов, которое может быть связано с качеством и целостностью покрытия. Как показано на рисунке 1.9, этот метод включает размещение четырех зондов в контакте с материалом для измерения падения напряжения на внутренних зондах при прохождении тока через внешние зонды [161]. Ключевые параметры:

- **Расстояние между зондами**: Обычно в диапазоне от 0,1 мм до 10 мм; меньшее расстояние повышает чувствительность для тонких покрытий.
- **Уровень тока**: Варьируется в зависимости от материала; типичные значения находятся в диапазоне от микроампер до миллиампер.
- **Температурные условия**: Измерения часто проводятся при контролируемых температурах для минимизации вариабельности.

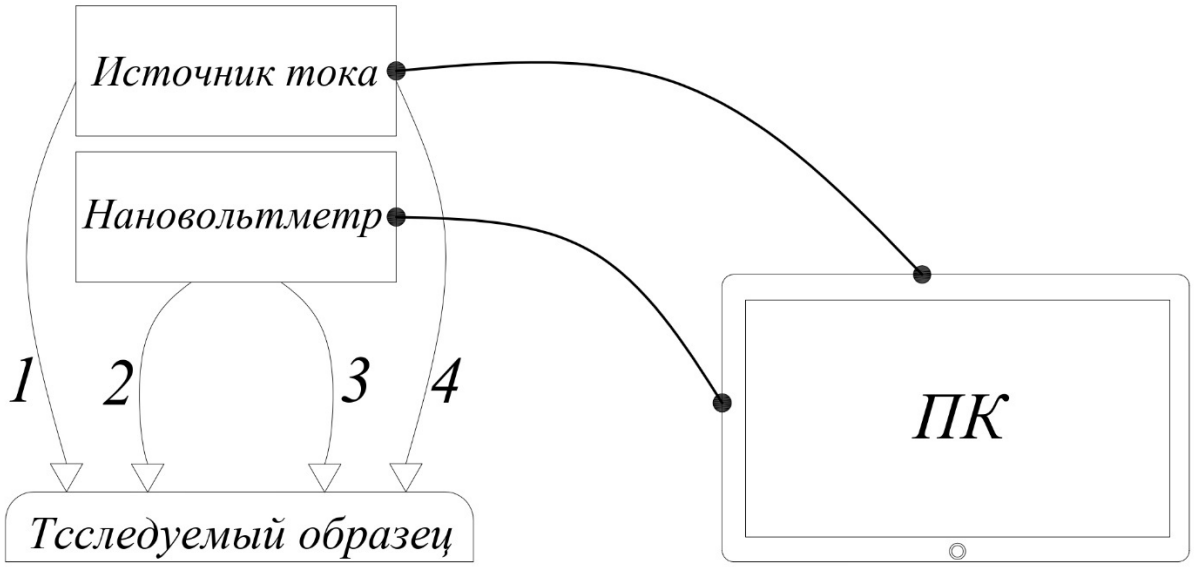

Рисунок 1.9 — Автоматизированный стенд для измерения электрического сопротивления металлов и сплавов методом четырех зондов: 1, 4 — контакты для подачи тока на образец, 2, 3 — контакты для измерения напряжения на участке.

Применение: Эта техника используется для оценки равномерности и целостности покрытий, особенно для выявления коррозии под покрытиями и оценки электрической проводимости [162]. Таблица 1.14 предоставляет дополнительную информацию:

Таблица 1.14 — Преимущества, недостатки и ограничения FPP.

Преимущества	Недостатки	Ограничения
Неинвазивный метод, предоставляет немедленную обратную связь о свойствах материала	Требует тщательной калибровки для точных результатов	Неподходит для непроводящих материалов или покрытий
Высокая чувствительность к изменениям сопротивления, идеально для обнаружения деградации покрытий	Присутствие поверхностных загрязнений может влиять на измерения	Результаты могут зависеть от геометрии образца и состояния поверхности

1.8.7 Измерение термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС)

Измерения термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС) оценивают термоэлектрические свойства материалов, предоставляя информацию о механизмах деградации покрытий. Эта техника измеряет напряжение, генерируемое в материале из-за температурного градиента, как показано на рисунке 1.10, что может указывать на изменения в микроструктуре [163]. Ключевые параметры:

- **Температурный градиент**: Обычно в диапазоне от 10°C до 1000°C; большие градиенты усиливают термоэлектрические отклики.
- **Однородность материала**: Вариации свойств материала могут значительно влиять на измерения ЭДС.
- **Среда измерений**: Условия окружающей среды (давление, влажность) должны контролироваться для обеспечения согласованности.

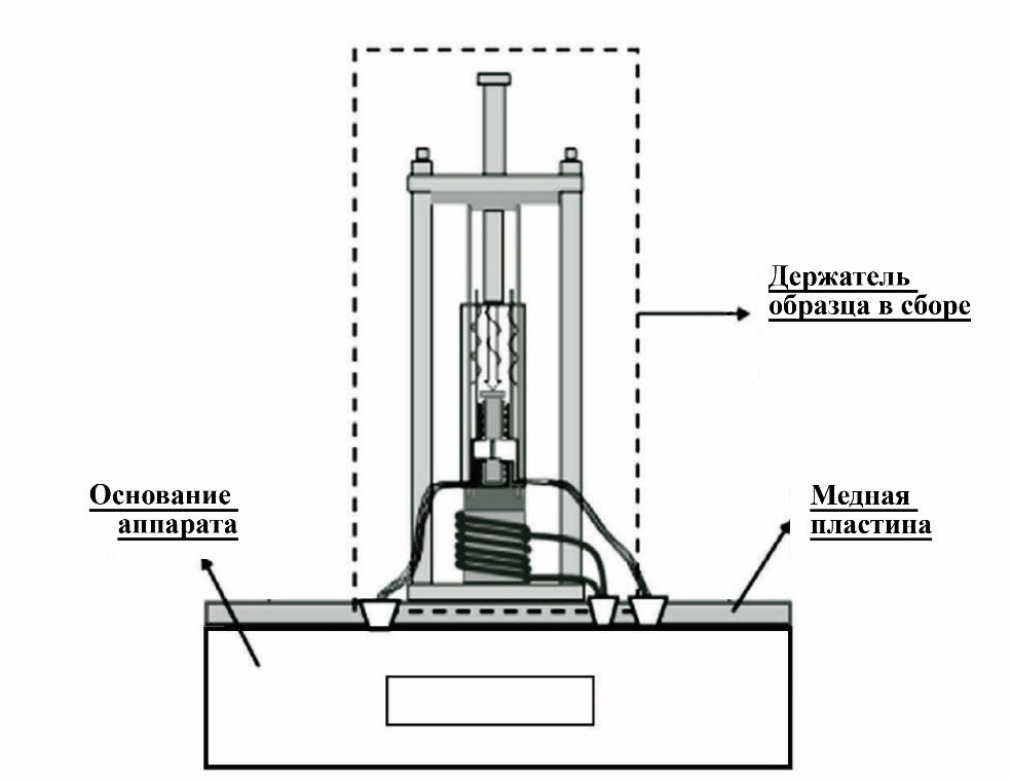

Рисунок 1.10 — Схематическое изображение установки.

Применение: ТермоЭДС оценивает производительность покрытий в условиях термического циклирования и помогает выявить потенциальные режимы отказа [164]. Таблица 1.15 предоставляет дополнительную информацию:

Таблица 1.15 — Преимущества, недостатки и ограничения термоЭДС.

Преимущества	Недостатки	Ограничения
Физический метод, позволяющий получать немедленную информацию о свойствах материала.	Требуется точный контроль температуры для получения достоверных измерений.	Не подходит для всех материалов; требует специфических термоэлектрических свойств.
Полезен для изучения влияния термических напряжений на материалы.	Интерпретация результатов может быть сложной и зависит от свойств материала.	Внешние факторы могут влиять на результаты, что требует контролируемых условий.

1.9 Значимость физических методов в оценке материалов ядерных реакторов

Значимость физической диагностики в оценке покрытий и материалов в ядерных реакторах невозможно переоценить. Поскольку ядерная энергия продолжает играть важную роль в глобальном энергетическом ландшафте, обеспечение безопасности, надежности и долговечности компонентов реактора имеет первостепенное значение [165–167]. Физические методы исследования критически важны для оценки целостности материалов без ущерба для их функциональности или причинения повреждений. Ниже приведены ключевые факторы, подчеркивающие важность физической диагностики в этом контексте:

- **Обеспечение безопасности**: Главным приоритетом в эксплуатации ядерных реакторов является безопасность. Физическая диагностика позволяет рано выявлять потенциальные отказы, такие как трещины, отслаивание или коррозия, которые могут привести к катастрофическим событиям, если их не устранить. Выявляя проблемы до их эскалации, физическая диагностика способствует общей безопасности операций реактора, защищая персонал и общественность. Регулярные проверки помогают гарантировать, что реакторы работают в рамках определенных параметров безопасности, минимизируя риск аварий и экологических угроз.

- **Экономическая эффективность**: Регулярные проверки физическими методами могут значительно снизить долгосрочные затраты на техническое обслуживание. Раннее выявление и устранение проблем позволяют операторам предотвращать дорогостоящие ремонты, незапланированные простои и необходимость обширной замены компонентов. Более того,

возможность мониторинга покрытий и материалов в реальном времени позволяет более стратегически планировать техническое обслуживание, оптимизируя распределение ресурсов. Этот проактивный подход не только продлевает срок службы компонентов реактора, но и повышает экономическую жизнеспособность проектов ядерной энергетики.

- **Соответствие нормативным требованиям**: Ядерные реакторы подлежат строгим нормативным стандартам, которые предписывают регулярные проверки и протоколы технического обслуживания. Физическая диагностика предоставляет необходимую документацию и доказательства соответствия этим нормам, гарантируя, что реакторы работают в безопасных параметрах и соответствуют отраслевым стандартам. Соблюдение нормативных требований не только защищает общественное здоровье, но и поддерживает репутацию ядерной отрасли.

- **Операционная эффективность**: Физические методы исследования способствуют непрерывному мониторингу материалов реактора, позволяя применять проактивные стратегии технического обслуживания. Понимая состояние покрытий и материалов, операторы могут оптимизировать графики технического обслуживания, минимизируя незапланированные простои и максимизируя доступность реактора. Эта операционная эффективность имеет решающее значение для поддержания общей производительности выработки ядерной энергии, гарантируя, что реакторы могут надежно удовлетворять энергетические потребности.

- **Увеличение срока службы материалов**: Возможность мониторинга целостности покрытий и материалов помогает продлить срок службы компонентов реактора. Раннее выявление износа и деградации позволяет проводить своевременные вмешательства, которые повышают долговечность и надежность материалов, используемых в суровых реакторных средах. Этот акцент на долговечности материалов способствует меньшему количеству замен и ремонтов, что, в свою очередь, снижает эксплуатационные затраты.

- **Исследования и разработки**: Физические методы исследования также играют ключевую роль в исследованиях и разработках, направленных на улучшение материалов и покрытий. Предоставляя информацию о механизмах отказа и производительности в эксплуатационных условиях, физическая диагностика способствует постоянным инновациям в создании более устойчивых материалов, специально разработанных для ядерных приложений. Эти исследования не только улучшают текущие технологии, но и прокладывают путь для будущих достижений в проектировании и эксплуатации ядерных реакторов.

- **Мониторинг окружающей среды**: Помимо оценки материалов, физическая диагностика может использоваться для мониторинга условий окружающей среды внутри реактора, таких как колебания температуры и уровни радиации. Эти данные могут информировать протоколы безопасности и эксплуатационные корректировки, гарантируя, что реакторы функционируют безопасно в пределах своих эксплуатационных лимитов. Проактивный мониторинг окружающей среды помогает смягчить риски, связанные с экологическими воздействиями, дополнительно укрепляя роль ядерной энергии как устойчивого источника энергии.

В заключение, интеграция физической диагностики в эксплуатационную структуру ядерных реакторов необходима для поддержания безопасности, снижения затрат, обеспечения соответствия нормам и повышения операционной эффективности. Используя комбинацию передовых методов физических методов, операторы могут эффективно отслеживать состояние покрытий и материалов, в конечном итоге способствуя устойчивому и безопасному производству ядерной энергии [168–170]. С учетом растущей важности ядерной энергии в решении глобальных энергетических вызовов роль физической диагностики в обеспечении надежности и безопасности реакторных материалов становится более критической, чем когда-либо.

ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА И КОМПЛЕКСНЫЕ МЕТОДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ СЛОЕВ

Эта глава предоставляет всестороннюю основу для материалов и методов, используемых для исследования применения и эффективности защитных покрытий в реакторных средах. Поскольку производительность и долговечность компонентов реактора имеют первостепенное значение для безопасности и эффективности, понимание методологий, применяемых при выборе материалов и подготовке подложек, является важным. В области инженерии и материаловедения защитные покрытия играют ключевую роль в повышении производительности реакторных сталей. Эти покрытия выполняют множество функций, включая коррозионную стойкость, термическую стабильность и механическую прочность, что крайне важно в экстремальных эксплуатационных условиях. Уникальные свойства циркония (Zr), хрома (Cr), молибдена (Mo)/тантала (Ta) и алюминия (Al) определяют выбор материалов покрытий, значительно влияя на долговечность и эффективность компонентов реактора.

Безопасность и эффективность ядерных реакторов в значительной степени зависят от производительности их основных компонентов, которые часто подвергаются экстремальным условиям [171,172]. Подготовка и нанесение этих покрытий требуют точных методологий для обеспечения оптимальной адгезии и производительности. Методы обработки поверхности, включая физическое осаждение из паровой фазы (PVD) и обработку электронным лучом, играют важную роль в создании подходящих условий для нанесения покрытий [173–175]. Эти методы не только подготавливают подложку, но и влияют на микроструктуру и свойства самих покрытий. Более того, оценка этих покрытий требует надежной основы для физической диагностики и анализа. Используя такие методы, как измерение термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС) и тесты сопротивления, исследователи могут оценивать производительность покрытия без ущерба для его целостности. Понимание методологий, лежащих в основе этих процедур тестирования, имеет решающее значение для интерпретации результатов и подтверждения эффективности покрытий.

2.1 Выбор материалов и подготовка

Выбор материалов покрытий является ключевым аспектом проектирования и эксплуатации ядерных реакторов и других высокопроизводительных систем. Материалы, используемые в конструкции реактора, должны выдерживать экстремальные условия, включая высокие

температуры, радиационное воздействие и коррозионные среды. Этот раздел подробно рассматривает критерии, типы и аспекты, связанные с выбором реакторных сталей для оптимальной производительности и безопасности.

2.1.1 Выбор материалов покрытий и защитных слоев

В настоящее время циркониевые сплавы широко используются в ядерной энергетике для изготовления коррозионно-стойких основных компонентов, таких как топливные оболочки и другие конструкционные элементы в реакторах с водой под давлением (PWR), благодаря их низкому сечению захвата тепловых нейтронов, высокой коррозионной и радиационной стойкости и приемлемым механическим свойствам [176–178]. Циркониевые сплавы имеют преимущества, но их недостатком является взаимодействие с водяным паром при высоких температурах, что может привести к авариям [179]. ИЗотермическая реакция между Zr и водяным паром выделяет взрывоопасный водород и тепло, вызывает охрупчивание оболочек и уменьшает их начальную толщину из-за окисления [180]. Реакция начинается при 950°C и становится самоподдерживающейся при 1200°C. Аварии на АЭС Три-Майл-Айленд и Фукусима служат примерами [181]. В настоящее время для повышения производительности циркониевых сплавов как в нормальных условиях эксплуатации (360°C, 18.6 МПа), так и в потенциальных аварийных ситуациях, таких как потеря теплоносителя (LOCA) [182,183], разрабатываются различные подходы, включая создание новых материалов, таких как сплавы Mo [14,142], SiC [184,185] и передовые стали [36,186]. Однако этот метод дорогостоящий и трудоемкий. Альтернативный подход — нанесение защитных покрытий на оболочки, что дешевле, проще и более осуществимо. Эти покрытия должны соответствовать тем же требованиям, что и циркониевые оболочки, включая устойчивость к высокотемпературному окислению, низкую скорость поглощения водорода и хорошую адгезию к цирконию [172,187].

На данный момент хром является наиболее перспективным материалом защитного покрытия для оболочек из циркониевых сплавов благодаря своим свойствам, таким как коррозионностойкая оксидная пленка [188], хорошая адгезия [189] и малое сечение захвата тепловых нейтронов [190]. Однако скорость взаимодиффузии хрома в цирконий увеличивается при высоких температурах, что приводит к образованию интерметаллического соединения на границе покрытие-подложка, Cr_2Zr, которое увеличивает проникновение кислорода в циркониевый сплав [126]. Чтобы предотвратить высокотемпературное взаимодействие между Cr и Zr, между защитным покрытием и циркониевой подложкой должен быть нанесен диффузионный барьер [47,150,191–193]. Этот барьер должен

взаимодействовать с цирконием без образования эвтектик (выше 1332°C), предотвращать взаимодействие хрома и других материалов с циркониевым сплавом и не влиять на экономику реактора, обеспечивая устойчивое функционирование топливных оболочек с хромовым покрытием [194].

Исследования показали, что образцы циркониевых сплавов могут быть окислены с использованием многослойных защитных покрытий. Ван и др. [195] использовали плазменное электролитическое окисление для формирования подслоя ZrO_2 (~6 мкм толщиной) между циркониевым сплавом и хромовым покрытием (~4 мкм толщиной), полученным с помощью фильтрованного катодного вакуумного дугового осаждения, эффективно предотвращая диффузию O и Cr в Zr-сплав при температурах 900–1100°C. Крейчи и др. нанесли толстое многослойное покрытие CrN/Cr на Zr-сплав с использованием магнетронного напыления [126]. Высокотемпературное паровое окисление при 1365°C привело к образованию слоя ZrN, ограничивающего взаимодиффузию Cr-Zr примерно на 2 минуты. Однако толстые керамические покрытия могут трескаться из-за различий в коэффициентах теплового расширения между Cr и Zr. Были предложены многослойные покрытия CrN/Cr для повышения устойчивости к растрескиванию при высоких температурах [196]. Результаты показали, что образование Cr_2Zr происходило при более высоких температурах, чем в случае однослойных хромовых покрытий [92]. Однако тонкие многослойные покрытия CrN/Cr имели краткосрочный эффект и требуют улучшения. Молибден также является перспективным барьерным слоем для предотвращения взаимодиффузии Cr-Zr в реакторах. Его благоприятные характеристики включают низкий коэффициент диффузии в β-Zr по сравнению с хромом, высокую теплопроводность (139 Вт/(м*К)), высокую температуру плавления (2623°C), приемлемое сечение захвата тепловых нейтронов (2.5 барн) и возможность образования эвтектик при более высоких температурах (1550°C) [197]. Исследования показали, что подслой Mo толщиной 12–15 мкм может эффективно предотвращать взаимодиффузию Cr-Zr при 1200°C в течение нескольких десятков минут [132,198]. Однако такие толстые покрытия могут существенно влиять на экономику реактора из-за увеличенного захвата тепловых нейтронов [199]. Подслои Mo (2–5 мкм толщиной) также наносились с использованием физического осаждения из паровой фазы (PVD) между циркониевым сплавом и хромовыми покрытиями (10–12 мкм толщиной) [200]. После 60 минут испытаний на высокотемпературное окисление воздухом при 1100°C остаточная толщина хрома в системе Cr/Mo/Zr уменьшалась медленнее, чем в системе Cr/Zr. Требуются дополнительные исследования кинетики окисления и поведения получаемых подслоев Cr-Mo и Mo-Zr. Другое защитное покрытие изучалось рядом исследовательских групп, рассматривающих возможность

использования тугоплавких металлов в качестве барьерных подслоев [133,201,202]. Однако многие тугоплавкие металлы имеют значительно большие сечения захвата тепловых нейтронов по сравнению с цирконием (0.18 барн): гафний (104 барн), родий (143.5 барн) и иридий (211 барн). Вольфрам (18.1 барн), тантал (20.4 барн) и особенно молибден (2.48 барн) имеют относительно небольшие сечения [190].

Исследование Исаева и др. предполагает, что чистые Ti, V и Ru в качестве диффузионных барьеров неэффективны из-за их неспособности предотвращать взаимодиффузию и образования хрупких интерметаллидов с Cr и Zr [201]. Перспективными материалами являются Ta, Nb и W благодаря их низкой взаимодиффузии в системе подложка/барьер/покрытие до 1500°C. Тантал не образует интерметаллические фазы с цирконием и имеет различную растворимость в β-Zr и хроме [203]. Растворимость в β-Zr составляет 13.3 ат.% при 1200°C и 7.7 ат.% при 1000°C. В то же время растворимость тантала в хроме составляет примерно 1 ат.%; растворимость хрома в тантале — 5 ат.% [204]. Однако реальное поведение диффузионного барьера из тантала не изучалось.

Алюминий (Al) широко используется в качестве защитного покрытия для коррозионной стойкости благодаря своим уникальным свойствам. Ключевым преимуществом является его способность формировать само-пассивирующий оксидный слой (Al_2O_3), который естественным образом развивается в плотный, химически инертный барьер (толщиной 2–3 нм), препятствующий проникновению кислорода и влаги, предотвращая дальнейшее окисление [205]. Этот слой можно усилить до 25–150 мкм с помощью процессов, таких как анодирование, значительно повышая долговечность. Алюминий также действует как жертвенный анод благодаря своему низкому электрохимическому потенциалу (-1.67 В относительно стандартного водородного электрода), преимущественно корродируя для защиты подложек, таких как сталь, в суровых средах, таких как морские или промышленные условия. Кроме того, он сохраняет термическую стабильность до 400°C, что делает его идеальным для высокотемпературных приложений, таких как выхлопные системы автомобилей и компоненты аэрокосмической отрасли. Его устойчивость к ионам хлорида и эффективность в диапазоне pH 4–9 дополнительно повышают его пригодность для морских и химических сред [206]. Алюминиевые покрытия могут наноситься с помощью горячего алюминирования, термического напыления или гальванического покрытия, обеспечивая прочную адгезию к сложным геометриям. Экономически эффективный и устойчивый, алюминий дешевле, чем нержавеющая сталь или хромовые покрытия, подлежит вторичной переработке и нетоксичен, что соответствует экологически безопасным практикам. Общие применения включают

автомобильные детали, корпуса судов, мосты и компоненты самолетов, где его легкая, но прочная природа в сочетании с барьерной и жертвенной защитой снижает потребности в техническом обслуживании и продлевает срок службы конструкций, снижая затраты на жизненный цикл [207]. Таблица 2.1 предоставляет сравнение свойств покрытий.

Таблица 2.1 — Сравнение свойств некоторых слоев и подслоев для защитных покрытий.

Подслой	Возможные эвтектики	Температура плавления (°C)	Коэффициент диффузии в β-Zr	КТР при комнатной температуре (10^{-6} K^{-1})	Теплопроводность (Вт/м·К)	Фазовые переходы	Механическое поведение
Zr (сравнение)	-	1855	-	7.2 (hcp), 9.6 (bcc)	22	α (hcp) → β (bcc) (862°C)	Пластичный
Cr (сравнение)	1330°C (Cr-Zr)	1907	Высокий	6.5	93.7	Нет	Пластичный/Хрупкий
Mo	1550°C (Mo-Zr)	2623	Низкий	5.5	138	Нет	Пластичный
Ta	1820°C (Ta-Zr), 1760°C (Ta-Cr)	3017	Низкий	6.5	57.5	Метастабильный β (тетрагональный) → α (bcc) (750–775°C)	Пластичный
Nb	1668°C (Nb-Cr)	2477	Высокий	7.1	53.7	Нет	Пластичный
Al	660°C (Al-Zr)	660	Очень высокий	23	235	Нет	Пластичный
Cr_2O_3	-	2330	-	7.1	12	Нет	

Алюминиевые покрытия находят нишевые применения в ядерном секторе, в частности, для водородных и влагонепроницаемых слоев на оптических волокнах, поверхностей оболочек, устойчивых к истиранию, и барьеров против проницаемости в термоядерных покрытиях. Однако нанесенные алюминиевые пленки и естественные оксидные слои часто проявляют пористость, низкую твердость и ограниченную радиационную толерантность. Контролируемые пост-обработки, такие как анодирование, термическое старение или атомно-слоевое осаждение (ALD) оксидного преобразования, необходимы для уплотнения оксидного слоя, устранения микродефектов, повышения механических свойств и улучшения герметичности против водорода и коррозионных частиц.

Алюминиевые покрытия на оптических волокнах позволяют проводить измерения температуры в реакторных средах до 400°C и обеспечивают герметичное уплотнение против водорода и водяного пара. Алюминиевые покрытия, нанесенные методом атомно-слоевого осаждения на поверхности циркониевых топливных оболочек, могут увеличить твердость поверхности почти в 100 раз, снижая износ при трении. Покрытия из алюминиевых сплавов, нанесенные лазером на нержавеющую сталь, защищают конструкционные компоненты от жидкометаллических теплоносителей в передовых реакторах. Аморфные пленки глинозема демонстрируют отличную радиационную толерантность и являются перспективными кандидатами для барьеров оболочек в реакторах IV поколения с жидкометаллическим охлаждением (LFR). Высокотемпературные исследования in situ показывают, что аморфный глинозем остается структурно стабильным до 1050°C.

Алюминиевые покрытия широко используются для защиты от коррозии в различных отраслях, включая ядерные приложения. Однако нанесенные алюминиевые покрытия часто имеют ограничения, такие как пористость, низкая твердость и недостаточная радиационная стойкость. Эти недостатки могут снижать их производительность, особенно в суровых реакторных средах, где материалы подвергаются воздействию высоких температур, радиации и коррозионных частиц.

Для обеспечения надежной защиты алюминиевых покрытий в ядерных приложениях необходимы дополнительные обработки. Эти обработки изменяют структуру, состав и механические свойства покрытия, делая их более устойчивыми и эффективными в экстремальных условиях. Следующие пункты объясняют, почему требуется дополнительная обработка алюминиевых покрытий:

1. **Уменьшение пористости**: Нанесенные алюминиевые и естественные покрытия Al_2O_3 пористы, что позволяет проникать водороду и вызывать коррозию. Пост-обработки, такие как анодирование или запечатывание с помощью золь-гель метода, уплотняют оксидный слой, улучшая целостность барьера.

2. **Повышение твердости**: Чистый алюминий мягкий и подвержен износу. Термическое окисление или атомно-слоевое осаждение (ALD) глинозема значительно увеличивают твердость поверхности, повышая долговечность.

3. **Радиационная стабильность**: Оксиды алюминия могут деградировать под воздействием радиации. Дополнительные обработки (например, контролируемая кристаллизация до α-Al_2O_3) повышают радиационную стойкость, сохраняя защитные свойства.

4. **Предотвращение водородного охрупчивания**: Плотные покрытия из глинозема предотвращают диффузию водорода в подлежащий металл, защищая от охрупчивания.

5. **Улучшение адгезии и термической стабильности**: Термическое старение снимает остаточные напряжения, улучшает адгезию и стабилизирует оксидную фазу, предотвращая отслаивание во время термического циклирования.

2.1.2 физическое осаждение из паровой фазы (PVD).

Обработка поверхности является важным этапом подготовки реакторных сталей для нанесения защитных покрытий, существенно влияя на адгезию, долговечность и общую производительность нанесенных покрытий. Этот раздел сосредоточен на ключевых процессах обработки поверхности, с акцентом на физическое осаждение из паровой фазы (PVD), в частности магнетронное напыление, и электронно-лучевую обработку, а также другие дополнительные методы.

Обработка поверхности включает изменение свойств поверхности реакторных сталей для улучшения характеристик производительности. Этот процесс направлен на повышение адгезии, снижение загрязнений и увеличение устойчивости к коррозии и износу. Эффективная обработка поверхности продлевает срок службы компонентов реактора, обеспечивая правильное сцепление защитных покрытий и их оптимальную работу в суровых эксплуатационных условиях. PVD — широко используемая техника обработки поверхности, которая осаждает тонкие пленки материала на подложку путем испарения. Этот метод имеет решающее значение для подготовки реакторных сталей к нанесению защитных покрытий. Описание процесса PVD показано на рисунке 2.1. Магнетронное напыление — это продвинутая форма PVD, использующая магнитное поле для увеличения плотности плазмы и ионизации, что приводит к более высоким скоростям осаждения и

равномерным покрытиям. Этот процесс улучшает адгезию и качество пленки, что особенно важно для реакторных приложений. Покрытия, полученные методом магнетронного напыления, обладают отличной адгезией, высокой твердостью и устойчивостью к износу и коррозии. Настройка толщины и состава покрытия позволяет соответствовать специфическим требованиям приложений [208].



Рисунок 2.1 — Описание процесса PVD.

Электронно-лучевая обработка поверхности — это метод, использующий высокоэнергетические электроны для быстрого нагрева и плавления тонкого поверхностного слоя металла, формируя утонченную микроструктуру с повышенной коррозионной стойкостью и твердостью. Процесс осуществляется при точных параметрах, контролирующих вход энергии, глубину плавления и скорость охлаждения. Этот метод обеспечивает более равномерное распределение энергии и более короткое время обработки по сравнению с лазерной обработкой или физическим осаждением из паровой фазы. Исследования реакторных сталей показывают, что эта техника создает однородный пассивированный слой, улучшающий устойчивость к коррозионным средам и механическому износу. Этот метод особенно полезен для высоконагруженных приложений, таких как компоненты ядерных реакторов. Оптимизация параметров процесса

позволяет утончать микроструктуру и повышать функциональные характеристики металлов, обеспечивая экономически эффективный способ продления срока службы компонентов.

Установка вакуумной электронно-лучевой обработки «СОЛО», основанная на источнике электронов с плазменным катодом на основе импульсного дугового разряда низкого давления с сеточной стабилизацией границы катодной плазмы. Установка полностью автоматизирована и позволяет контролировать параметры источника электронов, вакуумной системы и манипулятора с помощью компьютера. Использование плазменного катода позволяет плавно и независимо изменять параметры генерации электронного луча, что является одним из главных конкурентных преимуществ этого источника электронов.

Низкие энергии электронов (до 25 кэВ), используемые в источнике электронов, не требуют дополнительной радиационной защиты, поскольку генерируемое рентгеновское излучение полностью удерживается стенками камеры из нержавеющей стали. По совокупности параметров (энергия электронов 5–25 кэВ, ток луча 50–200 А, длительность импульса 10–200 мкс, частота повторения импульсов тока луча 1–10 $с^{-1}$) эта установка превосходит зарубежные аналоги и может успешно использоваться для модификации поверхности различных материалов и изделий. Рисунок 2.2 показывает установку «СОЛО».

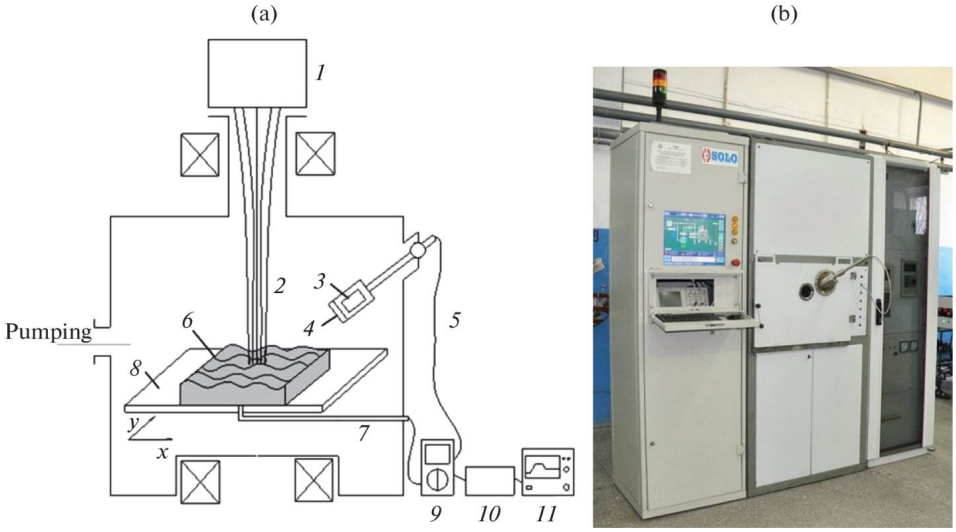

Рисунок 2.2 — (a) Схематическая диаграмма установки для импульсной электронно-лучевой обработки и (b) внешний вид вакуумной электронно-лучевой установки «СОЛО» (ИФПМ СО РАН): (1) плазменный катод, (2) электронный луч, (3) линза, (4) кварцевое стекло, (5) оптико-волоконный кабель, (6) образец, (7) термопара, (8) манипуляторный стол, (9) мультиметр, (10) высокоскоростной инфракрасный пирометр, (11) осциллоскоп.

Процесс осуществляется при точных характеристиках, таких как ускоряющее напряжение, ток луча, время экспозиции, скорость сканирования, уровень вакуума и диаметр луча. Таблица 2.2 суммирует параметры, которые определяют вход энергии, глубину плавления и скорость охлаждения, тем самым контролируя формирование мелких зерен и фазовые превращения, такие как мартенситные изменения.

Устройство предназначено для полировки и упрочнения металлов и сплавов, включая твердые карбидные сплавы, такие как WC-Co и TiC-NiCr, для повышения коррозионной стойкости и устойчивости к износу. Оно может обрабатывать системы покрытие/подложка, смешивая материалы покрытия толщиной до 20 мкм с материалами подложки, а также наносить различные покрытия за один цикл вакуумной откачки.

Таблица 2.2 — Основные характеристики установки «СОЛО».

Характеристика	Спецификация
Габаритные размеры установки	1350×2150×2000 мм
Размеры вакуумной камеры	600×500×400 мм
Энергия электронов	5–25 кэВ
Длительность импульса тока луча	20–200 мкс
Частота повторения импульсов	до 10 $с^{-1}$
Плотность энергии луча	до 100 Дж/$см^2$
Максимальная потребляемая мощность	2–5 кВт (в зависимости от источника ускоряющего напряжения)
Рабочее давление	0.01–0.05 Па
Рабочий газ	Ar; N_2
Диаметр печати	1–3 см
Размеры области сканирования манипулятора	165×180 мм
Расход воды в системе охлаждения, не менее	0.5 $м^3$/ч

Устройство обладает высокой плотностью энергии луча при низком ускоряющем напряжении, широким диапазоном параметров, независимой регулировкой параметров, режимом работы с частотой и длительным временем работы без обслуживания. Оно способно обрабатывать изделия сложной формы с глубиной обработки 1–20 мкм. Устройство легко управляется с помощью персонального компьютера, и нет специальных требований к размещению установки. Устройство может обрабатывать большие площади поверхности или небольшие партии образцов или изделий, а диагностические инструменты позволяют контролировать параметры электронного луча.

2.2 Нанесение защитных покрытий

Производительность и долговечность компонентов реактора значительно повышаются за счет нанесения защитных покрытий. Эти покрытия, включая цирконий, хром, молибден/тантал и алюминий, выполняют различные функции, такие как коррозионная стойкость, устойчивость к износу, термическая стабильность и улучшение адгезии. Они предотвращают деградацию от воздействия окружающей среды, уменьшают износ от механического контакта и истирания и повышают производительность в условиях высоких температур.

2.2.1 Подробные процессы для предварительных покрытий Zr, Cr, и Al

Подложки представляли собой образцы циркониевого сплава Zr-1Nb марки E110 (производства Чепецкого механического завода, Российская Федерация) размером 15 × 15 × 2 мм. Перед процессом нанесения покрытий образцы подвергались специальному сверлению диаметром 2 мм для их закрепления в печи для испытаний на высокотемпературное окисление. Для шлифовки и полировки образцов использовалась наждачная бумага SiC (P600 → P1200 → P2500 → P4000). После 15-минутной промывки в ацетоне в ультразвуковой ванне образцы кипятились и сушились в изопропиловом спирте.

Для магнетронного напыления использовалась ионно-плазменная установка, созданная в Томском политехническом университете [110]. Источник ионов с закрытым дрейфом электронов использовался для нанесения покрытий на подложки после их обработки ионами Ar в течение 20 минут в вакуумной камере с остаточным давлением 10^{-3} Па. После этого подложки обрабатывались в течение 20 минут, а затем наносились покрытия. Для процесса ионной обработки использовались следующие параметры: ток ионов I = 38 мА, давление аргона P = 0.12 Па, напряжение разряда U = 2.5 кВ. Для нанесения хромовых покрытий в процессе многоцелевого магнетронного напыления

использовался источник постоянного тока (DC). Качество хромовых мишеней (Ø90 мм) составляло 99.95%. Рисунок 2.3 описывает ионно-плазменную установку.

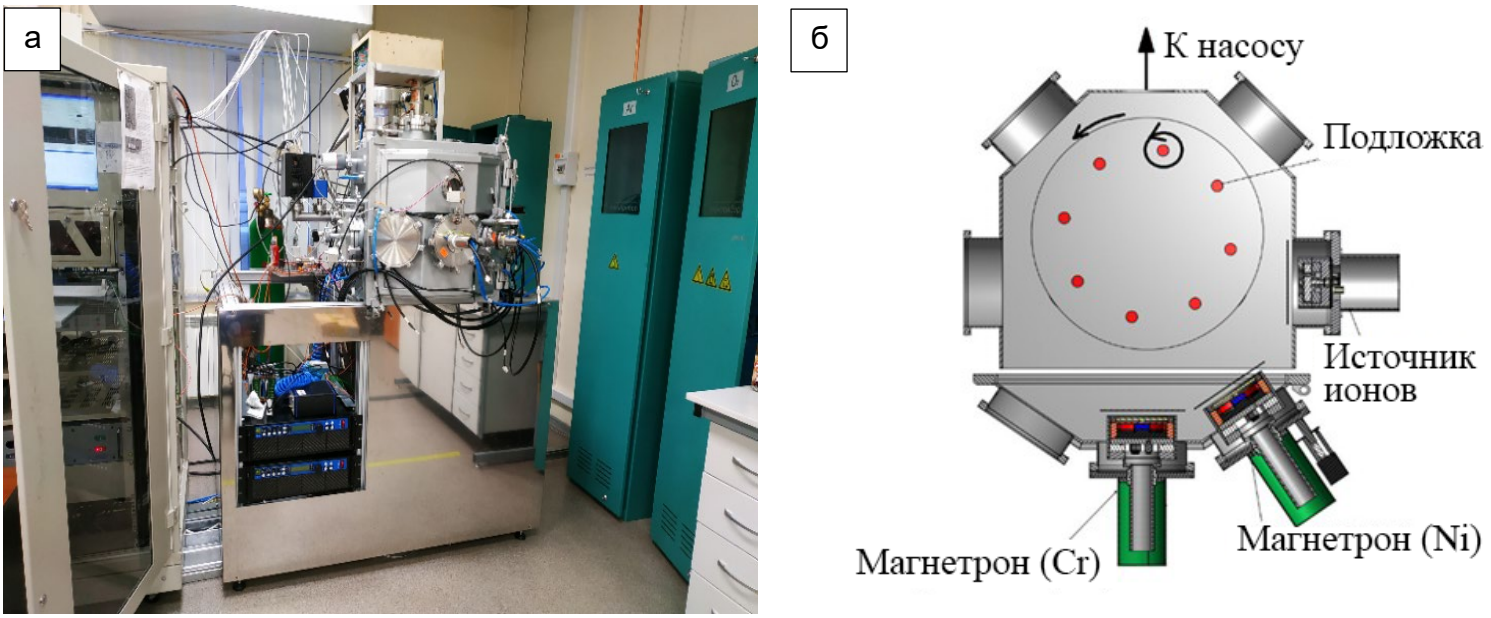

Рисунок 2.3 — Рисунок (а) и схема (б) магнетронной системы распыления (МРС) для нанесения покрытий в научно-исследовательском центре ТПУ им. П.Б. Вайнберга..

2.2.2 Параметры осаждения и измерения толщины

Подложки помещались в вакуумную камеру и подвергались обработке ионами аргона. Аргоновая плазма генерировалась с использованием источника с закрытым дрейфом электронов, подвергая образцы воздействию ионов Ar в течение 20 минут для улучшения адгезии покрытия. Хромовый слой (толщиной 8 мкм) наносился с использованием источника постоянного тока в системе многоцелевого магнетронного напыления. Общая толщина покрытия составляла примерно 11 мкм.

Покрытие Cr/Ta наносилось аналогично с использованием ионно-плазменного оборудования с магнетронным напылением. После обработки ионами аргона барьерный слой тантала (3 мкм) наносился с использованием одиночного магнетронного напыления мишеней Ta Ø90 мм. Общая толщина покрытия Cr/Ta составляла примерно 11 мкм. Таблица 2.3 описывает параметры осаждения для каждого покрытия.

Таблица 2.3 — Параметры осаждения слоев для Cr, и Ta.

Слой	Q, Вт/см²	Tmax, °C	Ubias, В	js, мА/см²	t, ч
Cr	39	320	-50	65	2.5
Ta	39	180	-50	16	2.6
Q – плотность мощности разряда, Tmax – максимальная температура осаждения, Ubias – потенциал смещения подложки, js – плотность тока на подложке, t – время осаждения.					

Небольшая часть подложки из Zr-сплава осталась без защитного покрытия из-за удержания образцов в держателе подложки во время нанесения покрытия. Площадь непокрытой поверхности составляла 5–10 мм². Во время нанесения покрытия подложки вращались в планетарном движении. Для измерения температуры образцов использовался инфракрасный пирометр Optris CT laser 3MH1CF4 (Optris GmbH, Германия).

Для проведения высокотемпературного окисления использовалась атмосферная печь ATS 3210 (Applied Test Systems Inc., Батлер, Пенсильвания, США). Испытания на высокотемпературное окисление включали нагрев в воздухе от 500 до 1100°C со скоростью около 20–25°C/мин, изотермическую стадию в течение 15, 30, 45 и 60 минут и охлаждение до комнатной температуры со скоростью около 20–25°C/мин. Для измерения прироста массы образцов использовались аналитические весы CP 124S (Sartorius, Геттинген, Германия) с точностью 10^{-4} г.

Метод, описанный в предыдущей работе (уравнение (1) в [70]), использовался для расчета прироста массы покрытых образцов с учетом их геометрии (покрытые и непокрытые области):

$$W_{Cr} = \frac{\Delta m_{Cr}}{S_{Cr}}, \quad (1)$$

$$\Delta m_{Cr} = \Delta m - S_{un} \cdot W_{Zr}, \quad (2)$$

где: S_{Cr} – площадь покрытой части образца (в см²). Δm_{Cr} – прирост массы покрытой части образца (в мг); Δm – прирост массы образца (в мг); S_{un} – площадь непокрытой части образца (в см²); and W_{Zr} – прирост массы непокрытого Zr-сплава (в мг/см²).

2.3 Методы исследования структуры, состава и электрофизических свойств

Физические методы диагностики стали мощными инструментами для характеристики тонкопленочных покрытий. Эти методы предоставляют информацию в реальном времени, обеспечивая более глубокое понимание взаимосвязи между качеством покрытия и его производительностью [170,209]. Благодаря возможности фиксировать изменения в микроструктуре в любых эксплуатационных условиях, таких как радиационное воздействие, окисление и высокие температуры, физическая диагностика позволяют выявить критические детали об адгезии слоев, фазовых переходах и механизмах деградации. Эта корреляция между свойствами тонких пленок и данными физических измерений обеспечивает предсказательную диагностику, поддерживая оптимизацию покрытий для передовых ядерных реакторных приложений, где надежность в экстремальных условиях имеет решающее значение [169,210,211].

Контроль тонкопленочных покрытий в ядерных реакторах привлекает значительное внимание благодаря их способности повышать коррозионную стойкость и структурную целостность критически важных компонентов в суровых условиях эксплуатации [59,212,213]. Физические методы исследования, особенно те, которые используют электропроводность и термоэлектрическую мощность, показали себя значимыми инструментами для оценки свойств, производительности и адгезии этих покрытий [88,149,166,214]. Для барьерных защитных покрытий на циркониевых подложках электропроводность чувствительна к таким факторам, как толщина и равномерность, деградация в условиях высоких температур и образование интерметаллических соединений Cr_2Zr на границе с Zr [47,215].

Микроструктура образцов исследовалась до и после высокотемпературного окисления с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3 (Tescan, Брно, Чехия). Все образцы очищались в спирте в ультразвуковой ванне в течение 15 минут. После этого поперечное сечение образцов полировалось абразивными бумагами SiC с различной зернистостью от P600 (~26 мкм) до P2500 (~8–10 мкм). Финальным этапом была полировка с использованием алмазных суспензий (от 6 мкм до 1 мкм). Для исследования структуры и фазового состава использовалась рентгеновская дифракция (РСА) на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Киото, Япония) в конфигурации Брэгга-Брентано с излучением CuKα (длина волны λ=1.54 Å) при 40 кВ и 30 мА. Фазовый состав образцов определялся с использованием программного обеспечения SIeve и базы данных PDF4+ 2021.

Для определения послойного распределения элементов по глубине образцов использовался метод оптической эмиссионной спектрометрии с тлеющим разрядом (GD-Profiler 2, Франция). Параметры исследования были следующими: диаметр анода – 4 мм, давление – 640 Па, мощность распыления – 40 Вт, частота повторения импульсов и коэффициент заполнения – 4 кГц и 25%.

Исследования in situ РСА проводились с использованием синхротронного излучения на станции «Прецизионная дифрактометрия II» Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения Института ядерной физики им. Будкера СО РАН. Экспериментальные образцы подвергались линейному нагреву в вакууме со скоростью 50°C/мин в диапазоне температур от 25 до 1250°C при длине волны 1.0084 Å. Кроме того, вторая серия образцов была подготовлена для анализов in situ РСА. С использованием тех же параметров осаждения циркониевый сплав Zr-1Nb размером 10 × 10 × 0.5 мм³ покрывался различными покрытиями (таблица 2.3). Поскольку интенсивности отраженных рентгеновских лучей от Zr и Cr на дифракционных картинах были схожими, толщина барьерного слоя Cr выбиралась равной 6-9 мкм на основе расчетов глубины проникновения рентгеновских лучей при длине волны 1.0084 Å.

Для оценки термоэлектродвижущей силы (коэффициента Зеебека) на сплаве Zr-1Nb использовался термостат ТРМ500 (Oven, Российская Федерация), соединенный с держателем образца с двумя медными блоками. Нагреватель с градиентом под одним из медных блоков создает разницу температур вдоль образца, а две термопары К-типа измеряют температуры на горячем и холодном концах. Результирующая термоЭДС регистрируется электронным блоком ТРМ1 (Oven, Российская Федерация), который обрабатывает данные для оценки термоэлектрических свойств материала. Принцип работы заключается в измерении термоЭДС, возникающей при контакте двух проводников тока, на концах которых имеется разница температур. Контакт измерительных электродов с объектом контроля осуществляется с помощью картриджа. Для обеспечения достаточной силы прижатия между кулачком и измерительным электродом предусмотрена пружина, гарантирующая достаточный электрический контакт. Измерительные электроды оснащены системой нагрева, позволяющей нагревать электроды до температуры в диапазоне 80–150°C. Температура нагрева зависит от температуры окружающей среды, так что разница между внешней температурой и измерительными электродами составляет 70–80°C. Установка РЕСКМ-3М показана на рисунке 2.4.

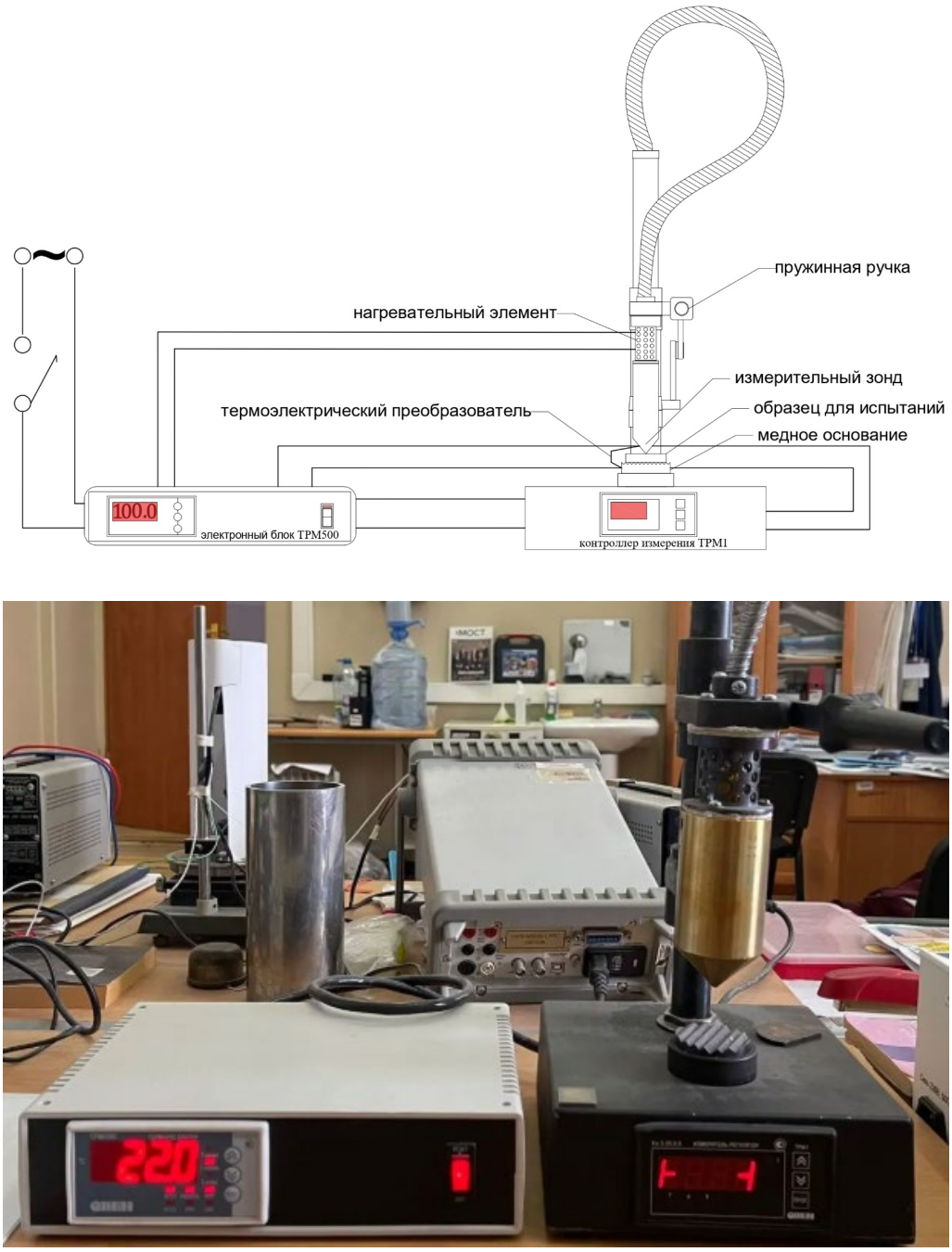

Рисунок 2.4 — Схематическое изображение установки.

Метод четырехзондового измерения сопротивления (FPP) предназначен для точного измерения удельного сопротивления материала с устранением ошибок, вызванных контактным сопротивлением, и обеспечивает однородность по области образца, позволяя точно оценить его производительность. Система оборудования, созданная в ТПУ (Томск, Российская Федерация), состоит из четырех зондов, расположенных на поверхности образца, как показано на рисунке 2.4.

Измерения образца проводились с использованием четырехзондового метода с применением нановольтметра Keithley 2182A (KeithleyManufacturers, США), источника тока Keithley 6221 (KeithleyManufacturers, США), нановольтметра AKIP B7-78/1 (AKIP, Тайвань, Китай) и программируемого источника питания PSM-2010 (GW-Instek, Индия). Образец размещался на плоском держателе для равномерного контакта зондов, а его поверхность очищалась для устранения загрязнений. Известный постоянный ток подавался через внешние зонды, а падение напряжения на внутренних зондах измерялось для расчета удельного сопротивления (ρ) по формуле [216,217]:

$$\rho = 4.53 \cdot R_{sheet} \cdot d \quad (3)$$

где 4.53 учитывает конфигурацию четырех зондов на поверхности образца (таблица 2.4), R – измеренное значение удельного сопротивления листа образца (Ω), d – толщина образца (м).

Таблица 2.4 — Шесть комбинаций потенциальных и токовых электродов для любого массива FPP.

Количество комбинаций	Токовые электроды	Потенциальные электроды	C
	1,4 или 2,3	2,3 или 1,4	$C_I = \frac{\pi}{\ln(2)} = 4.532$
	1,2 или 3,4	3,4 или 1,2	$C_{II} = \frac{2\pi}{\ln(4)-\ln(3)} = 21.84$
	1,3 или 2,4	2,4 или 1,3	$C_{III} = \frac{2\pi}{\ln(3)-\ln(2)} = 15.5$
Значения коэффициента C приведены для регулярного линейного массива.			

Эта формула вычисляет удельное сопротивление материала на основе измеренного падения напряжения и приложенного тока с использованием установки FPP; для повышения точности и минимизации ошибок, таких как эффекты термического и контактного сопротивления, использовалась функция Delta Mode программного обеспечения Keithley Instruments. В этом режиме ток чередовался между ±105 мА, а результирующий отклик напряжения регистрировался в диапазоне измерений ±10 мВ. Десять показаний усреднялись с использованием скользящего фильтра (количество фильтров 100) для снижения шума и обеспечения стабильности. Программное обеспечение автоматизировало развертки тока-напряжения, обеспечивало графическую визуализацию тенденций сопротивления и гарантировало надежные, воспроизводимые измерения с минимальными систематическими ошибками, как показано на рисунке 2.5.

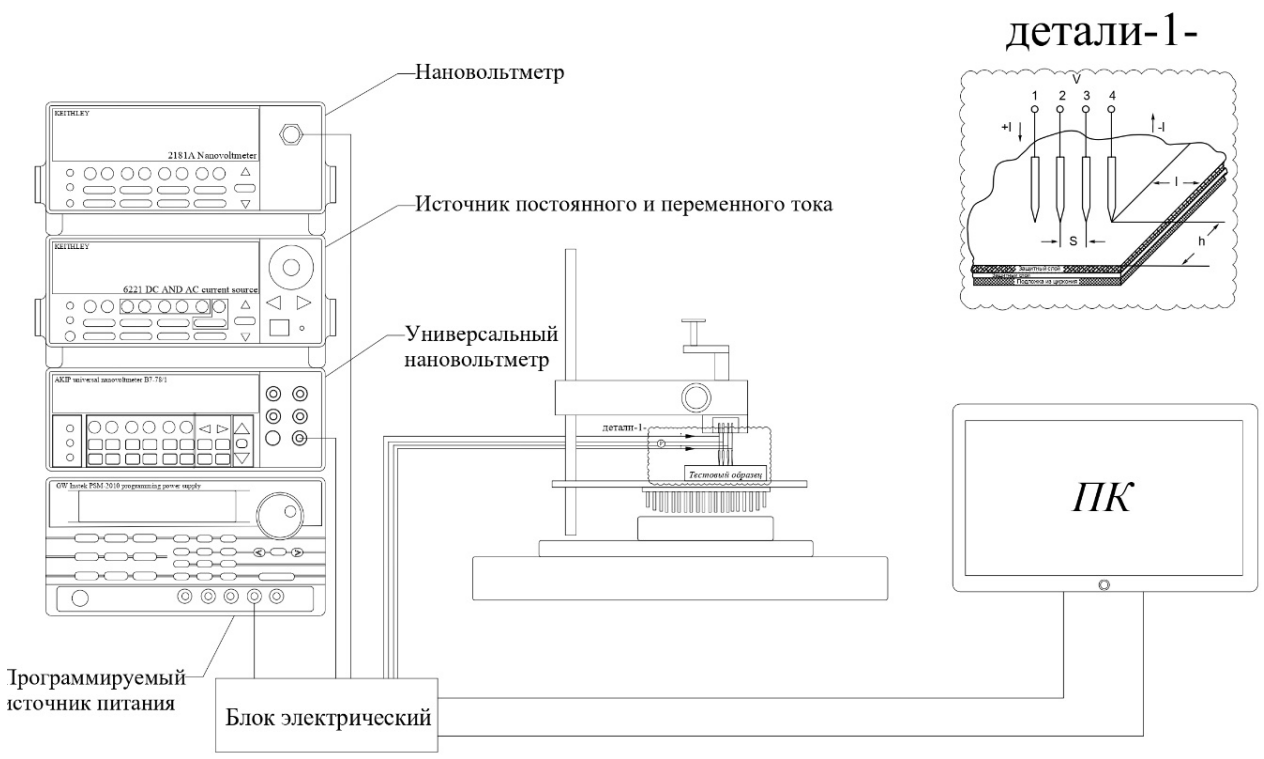

Рисунок 2.5 — Схема измерения электрического сопротивления методом FPP: 1, 4 – зонды для подачи тока на образец, 2, 3 – зонды для измерения напряжения на участке.

Техники, такие как четырехзондовое измерение (FPP) и термоЭДС, тесно связаны с контролем тонких пленок, причем корреляция между удельным сопротивлением и коэффициентом Зеебека имеет значительное значение; их исследования позволяют проводить детальный анализ поведения покрытия [40,218]. Эти методы предоставляют информацию о модификациях микроструктуры, динамике взаимодиффузии и поведении при окислении, что важно для понимания долгосрочной адгезии и производительности в реальном времени. Интеграция данных от этих методов с техниками валидации микроструктуры, такими как СЭМ, оптическая микроскопия и идентификация фаз с использованием РСА и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), позволяет исследователям разработать всестороннюю основу для оценки качества покрытия. Этот комбинированный подход облегчает оценку толщины, мониторинг структурной и термической стабильности и оптимизацию параметров покрытия для обеспечения улучшенной адгезии при термическом циклировании [41,219]. Двойной подход, сочетающий оценку электрических и термических свойств с анализом микроструктуры, особенно актуален для компонентов ядерных реакторов, поскольку эти покрытия должны выдерживать экстремальные температуры и радиационное воздействие [115,220]. Такие техники помогают выявлять механизмы деградации, отслеживать эволюцию защитных слоев во

время окисления и предоставляют дорожную карту для оптимизации производительности покрытий в ядерных приложениях.

Толщина покрытия после окисления рассчитывалась с использованием измерений низкого сопротивления методом четырехзондового измерения (FPP). Эта техника использует взаимосвязь между удельным сопротивлением (ρ), сопротивлением (R) и геометрическими факторами, как определено уравнением:

$$d = \frac{\rho \cdot L}{R} \tag{4}$$

где d – толщина покрытия (см), ρ – измеренное удельное сопротивление покрытия (Ω·см), L – расстояние между зондами (1.5 мм = 0.15 см), R – измеренное сопротивление (Ω), рассчитанное как отношение напряжения (V) на внутренних зондах к току (I), приложенному к внешним зондам.

Для измерения термоЭДС подготовленных трубчатых образцов была разработана усовершенствованная экспериментальная установка. Установка способна работать в двух режимах: автоматическом и ручном. Установка состоит из ПК, электронного блока, блока горячих электродов, включающего три горячих электрода и систему перемещения блока горячих электродов для автоматической работы, а также одного горячего электрода для ручной работы. Холодный электрод является общим для всех горячих электродов (рисунок 2.6)

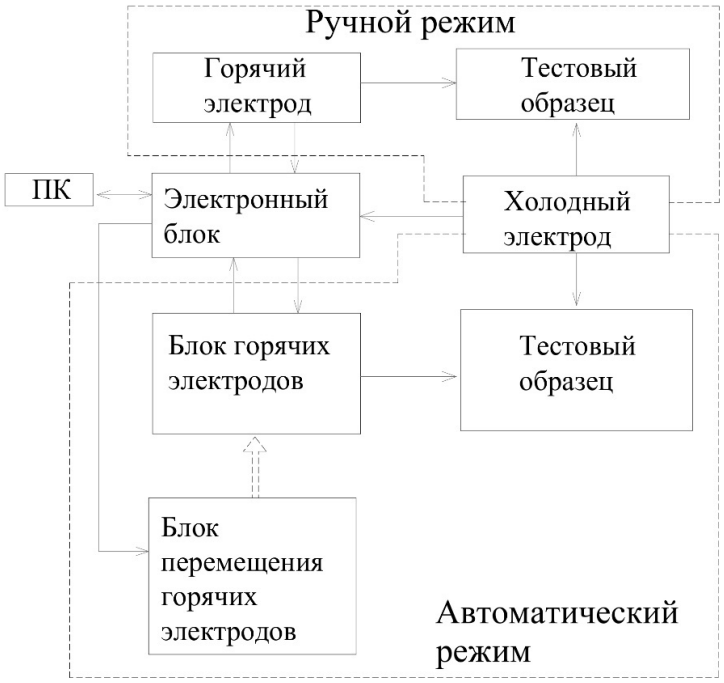

Рисунок 2.6 — Схематическая диаграмма экспериментальной установки.

лектронный блок содержит четыре идентичных канала. Блок горячих электродов включает три горячих электрода с возможностью автоматического перемещения через систему позиционирования для обеспечения электрического контакта с тестируемым образцом. Это обеспечивает равномерное давление электродов на образец. Все три горячих электрода используют общий холодный электрод. Система перемещения трех электродов управляется электронным блоком. Эта конфигурация экспериментальной установки позволяет тестировать цилиндрические изделия с диаметром от 8 до 11 мм и высотой от 60 до 300 мм в автоматическом режиме. Одновременное измерение термоЭДС проводится в трех точках, расположенных на поверхности цилиндра под углом 120 градусов друг к другу. Экспериментальная установка управляется программным обеспечением, написанным на языке программирования высокого уровня "Delphi" через интерфейс оператора. Для тестирования изделий другой формы предусмотрен ручной режим, использующий четвертый канал. В этом режиме блок горячих электродов и его система перемещения отключаются.

Блок-схема электронного блока показана на рисунке 2.7. Каждый канал содержит тракт измерения термоЭДС, который включает горячий электрод, усилитель и аналого-цифровой преобразователь, а также тракт стабилизации температуры, состоящий из датчика температуры, усилителя, аналого-цифрового преобразователя, контроллера и нагревателя. Каждый канал подключен к микроконтроллеру, который получает данные о термоЭДС и температуре горячего электрода в каждом канале. На основе температуры горячего электрода микроконтроллер отправляет управляющий сигнал контроллеру для поддержания заданной температуры. Для связи с ПК предусмотрен интерфейс USB. Микроконтроллер также подключен к детектору перехода через нуль для сети питания.

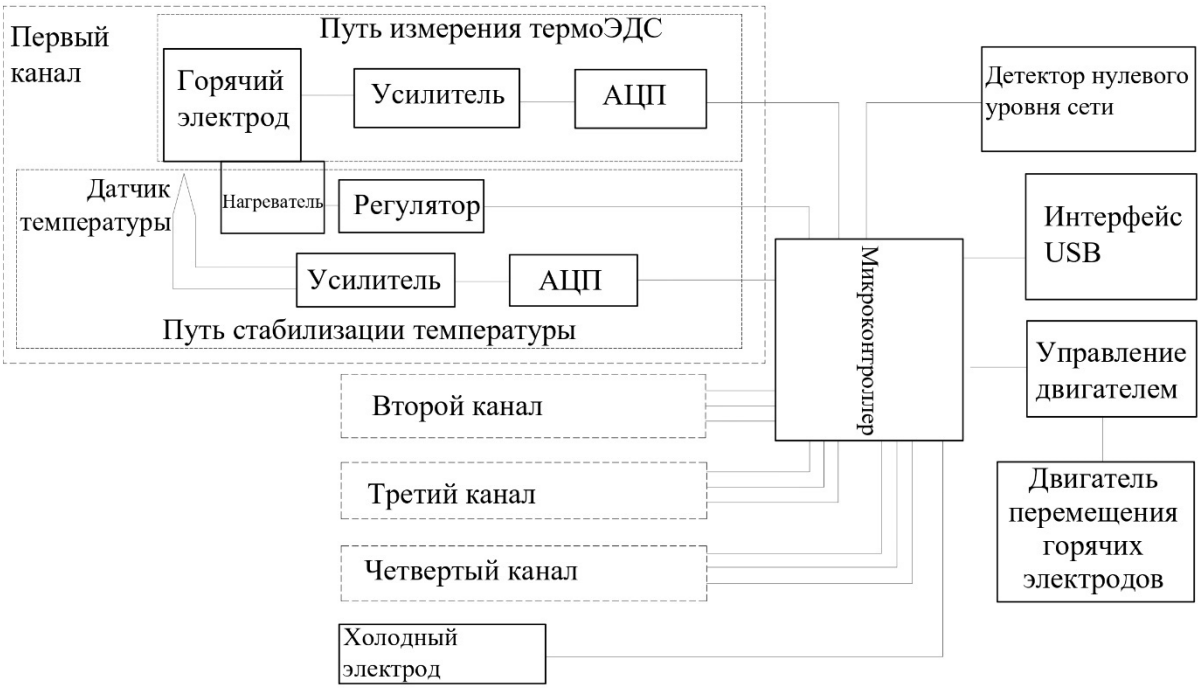

Рисунок 2.7 — Блок-схема электронного блока.

Система работает следующим образом. Сначала выбирается режим работы (автоматический или ручной). В автоматическом режиме по сигналу оператора через ПК микроконтроллер измеряет температуру каждого из трех горячих электродов и сравнивает ее с температурой, установленной оператором через блок связи с ПК. Разница между текущей и заданной температурами используется как управляющий сигнал для блоков управления нагревателями трех горячих электродов. Три нагревателя начинают нагревать горячие электроды. Каждый нагреватель нагревает соответствующий электрод. По мере нагрева горячего электрода разница между текущей и заданной температурами уменьшается, что приводит к снижению управляющего сигнала нагревателя. Как только достигается заданная температура горячего электрода, блок управления нагревателем переключается в режим поддержания температуры. После этого включается измерение термоЭДС. По сигналу оператора через ПК микроконтроллер отправляет сигнал блоку управления двигателем для системы перемещения горячих электродов. Двигатель начинает перемещать горячие электроды до их контакта с тестируемым объектом. Равномерное давление горячих электродов на тестируемый объект обеспечивается пружинами, прикрепленными к рукояткам горячих электродов. При обнаружении контакта между горячим электродом и тестируемым объектом микроконтроллер отключает сигналы, отправляемые блоку управления нагревателем и блоку управления двигателем. Двигатель останавливается, и нагрев электродов прекращается. Для снижения шума в

измерительных цепях измерение термоЭДС проводится в точке перехода через нуль напряжения переменного тока питания. В этом режиме четвертый канал, предназначенный для ручной работы, отключается.

В ручном режиме первые три канала отключаются. Используется только четвертый канал, позволяющий измерять термоЭДС в образцах произвольной формы и размера.

Для одноканального измерения термоЭДС в ручном режиме используется четвертый канал. Фотографии системы перемещения трех горячих электродов с установленными электродами показаны на рисунке 2.8.

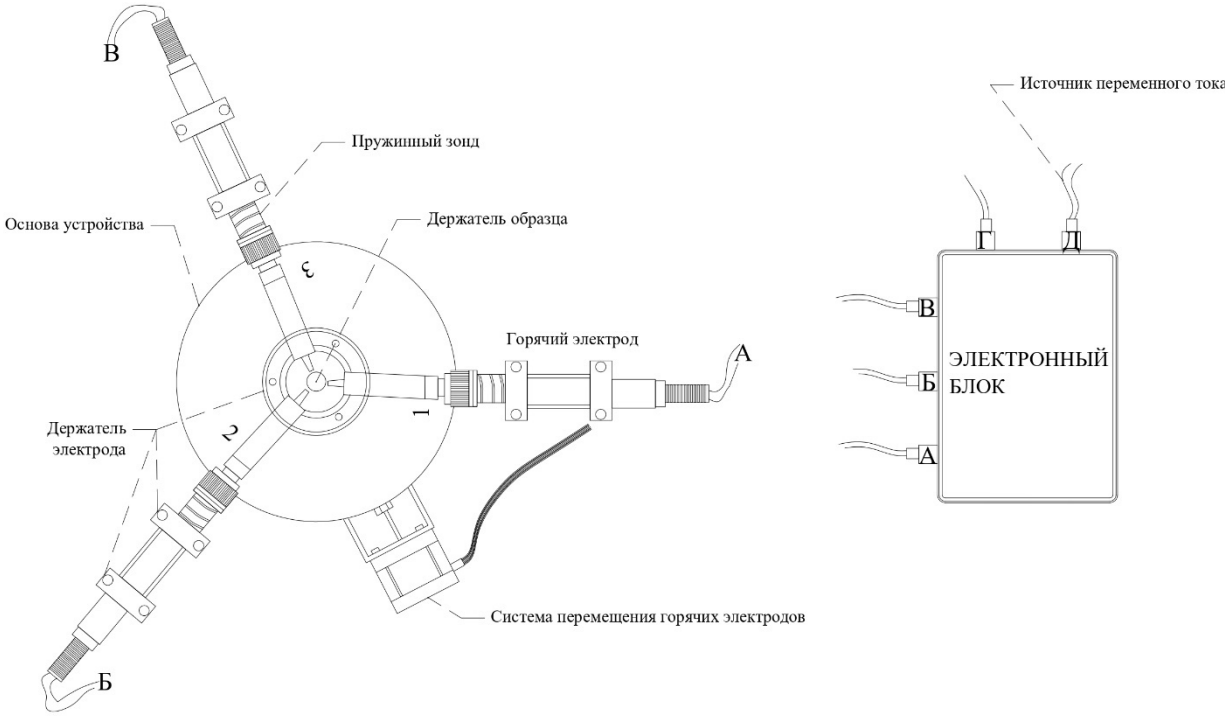

Рисунок 2.8 — Диаграмма установки термоЭДС.

Экспериментальная установка позволяет проводить измерения термоЭДС в диапазоне от 1 до 1000 мкВ с погрешностью 0.5 мкВ. Для снижения шума в тракте измерения термоЭДС используется фильтр нижних частот. Температура горячих электродов измеряется с точностью 0.5°C. Измерение термоЭДС проводится, когда разница температур между горячим и холодным электродами равна заданному значению с отклонением 0.5°C, и только в точке перехода через нуль напряжения переменного тока питания. Дополнительная фильтрация достигается путем вычисления среднего значения из 10 измерений. Установка позволяет устанавливать разницу температур между горячим и холодным электродами в диапазоне от 50 до 130°C индивидуально для каждого горячего

электрода. Для расчета разницы температур измеряется температура окружающей среды с использованием отдельного датчика. Для снижения температурных колебаний горячих электродов, вызванных внешними факторами, горячие электроды и нагреватели заключены в фторопластовую трубку во время автоматических измерений. Это решение также снижает трение при перемещении горячих электродов вдоль направляющей втулки. Однако использование фторопласта ограничивает максимальную температуру горячих электродов.

Электронный блок управляется с персонального компьютера через блок связи. Для управления электронным блоком была разработана специализированная программа. Интерфейс оператора включает несколько вкладок. Основная вкладка показана на рисунке 2.9 и называется «Измерение».

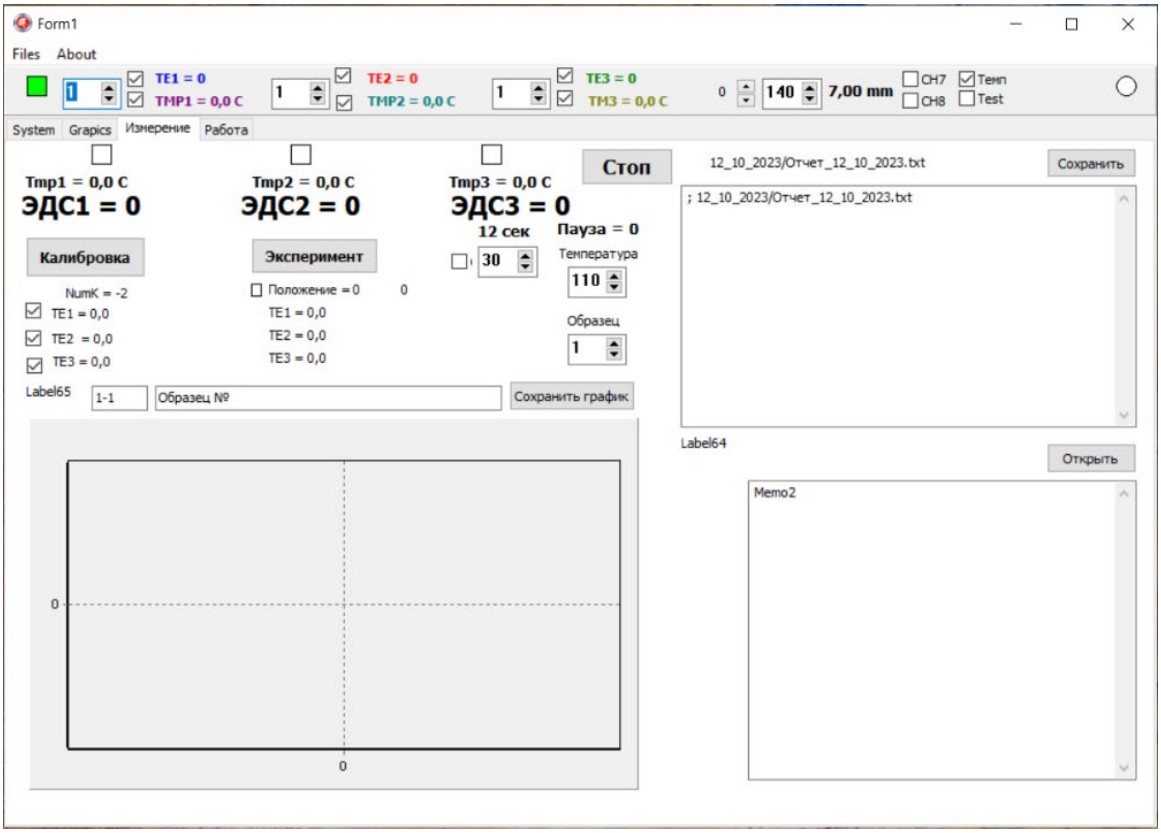

Рисунок 2.9 — Экран вкладки измерения.

Вторая вкладка «Графика» представляет собой графическое окно (рисунок 2.10). Она используется для отображения результатов измерения термоЭДС и температуры горячих электродов во времени, а затем для анализа работы установки. Следующие окна используются для отображения температуры датчиков: окна «TMP1-TPM3», окна «TE1-TE3» используются для отображения термоЭДС, а окно «Расстояние» используется для отображения расстояния от датчика до объекта контроля.

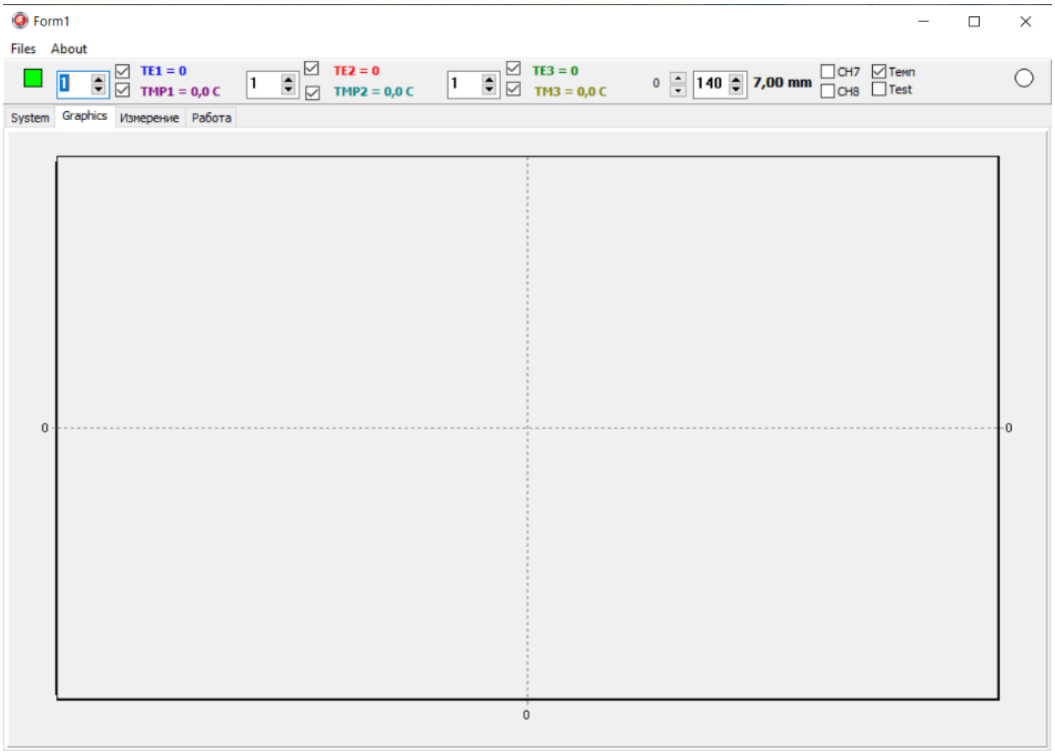

Рисунок 2.10 — Экран вкладки графика.

Третья вкладка «Работа» (рисунок 2.11) предназначена для управления процессом измерения и дублирует основные кнопки и окна вкладки «Измерение».

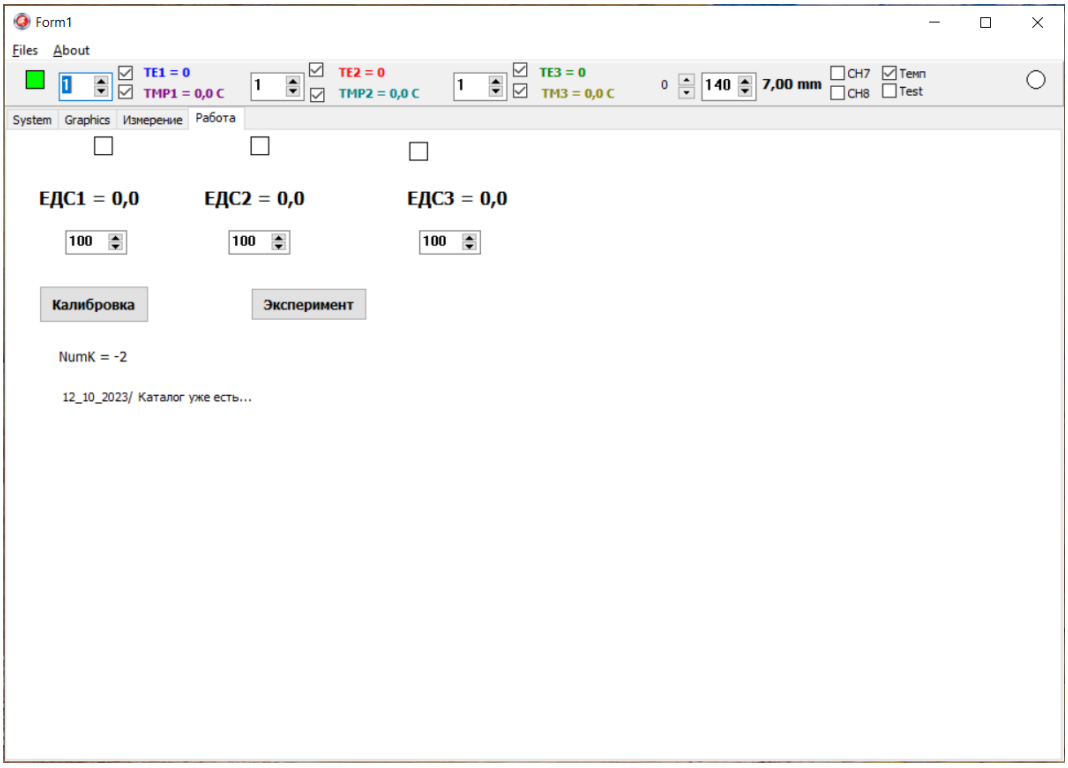

Рисунок 2.11 — Вкладка работы.

Для начала работы задается температура эксперимента в сервисном окне (рисунок 2.12). Диапазон установки температуры Ura может варьироваться от 80 до 100°C. С увеличением температуры пропорционально увеличивается термоЭДС, что необходимо учитывать при анализе образцов. Различные температуры анализа необходимы для повышения точности эксперимента, поскольку чем выше температура, тем больше изменение термоэлектрической мощности в одинаковых условиях, что повышает чувствительность измерения термоэлектрической мощности. Слишком высокая температура отрицательно скажется на значении измеряемой термоэлектрической мощности, поскольку произойдет сильный нагрев поверхности, поэтому оптимальным диапазоном для измерения термоэлектрической мощности можно считать температуру от 90 до 100°C.

После измерения в рабочем окне отображаются графики изменений термоЭДС, значения термоЭДС от каждого горячего контакта, а также их интегральная сумма во вкладке «Итог». Файлы записываются в формате «Эксперимент_ Номер образца_ время эксперимента» (рисунок 2.13).

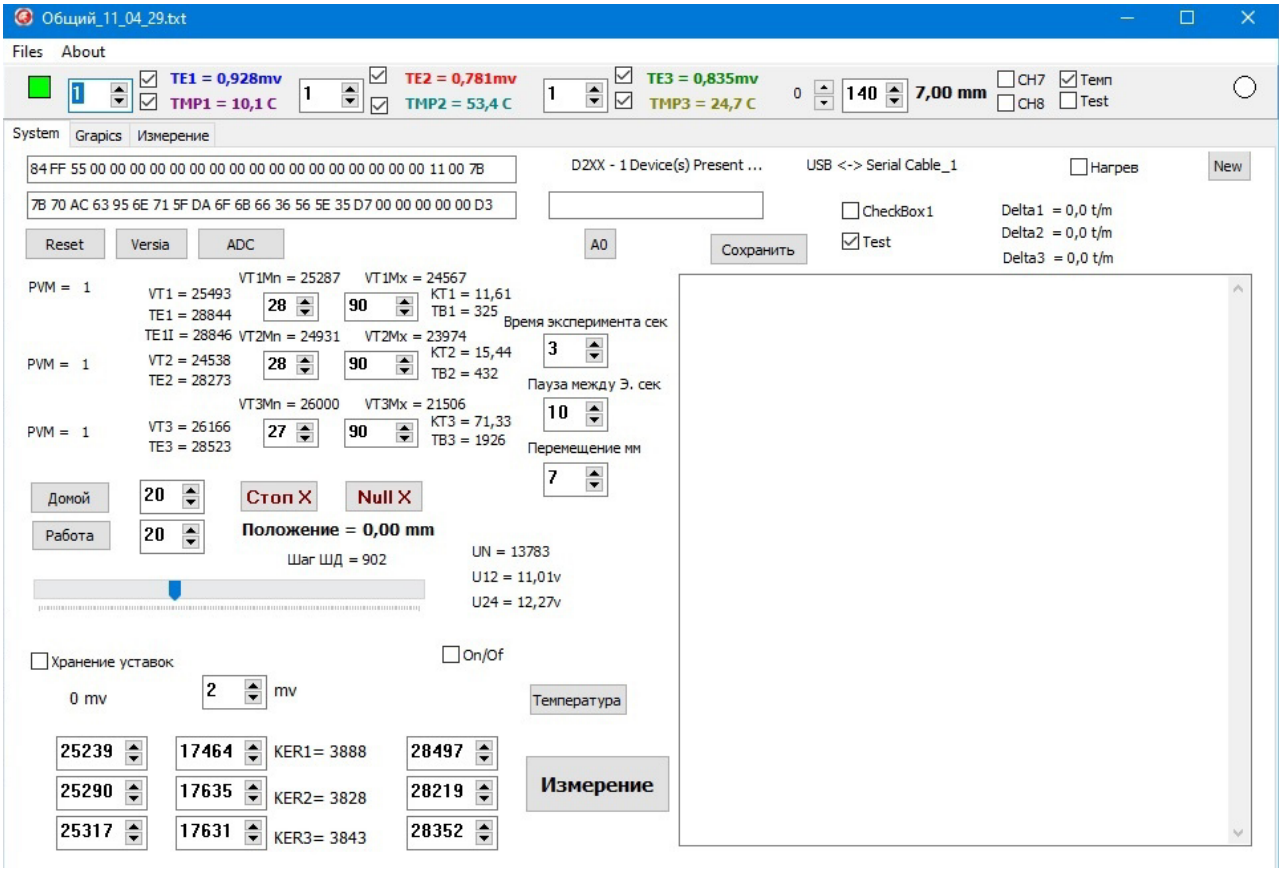

Рисунок 2.12 — Сервисное окно для мониторинга/настройки установки.

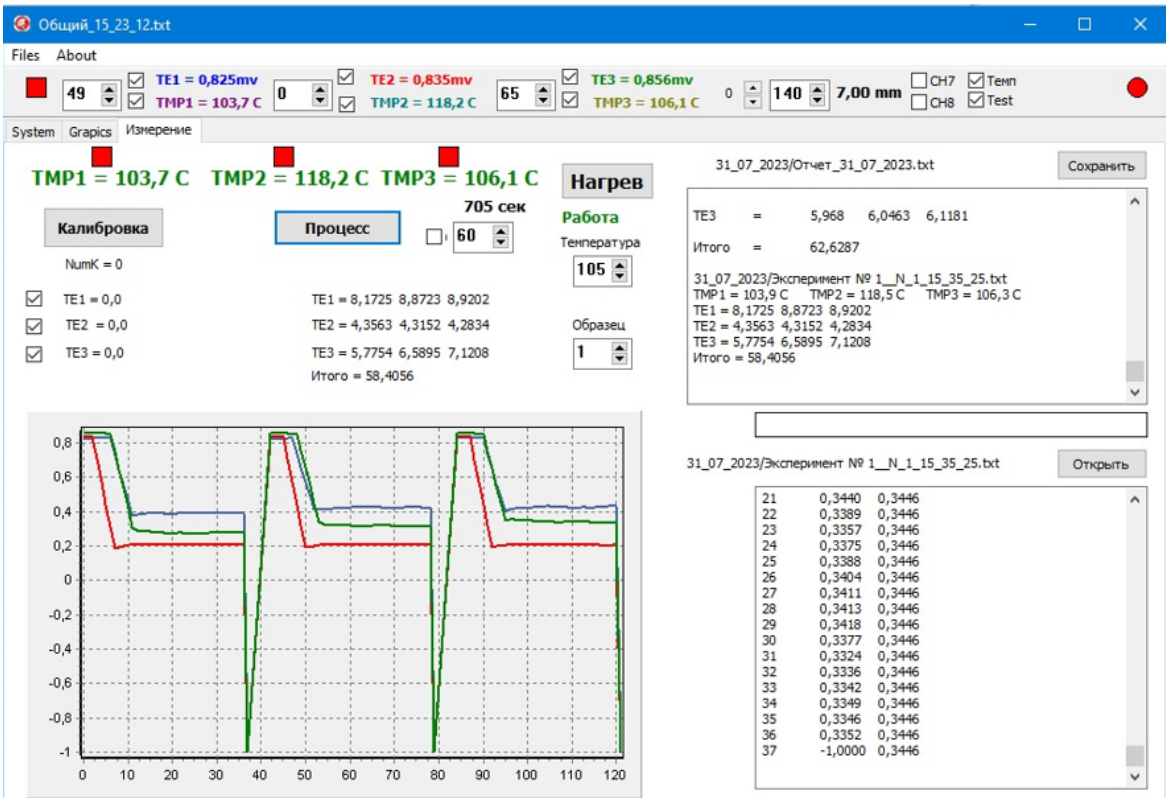

Рисунок 2.13 — Рабочее окно после эксперимента.

По завершении измерений образцов необходимо сохранить данные и сгенерировать отчет. Для сохранения нажимается вкладка «Сохранить». Отчет генерируется автоматически в формате «Отчет_ дата генерации». Рисунок 2.14 показывает пример сгенерированного отчета.

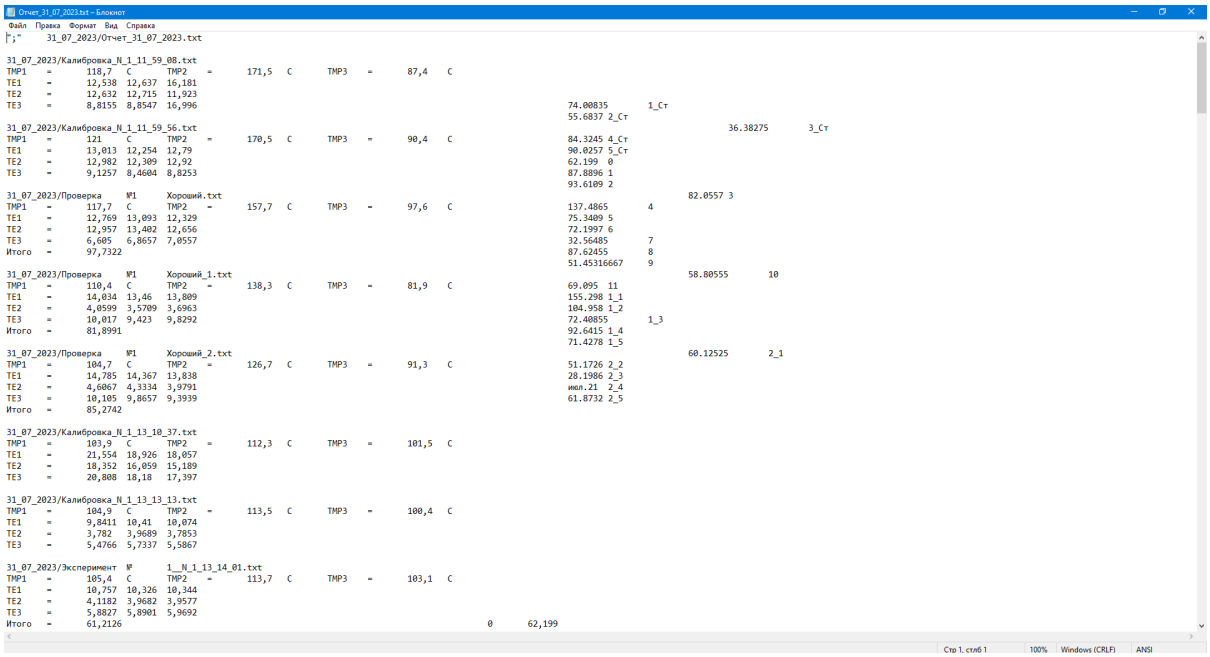

Рисунок 2.14 — Пример сгенерированного отчета.

2.4 Подготовка дефектов в образцах и влияние покрытий

Преднамеренное введение дефектов в образцы является критически важным аспектом оценки производительности и эффективности защитных покрытий. В данном разделе обсуждаются методологии создания дефектов в материалах подложки и анализируется, как эти дефекты влияют на поведение и производительность нанесенных покрытий.

В очень тонких пленках во время осаждения, обработки или эксплуатации в быстрых ядерных реакторах могут возникать различные дефекты, такие как пустоты или воздушные карманы в структуре пленки, вызванные неполным или неправильным осаждением, захваченными газами или испарением растворителя [221]. Другие примеры включают трещины, то есть переломы или разрывы на поверхности пленки, вызванные накоплением напряжений, несоответствием коэффициентов теплового расширения или механической деформацией [222]. Расслоение представляет собой отделение или отсоединение пленки от поверхности подложки, что обычно вызвано плохой адгезией, загрязнением подложки или напряжениями, вызванными термическим циклированием [173]. Примеси — это посторонние частицы, загрязнители или нежелательные фазы в матрице пленки, происходящие из исходных материалов, источников осаждения или реакторной среды [223]. Рисунок 2.15 показывает схематическую классификацию дефектов по их типичной форме [224].

Помимо этих основных дефектов, нестабильность границ зерен в поликристаллических пленках является критически важным местом разрушения, особенно во время термического циклирования и радиационного воздействия [225]. Эти границы позволяют диффузии коррозионных веществ, способствуя локализованной деградации. Понимание механизмов формирования дефектов необходимо для проектирования надежных тонких пленок [155].

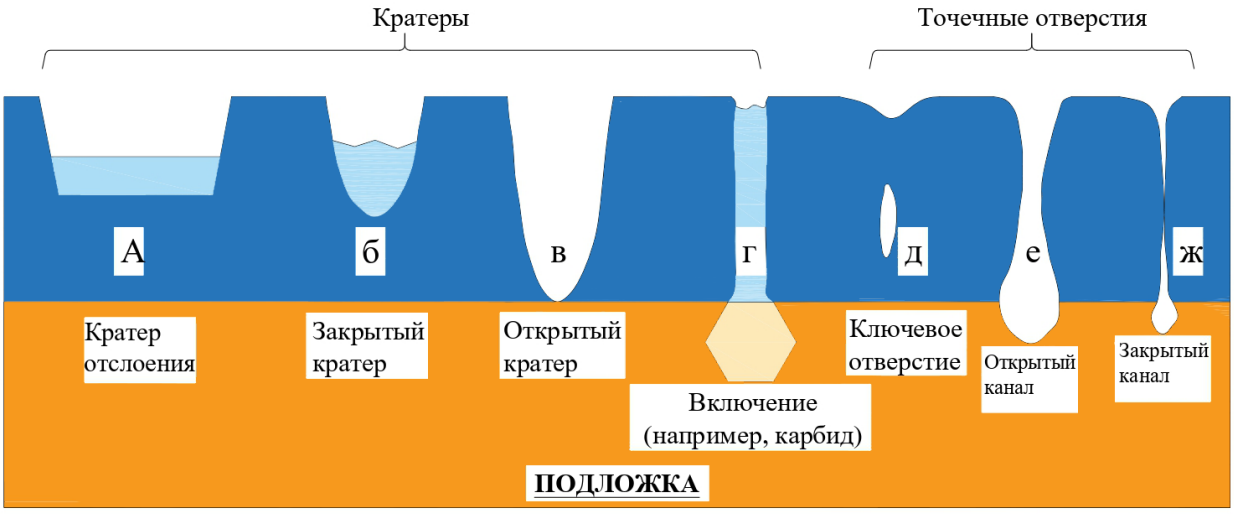

Рисунок 2.15 — Схематический обзор различных форм дефектов в покрытиях PVD: (А) кратер неправильной формы, образованный отсоединением чешуйчатых дефектов, (б) кратер, не проходящий через все покрытие, (в) кратер, образованный вытеснением узлового дефекта, (г) точечное отверстие, появившееся на месте мелкого кратера, сформированного во время ионного травления стальной подложки, (д) закрытое точечное отверстие (ключ), (е) открытое точечное отверстие, (ж) точечное отверстие на месте ямки в подложке.

Контроль таких свойств, как толщина, состав, микроструктура и морфология, имеет решающее значение для оптимизации производительности и функциональности очень тонких пленок в быстрых ядерных реакторах [226]. Регулировка параметров осаждения, таких как температура, давление, смещение подложки и скорость потока прекурсоров, позволяет точно контролировать свойства пленки и формирование дефектов во время изготовления тонких пленок [227].

2.4.1 Важность подготовки дефектов

Дефекты в материалах могут возникать во время изготовления, обработки или эксплуатации, что делает понимание того, как покрытия работают в присутствии дефектов, критически важным для прогнозирования их поведения в реальных приложениях. Основные причины подготовки дефектов включают моделирование эксплуатационных сред, разработку предсказательных моделей, оценку целостности покрытия, понимание механизмов разрушения, оптимизацию процессов нанесения покрытий, улучшение предсказательного обслуживания, соответствие нормативным требованиям и стандартам безопасности, вклад в знания материаловедения и содействие инновациям в технологиях покрытий.

Реалистичные условия тестирования включают моделирование эксплуатационных сред, оценку целостности покрытия и изучение механизмов разрушения. Преднамеренное введение дефектов позволяет исследователям моделировать условия, с которыми покрытия столкнутся во время реальной эксплуатации, обеспечивая более точное представление о производительности и долговечности. Предсказательное моделирование позволяет разрабатывать модели, которые оценивают долговечность и надежность покрытий в эксплуатации, помогая в проектировании более эффективных покрытий, адаптированных к конкретным приложениям. Оценка целостности покрытия включает оценку прочности адгезии между покрытием и подложкой, выявление слабых мест и понимание механизмов разрушения. Анализ механизмов позволяет детально изучить, как покрытия разрушаются под воздействием стресса, а исследования распространения разрушения помогают проектировать более устойчивые покрытия.

Оптимизация процессов нанесения покрытий включает совершенствование техник осаждения и параметров для минимизации дефектов во время нанесения, обеспечивая равномерные и высококачественные покрытия. Меры контроля качества во время производства разрабатываются для обеспечения соответствия покрытий требуемым стандартам для конкретных приложений. Улучшенные стратегии предсказательного обслуживания могут быть оптимизированы за счет понимания влияния дефектов на производительность покрытия, что приводит к снижению времени простоя и повышению эксплуатационной эффективности. Соответствие нормативным требованиям и безопасности также важно, поскольку понимание производительности покрытий с дефектами помогает обеспечить соблюдение стандартов безопасности. Стратегии минимизации рисков могут быть разработаны путем выявления потенциальных точек разрушения из-за дефектов, особенно в критически важных приложениях, где отказ покрытия может привести к катастрофическим последствиям. В заключение, преднамеренная подготовка дефектов необходима для всестороннего понимания защитных покрытий, оптимизации процессов нанесения покрытий и вклада в знания материаловедения.

2.4.2 Методы создания дефектов

Создание преднамеренных дефектов в образцах необходимо для оценки производительности защитных покрытий в реалистичных условиях. В этом разделе обсуждаются различные методы создания преднамеренных дефектов в образцах для оценки производительности защитных покрытий в реалистичных условиях. Понимание этих методов позволяет исследователям лучше моделировать реальные сценарии и оценивать, как покрытия реагируют на различные стрессоры.

Механическое вдавливание — это процесс, использующий определенную силу для создания вмятин, царапин или изменений поверхности на подложке. Он включает использование машины для испытания на твердость или специализированного инструмента для вдавливания, чтобы позиционировать образец под индентором и прикладывать силу с контролируемой скоростью до достижения желаемой глубины или формы. Переменные, такие как материал индентатора, форма, приложенная сила и время выдержки, могут быть отрегулированы для создания специфических дефектов. Механическое вдавливание полезно для изучения износа и повреждений от ударов в автомобильных и аэрокосмических приложениях, воспроизводя физические стрессы, которые покрытия испытывают во время эксплуатации. Однако необходим тщательный контроль глубины и формы для воспроизводимости.

Химическое травление — это процесс, использующий коррозионные химикаты для выборочного удаления материала с поверхности подложки. Он используется для моделирования коррозионного питтинга, что важно для изучения долговременной долговечности покрытий и позволяет контролировать шероховатость поверхности. Концентрацию и время экспозиции необходимо тщательно контролировать для достижения желаемых характеристик дефекта без чрезмерного повреждения подложки. Таблица 2.5 суммирует различные химические травители, обычно используемые в процессе травления, вместе с их концентрациями и эффектами на поверхность подложки. Понимание этих свойств необходимо для выбора подходящего травителя для создания специфических дефектов и для прогнозирования результирующего воздействия на производительность покрытия.

Таблица 2.5 — Общие химические травители и их свойства.

Травитель	Концентрация	Эффект на поверхность
Соляная кислота	10%-30%	Удаляет оксиды и накипь
Серная кислота	5%-20%	Создает равномерные ямки
Хлорид железа	5%-15%	Хорошо для создания шероховатости
Азотная кислота	10%-25%	Агрессивное травление

Химическое травление имитирует коррозионные среды в покрытиях, позволяя исследователям создавать воспроизводимые дефекты для сравнения производительности путем точного контроля условий травления.

Термическая обработка включает подвергание образцов высоким температурам для индуцирования термического стресса или усталости, что приводит к образованию микротрещин или структурных изменений. Она используется для моделирования эффектов термического циклирования в покрытиях, применяемых в высокотемпературных приложениях, помогая понять термическую стабильность и производительность покрытий под стрессом. Температурный профиль и продолжительность должны тщательно контролироваться для достижения желаемых характеристик дефекта без ущерба для целостности подложки. Таблица 2.6 описывает ключевые параметры, участвующие в процессах термической обработки, включая диапазоны температур, продолжительность и скорости охлаждения. Эти параметры критически важны для понимания того, как термическое циклирование может влиять на производительность защитных покрытий и для оптимизации условий обработки для достижения желаемых характеристик дефекта.

Термическая обработка имеет решающее значение для изучения реакции покрытий на колебания температуры, выявляя значительные изменения свойств материала и дефекты, предоставляя информацию об их долговечности и производительности в высокотемпературных средах.

Таблица 2.6 — Параметры термической обработки.

Тип обработки	Диапазон температур (°C)	Продолжительность (часы)	Скорость охлаждения (°C/мин)
Цикл, вызывающий стресс	400-600	1-2	Быстрая (20-30)
Обработка старением	300-500	2-5	Контролируемая (5-10)
Термический шок	200-800	0.5-1	Быстрая (50-100)

Лазерная абляция — это техника, использующая сфокусированные лазерные лучи для удаления материала с поверхности подложки, создавая точные и контролируемые дефекты. Она используется для создания очень мелких дефектов, таких как микротрещины или узоры, что может

быть полезно для изучения поведения на наноуровне. Она эффективна для оценки покрытий, используемых в высокоточных приложениях, таких как электроника. Таблица 2.7 предоставляет сравнение различных типов лазеров, используемых для абляции, с указанием их длин волн, длительности импульсов, уровней мощности и типичных приложений. Понимание этих параметров необходимо для выбора подходящих настроек лазера для конкретных задач создания дефектов и для оптимизации производительности покрытий в различных приложениях.

Таблица 2.7 — Параметры лазерной абляции.

Тип лазера	Длина волны (нм)	Длительность импульса (нс)	Мощность (Вт)	Типичные приложения
Nd:YAG	1064	5-20	10-100	Промышленные и медицинские
CO2	10600	10-100	10-200	Обработка материалов
Волоконный	1060	1-10	5-50	Прецизионная резка и гравировка

Лазерная абляция обеспечивает точное создание дефектов, что делает ее ценной для исследований, требующих тонкого контроля над характеристиками дефектов и для покрытий, поддерживающих высокую производительность в критических средах.

В заключение, различные методы создания дефектов в образцах используются для оценки производительности защитных покрытий в реалистичных условиях. Моделируя различные типы повреждений, исследователи могут получить информацию о поведении покрытий и разработать стратегии для повышения их долговечности и эффективности. Каждый метод предлагает уникальные преимущества, способствуя продвижению технологий покрытий.

2.5 Комплексные методы физической диагностики: приборы и схемы измерений (FPP и ТермоЭДС)

В основе комплексной методики физической диагностики, разработанной в диссертационной работе, лежит одновременное применение двух взаимодополняющих методов: четырехзондового измерения удельного электрического сопротивления (FPP) и измерения термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС). Ниже представлены принципиальные схемы экспериментальных установок для каждого метода.

2.5.1. Схема измерения электрического сопротивления методом

На рисунке 2.16 представлена схема измерения электрического сопротивления модифицированных слоев и металлических покрытий методом четырех зондов. Четыре зонда расположены на поверхности образца в линейном массиве с равными межзондовыми расстояниями.

Такая схема включения позволяет исключить влияние переходного контактного сопротивления между зондами и поверхностью образца, что критически важно при измерении низких удельных сопротивлений (единицы–десятки мкОм·см) тонких покрытий.

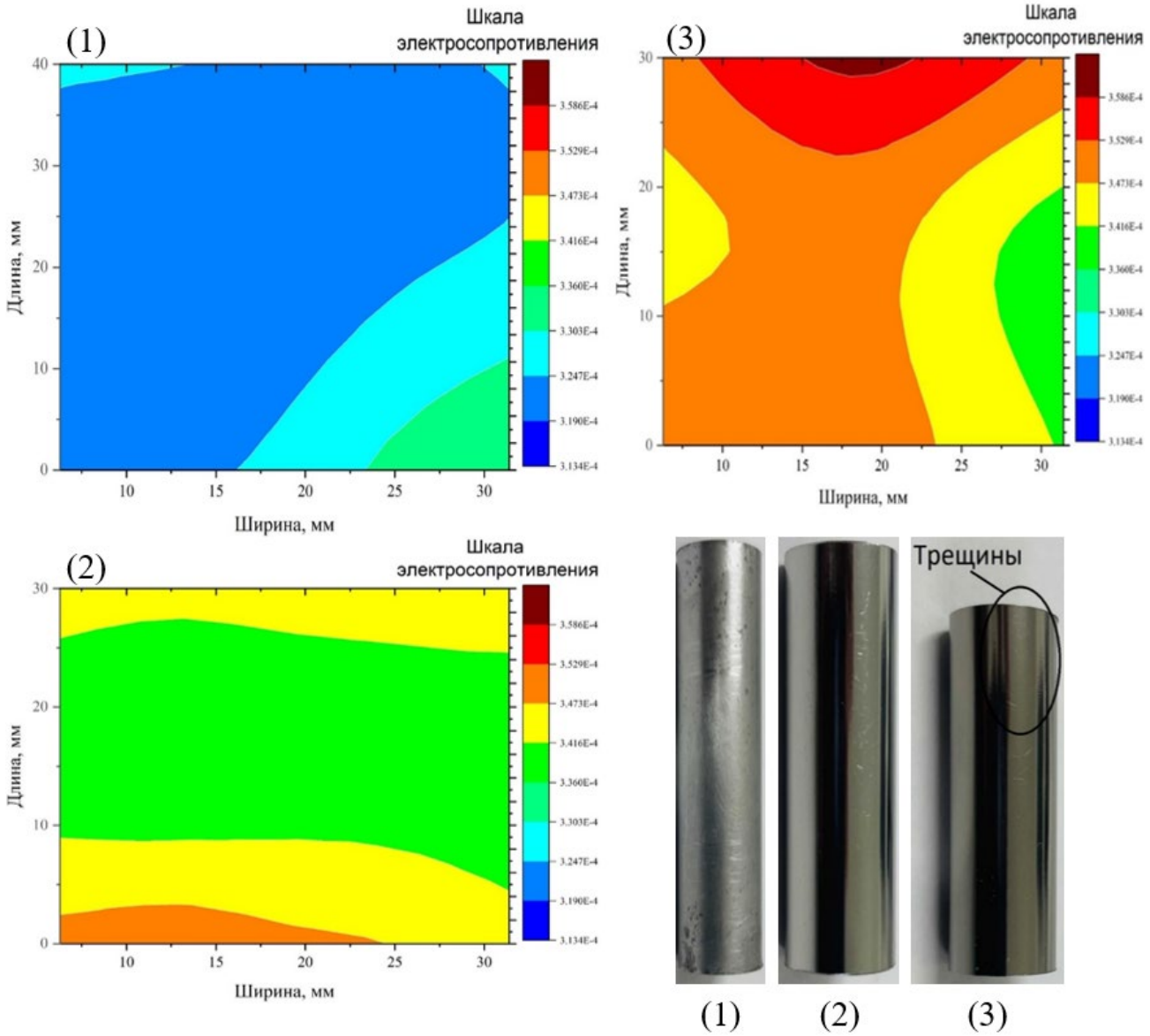

Рисунок 2.16 — Карта электрического сопротивления образцов (1) Исходное (2) покрытие без дефектов (3) Покрытие с царапинами.

В качестве примера применения разработанной комплексной методики физической диагностики (FPP + ТермоЭДС) ниже приведены результаты измерений для модифицированных образцов FeAl, полученные по описанным выше схемам.

Результаты измерений ТермоЭДС:

- Для каждого образца выполнялось три повторных измерения.
- Каждое измерение представляло собой среднее значение из 10 показаний (интервал между показаниями 0,3 с, общее время измерения 3 с).
- После каждого измерения предусмотрена пауза 10 с для охлаждения и исключения дрейфа температуры.
- Полученные средние значения термоЭДС для трех образцов составили: –19,3 мкВ, –24,1 мкВ, –29,7 мкВ.
- Суммарная погрешность измерения: ±0,5 мкВ.

Результаты измерений удельного сопротивления методом FPP:

- Для каждого образца выполнялось 6–8 измерений.
- Каждое измерение представляло собой среднее значение из 10 показаний (интервал 0,5 с, общее время 5 с).
- Для подавления высокочастотного шума использовался скользящий фильтр (moving filter) с количеством фильтрации 100 (filter count = 100).
- Полученные средние значения удельного сопротивления для трех образцов составили: 3,25 мкОм·см, 3,45 мкОм·см, 3,52 мкОм·см.
- Суммарная погрешность измерения: ±0,1 мкОм·см.

Процедура позиционирования и картирования:

Для обеспечения репрезентативности результатов и выявления локальных неоднородностей покрытия применялась следующая процедура:

1. Для исходных изображений (бездефектные зоны) каждый образец измерялся в 5 точках путем последовательной ротации образца.

2. Первая точка располагалась на расстоянии 0,3 мм от одного края образца.

3. Последующие точки располагались с шагом 0,2 мм до противоположного края образца.

4. Если на образце присутствовали дефекты (царапины, сколы, зоны коррозии или расслоения), выполнялось поточечное измерение электрического сопротивления в дефектных областях.

5. В зоне дефекта измерения проводились с меньшим шагом (0,1–0,2 мм) для построения локального профиля изменения сопротивления.

На рисунке 2.17 представлены сводные результаты измерений (агрегированные данные) для модифицированных образцов FeAl, демонстрирующие корреляцию между удельными сопротивлением, термоЭДС и качеством покрытия.

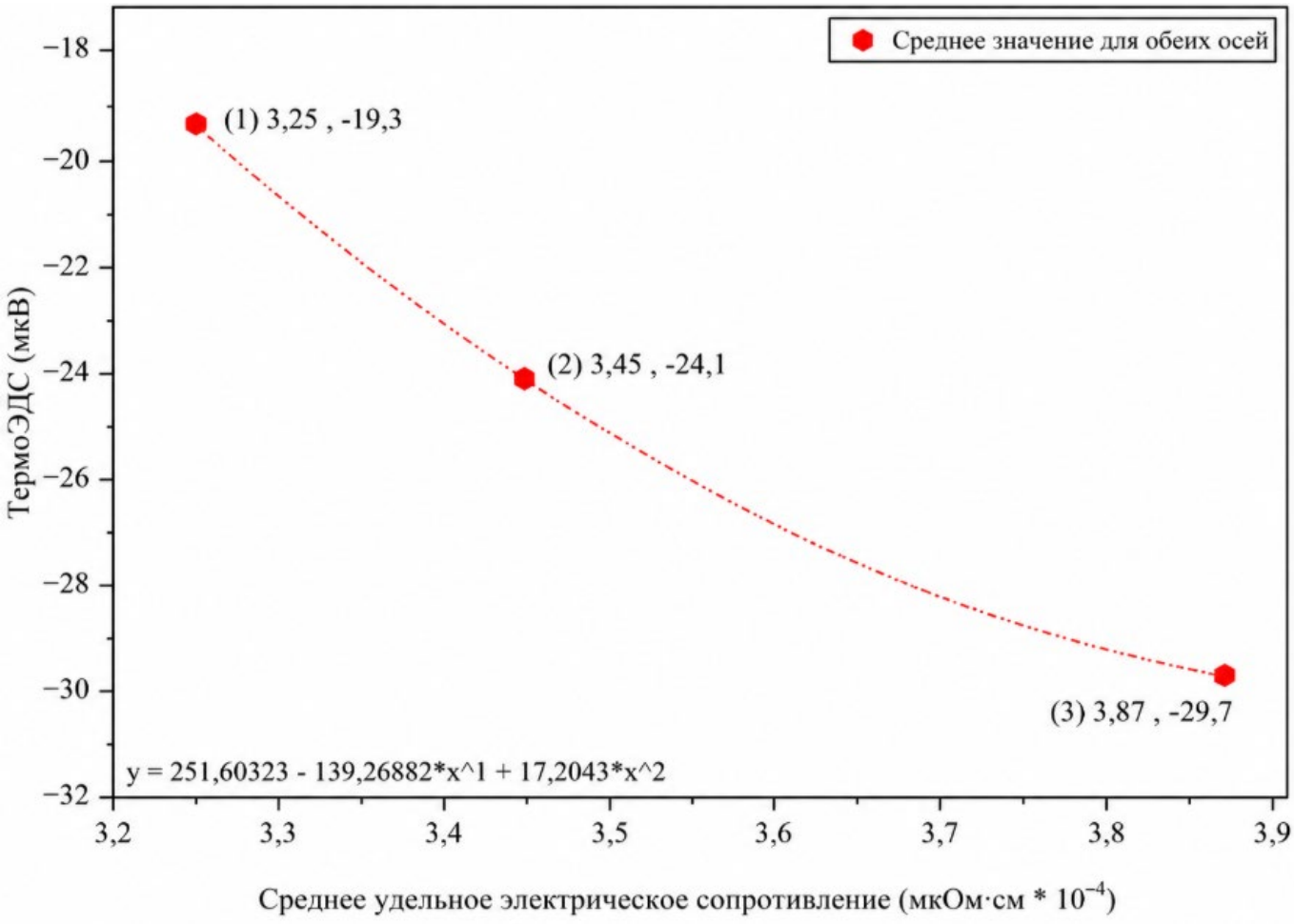

Рисунок 2.17 — зависимость термоЭДС и сопротивления от типа образца.

2.5.2. Результаты комплексных измерений (FPP + ТермоЭДС) для модифицированных образцов FeAl

Для разработанной методики и установления количественной связи между электротепловыми сигналами и качеством покрытия были подготовлены образцы с контролируемыми дефектами. На рисунке 2.18 представлены схематические изображения (симуляции) трёх состояний образцов на стали ЭП823-Ш с алюминиевым покрытием, модифицированным электронно-лучевой обработкой:

- **Состояние 1 (исходный образец):** подложка без покрытия.
- **Состояние 2 (качественное покрытие):** образец с равномерным алюминиевым покрытием без дефектов.
- **Состояние 3 (царапина покрытие):** образец с алюминиевым покрытием, на поверхность которого нанесены контролируемые царапины.

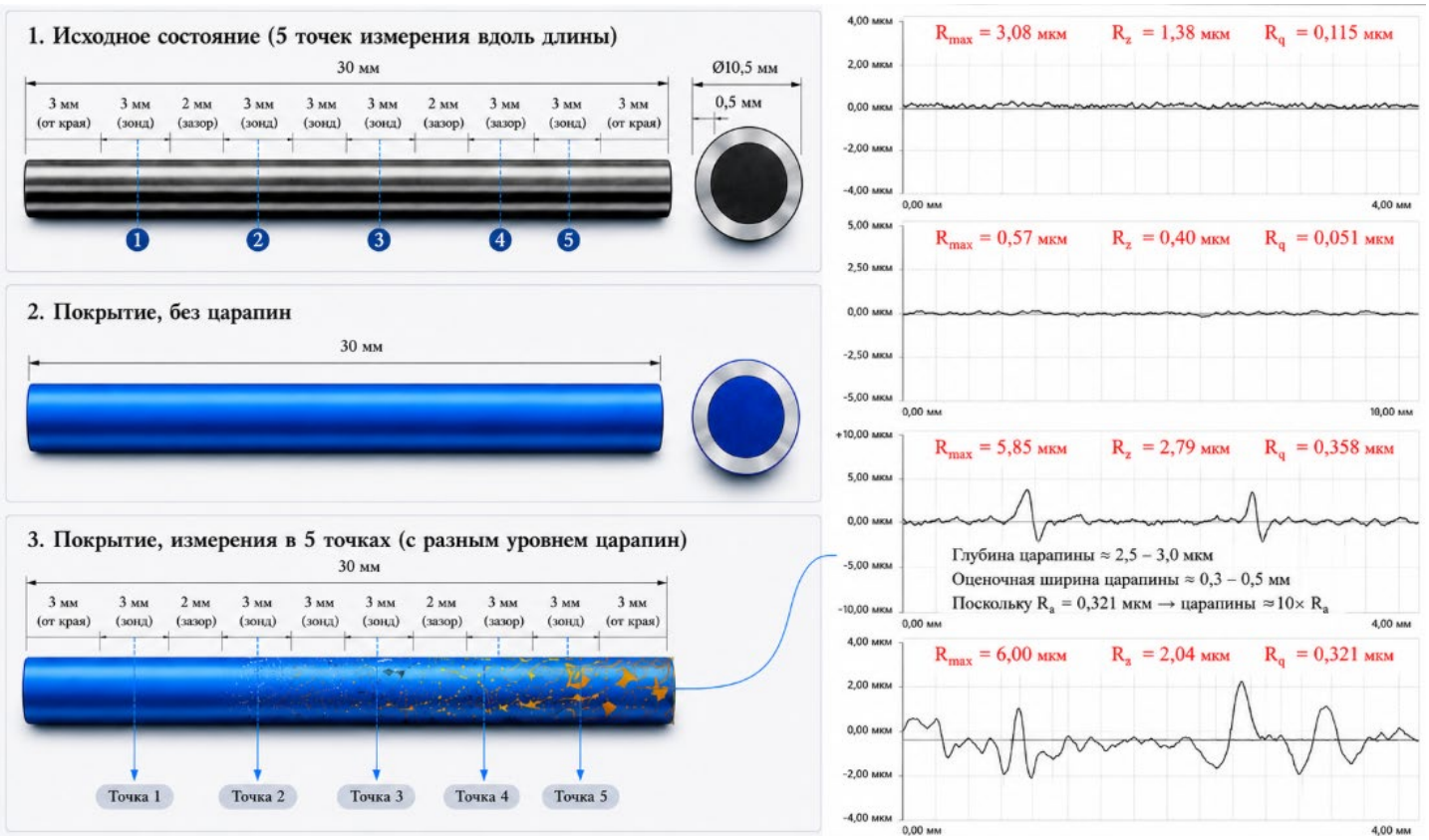

Рисунок 2.18 — Схематическое представление (симуляция) состояния поверхности образцов: (1) исходная подложка; (2) покрытие без дефектов; (3) покрытие с царапинами

Профилометрическая оценка дефектов

Для количественной характеристики состояния поверхности и глубины царапин использовался профилометр HOMMEL TESTER T1000 basic. В таблице 2.8 представлены параметры шероховатости для всех трёх состояний образцов, а также оценка геометрии царапин для дефектного образца.

Таблица 2.8 — Параметры шероховатости поверхности (HOMMEL TESTER T1000) для образцов с Al покрытием на стали ЭП823-Ш

	Rmax, мкм	Критерий Стьюдента C, t	Rz, мкм	Критерий Стьюдента C, t	Ra, мкм
Исходный образец (без покрытия)	2.310 ± 0.393	5.88	1.300 ± 0.040	32.5	0.119 ± 0.006
Покрытие без дефектов	1.300 ±0.213	6.1	0.903 ±0.113	7.99	0.092 ±0.017
Покрытие с царапинами	3.383 ±0.152	22.26	1.877 ±0.082	22.89	0.279 ±0.028

Изменение электротепловых сигналов при наличии царапина

В таблице 2.9 представлены результаты комплексных измерений (ТермоЭДС и FPP) для тех же трёх состояний образцов. Измерения проводились по процедуре, описанной в разделе 2.5.1 (три повторных измерения для ТермоЭДС, 6–8 измерений для FPP, 5 точек с ротацией, поточечное измерение в зоне дефекта).

Таблица 2.9 — Результаты измерений ТермоЭДС и FPP для образцов с Al покрытием на стали ЭП823-Ш

Шаги	FPP	ТермоЭДС
Исходный образец (без покрытия)		
1	3.25	-19.3
2	3.24	-19.3
3	3.25	-19.2
4	3.23	-19.2
5	3.24	-19.1
Покрытие без дефектов		
1	3.45	-24
2	3.45	-24.1
3	3.44	-24.15
4	3.43	-24.13
5	3.46	-24.12
Покрытие с царапинами		
1	3.49	-24.13
2	3.51	-24.15
3	3.72	-24.14
4	3.93	-29.75
5	3.97	-29.7

Как видно из таблицы, наличие качественного покрытия приводит к изменению термоЭДС с –29,7 до –24,1 мкВ и увеличению удельного сопротивления с 3,25 до 3,45 мкОм·см по сравнению с исходной подложкой. При наличии царапин наблюдается дальнейшее снижение термоЭДС до –19,3 мкВ и дополнительное увеличение удельного сопротивления до 3,52 мкОм·см. Количественно наличие царапин приводит к измеримому росту удельного электрического сопротивления на ~5–10%, тогда как снижение термоЭДС при этом составляет ~15–20%. Эти изменения прямо коррелируют с наличием царапин, имеющих глубину 2,5–3,0 мкм и ширину 0,3–0,5 мм, и служат количественными предиктивными метриками деградации покрытия. Данные результаты составляют экспериментальную основу Научного положения №1 диссертации, в котором предлагается

концепция эквивалентности между электротепловыми свойствами материалов и дефектным состоянием защитных металлических покрытий.

2.6 Алгоритм измерений и обработки данных комплексного физического исследования (FPP и ТермоЭДС)

Для обеспечения достоверности, воспроизводимости и метрологической корректности результатов разработан единый алгоритм измерений, применяемый как для метода четырехзондового потенциала (FPP), так и для метода термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС). Алгоритм учитывает геометрию образцов, неоднородность покрытий и необходимость статистической обработки сигналов.

2.6.1. Алгоритм измерений методом FPP

1. **Подготовка образца**: Поверхность образца обезжиривается в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне в течение 15 минут. Образец фиксируется на плоском диэлектрическом держателе для обеспечения равномерного контакта всех четырех зондов.

2. **Калибровка зондовой головки**: Расстояние между зондами устанавливается равным 1,5 мм. Контактное усилие регулируется пружинами для минимизации переходного сопротивления без повреждения покрытия.

3. **Точки измерений**:

- Для каждого образца выполняется измерение не менее чем в 5 точках.
- При отсутствии видимых дефектов точки располагаются равномерно по поверхности. Для образцов в форме пластины: первая точка на расстоянии 0,3 мм от одного края, последующие точки с шагом 0,2 мм до противоположного края (ротация образца на 180° после каждого измерения для учета анизотропии).
- При наличии видимых дефектов (царапин, сколов, зон отслоения) выполняется поточечное измерение в зоне дефекта и на расстоянии 0,5 мм от его границы.

4. **Электрические параметры**:

- Ток, подаваемый на внешние зонды (1 и 4), переключается в режиме «Delta Mode» между значениями ±105 мА для исключения термоЭДС паразитных контактов.
- Диапазон измерения напряжения на внутренних зондах (2 и 3) составляет ±10 мВ.

5. **Фильтрация и усреднение**:

- Частота опроса: 10 показаний в течение 5 секунд.
- Применяется скользящий фильтр с количеством фильтрации 100 (moving filter, filter count 100) для подавления высокочастотного шума и стабилизации сигнала.
- Итоговое значение удельного сопротивления в каждой точке вычисляется как среднее арифметическое из 10 усредненных показаний.

6. **Контроль ошибки**: Суммарная погрешность измерения удельного сопротивления не превышает ±0,1 мкОм·см.

2.6.2. Алгоритм измерений методом ТермоЭДС

1. **Подготовка образца**: Аналогично п. 2.5.1. Температура окружающей среды регистрируется как температура «холодного» конца (обычно 22–25°C).

2. **Нагрев горячих электродов**:

- Заданная температура горячих электродов устанавливается в диапазоне 80–150°C (оптимально 100–110°C). Перепад температур между горячим и холодным концами составляет 70–80°C.
- Время выхода на режим: до стабилизации температуры с точностью **±0,5°C** (контроль по датчику температуры).

3. **Контакт электродов** (для автоматического режима на трубчатых образцах):

- Система позиционирования подводит три горячих электрода (расположенных под углом 120°) к поверхности образца.
- Контактное усилие регулируется пружинами. Момент касания определяется микроконтроллером по изменению электрического сопротивления цепи.

4. **Измерение термоЭДС**:

- Измерение производится только в точке перехода через нуль напряжения сети питания (50 Гц) для подавления синфазных помех.
- Для каждой точки контакта выполняется 10 последовательных измерений с интервалом 0,3 с.

- Общее время одного цикла измерений: 3 секунды, после чего следует 10 секунд охлаждения для исключения дрейфа температуры.

5. **Повторность**:

- Для каждого образца выполняется три повторных измерения (три цикла подъема-опускания электродов).
- Если расхождение между тремя измерениями превышает ±0,5 мкВ, цикл повторяется после дополнительного охлаждения в течение 30 секунд.

6. **Итоговое значение**: Принимается среднее арифметическое из трех повторных измерений. Суммарная погрешность измерения термоЭДС составляет ±0,5 мкВ.

2.6.3. Алгоритм для образцов с дефектами

При обнаружении дефектов (царапин, сколов, зон коррозии или расслоения) применяется дополнительная процедура:

1. Выполняется картирование поверхности с шагом 0,2–0,5 мм в области дефекта и на расстоянии до 3 мм от его границы.

2. Измерения FPP и ТермоЭДС проводятся синхронно в одних и тех же точках.

3. Критерием значимости дефекта считается:

- Для FPP: локальное увеличение удельного сопротивления на 5–10% относительно среднего значения по бездефектной зоне.
- Для ТермоЭДС: локальное изменение (обычно снижение) на 15–20% относительно среднего значения.

4. При совпадении обоих критериев образец классифицируется как имеющий критические дефекты (царапина или расслоение). В случае выполнения только одного критерия требуется повторное измерение и микроструктурное подтверждение (СЭМ или оптическая микроскопия).

Разработанный алгоритм обеспечивает единую методологическую основу для всех экспериментальных исследований, представленных в Главах 3 и 4. Строгое соблюдение процедур ротации образца, заданного количества точек измерений и параметров фильтрации позволяет минимизировать случайную погрешность и достичь высокой воспроизводимости результатов (отклонение между параллельными измерениями не превышает 2%). Предложенный подход к синхронному картированию FPP и ТермоЭДС в зонах дефектов составляет основу для количественной оценки критических дефектов (царапин, микротрещин, зон расслоения) по критериям изменения электротепловых сигналов (5–10% по удельному сопротивлению и 15–20% по термоЭДС). Данный алгоритм применялся для всех образцов в настоящей работе и может быть рекомендован как типовой протокол физической диагностики модифицированных слоёв в ядерной отрасли.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ И ЗОН ИНТЕРФЕЙСА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ, НА КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЯХ ДЛЯ БЫСТРЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ (ПОКОЛЕНИЕ IV)

Физическая задача данной главы заключается в установлении закономерностей влияния толщины предварительного алюминиевого слоя и параметров импульсной электронно-лучевой обработки (РЕВТ) на структурно-фазовое состояние и, как следствие, на электрофизические свойства (термоЭДС и удельное сопротивление) модифицированного поверхностного слоя стали ЭП823-Ш.

Улучшение коррозионной стойкости и структурной надежности основных компонентов остается критическим требованием для быстрых нейтронных реакторов в рамках программы поколения IV. Аустенитные стали, такие как ЭП823-Ш, являются ведущими кандидатами для структурных применений в ядре благодаря их высокой прочности при высоких температурах и радиационной стабильности. Однако прямое воздействие свинцовых или свинцово-висмутовых теплоносителей представляет значительные коррозионные проблемы при повышенных температурах.

Для смягчения этих эффектов на внешнюю поверхность труб из стали ЭП823-Ш наносились защитные алюминиевые покрытия. Эти покрытия служат кислородными барьерами и диффузионными буферами, формируя стабильные слои оксида алюминия во время эксплуатации. Параллельно применялась обработка импульсным электронным пучком (ИЭПО) для модификации интерфейса покрытие-подложка. Физическая сущность процесса РЕВТ заключается в генерации быстрых термических циклов в приповерхностной области, что приводит к локальному плавлению, твердофазной диффузии, структурному измельчению и формированию интерметаллидных фаз без влияния на объемные свойства материала. Эти структурные изменения закономерно модифицируют условия рассеяния носителей заряда и теплового переноса, что отражается на измеряемых электрофизических параметрах — удельном сопротивлении и термоэлектродвижущей силе. Исследовались представительных образца:

- **Образец А**: Однослойное алюминиевое (Al) покрытие, нанесенное на трубу из стали ЭП823-Ш, модифицированную процессом электронного пучка.

В этой главе представлена физическая оценка оценка алюминиевых покрытий на стали ЭП823-Ш, с акцентом на:

- Влияние толщины алюминиевого слоя на структурно-фазовое состояние и электрофизические свойства.
- Эволюцию структуры и фаз при ИЭПО.
- Изменения термоЭДС как меры электронной и фазовой неоднородности.
- Корреляции между морфологией покрытия, поведением диффузии и градиентами локальных свойств.

Результаты напрямую поддерживают общую цель данной диссертации: установление физических закономерностей влияния структуры и элементного состава на электрофизические свойства функционально-градиентных тепловыделяющих элементов с использованием физических методов исследования, таких как четырехзондовый метод и термоЭДС. В следующем подразделе рассматривается, как вариации толщины алюминиевого слоя и обработка импульсным электронным пучком влияют на структурно-фазовое состояние и термоэлектрические свойства поверхностного слоя стали.

3.1 Толщина алюминиевого слоя и эффекты электронного пучка на термоЭДС и структуру

Исследование изучает влияние толщины предварительного алюминиевого слоя и обработки импульсным электронным пучком на термоЭДС и рентгенофазовое состояние труб из стали ЭП823-Ш. Предварительное алюминиевое покрытие наносилось методом магнетронного напыления. Была разработана установка для измерения значений термоЭДС, а рентгеновская дифракция использовалась для мониторинга структурного и фазового состояния образцов до и после облучения импульсными электронными пучками. Результаты показали, что значение термоЭДС до и после облучения зависело от толщины предварительного слоя и качества перемешивания поверхностного слоя, а также от возникающих дефектов. После облучения формировалась кубическая фаза FeAl, а также тетрагональная фаза $AlCr_2$.

В результате были подготовлены образцы, показанные в таблице 3.1. Для анализа термоЭДС на трубах из стали ЭП823-Ш была разработана установка, показанная на рисунке 3.1. Разрабатываемое изделие содержит следующие основные элементы: открытый корпус 1, зажимной

патрон 3 и электронный блок 2, расположенные внутри открытого корпуса. Патрон K11-160, изготовленный компанией Sanou, имеет размеры 160x160x100 мм. На зажимных кулачках патрона расположены три измерительных электрода, по одному на каждом кулачке. Разрабатываемое изделие используется для физической диагностики внешнего упрочняющего слоя трубы диаметром 10 мм из стали ЭП823-Ш. Основной характеристикой является измерение термоэлектродвижущей силы при контакте измерительного электрода с объектом контроля.

Таблица 3.1 — Подготовленные образцы.

№ образца	Предварительное покрытие Al, мкм	Режим обработки импульсным электронным пучком, Дж/см²
Исходный – 0	0	-
1 (1_2p)	1.5	-
2 (4_1p)	1.5	-
3 (3_2p)	3.0	-
4 (4_2p)	5.0	-
5 (6_2p)	1.7	+?
6 (10_2p)	1.5	+?
7 (1_1p)	1.7	30
8 (2_1p)	1.5	30
9 (3_1p)	1.5	30
10 (1-3_3p)	3	25-27
11 (1-5_3p)	5	25-27

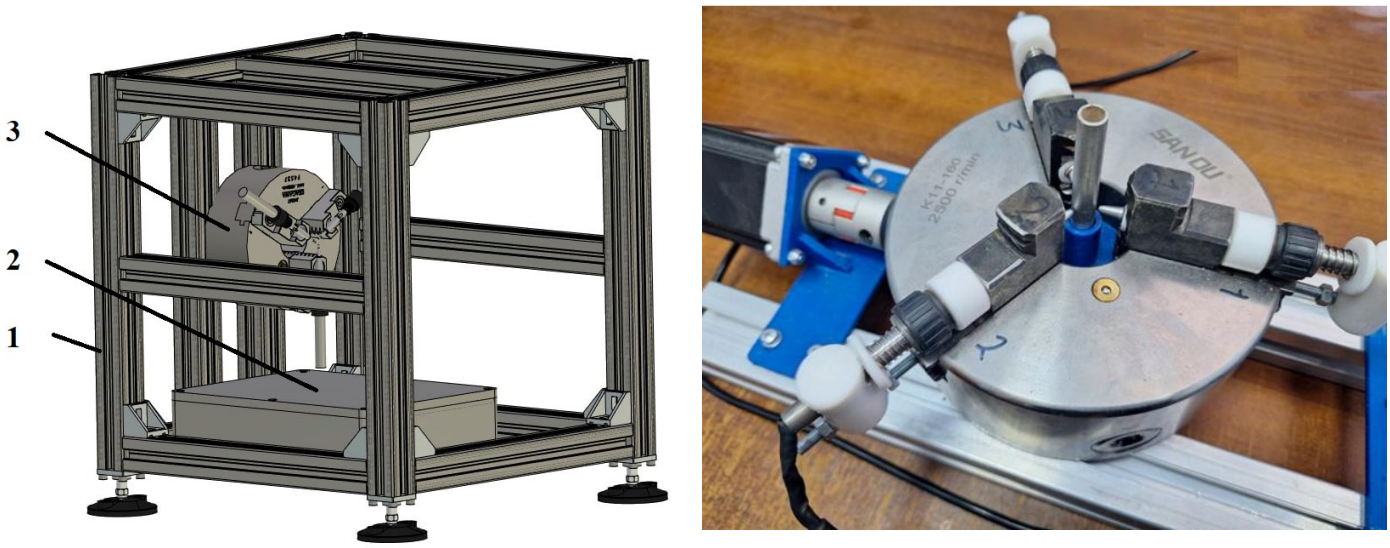

Рисунок 3.1 — Общий вид разработанной установки для анализа термоЭДС.

Принцип работы заключается в измерении термоэлектродвижущей силы, возникающей при контакте двух токопроводящих элементов, на концах которых существует разница температур. Значение измеренной термоЭДС регистрируется электронным блоком для дальнейшей обработки полученных данных. Контакт измерительных электродов с объектом контроля осуществляется с помощью патрона, кулачки которого расположены под углом 120°. На каждом кулачке находится электрод, по одному на кулачок. Кулачки перемещаются от центра патрона и обеспечивают прижатие электродов к объекту контроля. Для обеспечения достаточной силы прижатия между кулачком и измерительным электродом предусмотрена пружина, обеспечивающая надежный электрический контакт. Измерительные электроды имеют систему нагрева, позволяющую нагревать электроды до температуры 120°C. Температура нагрева зависит от температуры окружающей среды, так что разница между внешней температурой и измерительными электродами составляет 70°C. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФА) проводилась на установке Horiba XGT 7200 (Япония) для измерения концентрации элементов. Измерения проводились в трех точках на поверхности каждого образца при ускоряющем напряжении 50 кВ, диаметре пучка 10 мкм и токе 1 мА. Результаты химического состава поверхности труб из стали ЭП823-Ш приведены в таблице 3.2. Измерения проводились в трех точках на поверхности образца, как показано на рисунке 3.2.

Как видно из таблицы 3.2, концентрация алюминия и железа в образцах варьируется в широком диапазоне и имеет обратно пропорциональную зависимость.

Таблица 3.2 — Результаты элементного анализа образцов с использованием рентгенофлуоресцентного анализа.

Название образца	Al, масс. %	Cr, масс. %	Fe, масс. %
Исходный – 0	0.34	11.54	88.12
	1.61	11.36	87.03
	0.41	11.48	88.11
1 (1_2p)	55.87	6.97	37.17
	54.54	7.22	38.24
	54.29	7.14	38.57
2 (4_1p)	29.03	9.53	61.45
	29.95	9.83	60.23
	29.29	9.29	61.42
3 (3_2p)	43.76	8.42	47.82
	44.3	8.3	47.41
	45.08	8.39	46.53
4 (4_2p)	60.41	6.71	32.88
	61.5	6.55	31.95
	60.57	6.57	32.86
5 (6_2p)	8.37	10.48	81.15
	8.28	10.69	81.04
	6.41	10.86	82.74

Продолжение таблицы 3.2

6 (10_2p)	25.93	9.33	64.75
	27.87	9.21	62.92
	27.03	9.28	63.7
7 (1_1p)	59.26	6.6	34.14
	58.98	6.82	34.2
	58.95	6.72	34.33
8 (2_1p)	54.67	7.04	38.29
	54.24	7.31	38.45
	54.4	7.21	38.4
9 (3_1p)	25.9	9.74	64.36
	27.08	9.2	63.72
	25.39	9.34	65.26
10 (1-3_3p)	39.86	8.52	51.61
	37.58	8.44	53.97
	37.1	8.59	54.31
11 (1-5_3p)	39.06	8.1	52.84
	39.52	8.14	52.34
	36.89	8.43	54.68

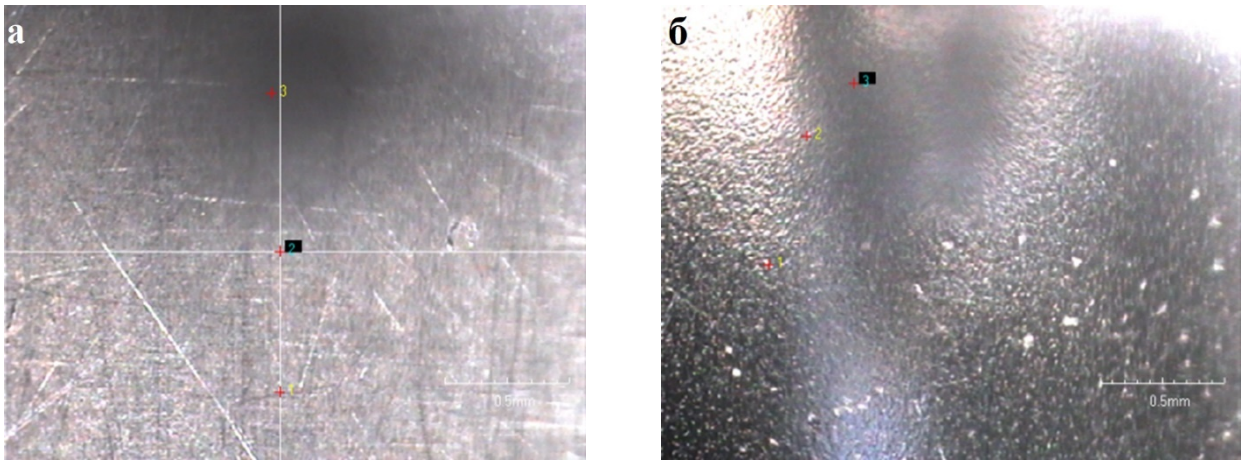

Рисунок 3.2 — Фотографии поверхности образца при измерении элементного состава: a – поверхность образца с алюминиевым покрытием, b – поверхность образца с алюминиевым покрытием после обработки импульсными электронными пучками.

На основе результатов элементного анализа и измерений термоЭДС были построены зависимости концентрации алюминия и толщины алюминиевого покрытия от термоЭДС при температуре 100°C, показанные на рисунке 3.3.

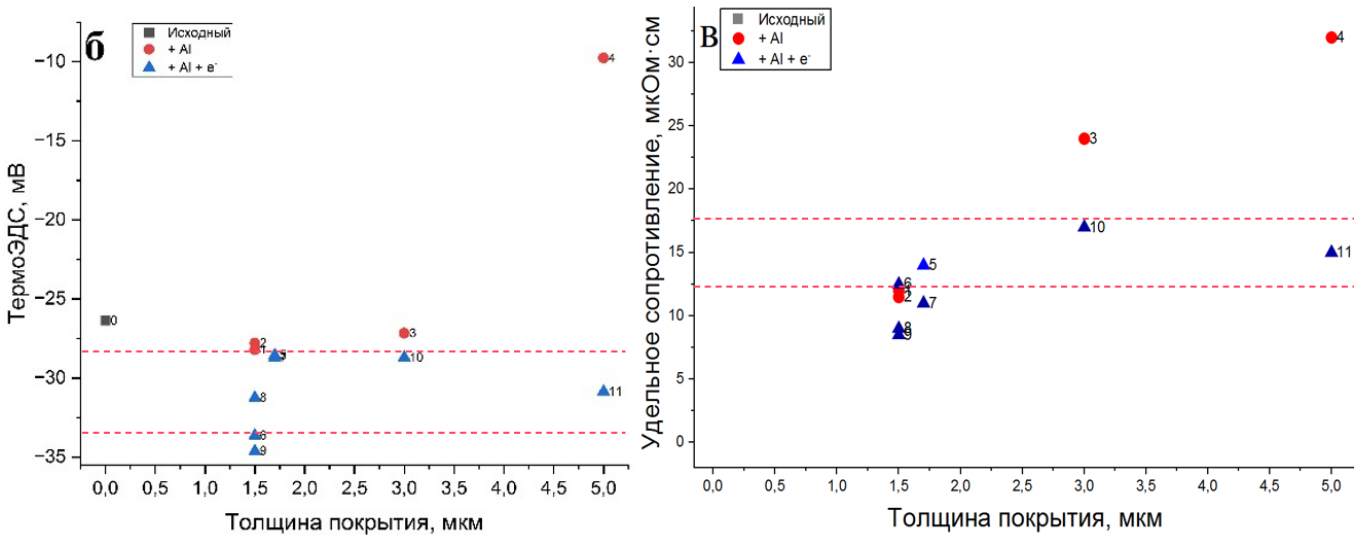

Рисунок 3.3 — Зависимость (б) термоЭДС и удельного сопротивления от толщины покрытия при температуре 100°C.

Согласно полученным зависимостям, можно сказать следующее: с увеличением толщины алюминиевого покрытия для образцов без облучения импульсными электронными пучками происходит увеличение термоЭДС, следовательно, для образцов с обработкой и без обработки импульсными электронными пучками толщина предварительного алюминиевого покрытия вносит больший вклад в изменение термоЭДС.

После облучения импульсными электронными пучками наблюдается снижение значений термоЭДС ниже исходного значения. Перемешивание алюминия после облучения импульсными электронными пучками происходит неравномерно. Дефекты в упрочняющем слое вносят значительный вклад в значение термоЭДС после облучения импульсными электронными пучками.

Рисунок 3.4 показывает дифракционные картины образцов. Результаты рентгеновского дифракционного анализа образцов приведены в таблице 3.3. Исходная труба из стали ЭП823-Ш представлена фазой α-Fe с кубической решеткой, параметр решетки составляет 2.8716 нм. Образец 4 с толщиной предварительного алюминиевого слоя 5 мкм уже представлен двумя кубическими фазами α-Fe и Al. Фаза Al присутствует во всех образцах с предварительным слоем алюминия без обработки импульсным электронным пучком. После обработки импульсным электронным пучком с предварительным алюминиевым покрытием толщиной 1.5–1.7 мкм формируется фаза FeAl с кубической структурой, как показано на рисунке 3.4, b. При толщине предварительного алюминиевого слоя 3 и 5 мкм вместо фазы FeAl формируется фаза $AlCr_2$ с тетрагональной структурой. Во всех образцах после облучения импульсными электронными пучками также сохраняется фаза α-Fe с кубической решеткой. После облучения импульсными электронными пучками наблюдается уменьшение размера микрокристаллитов по данным OCD.

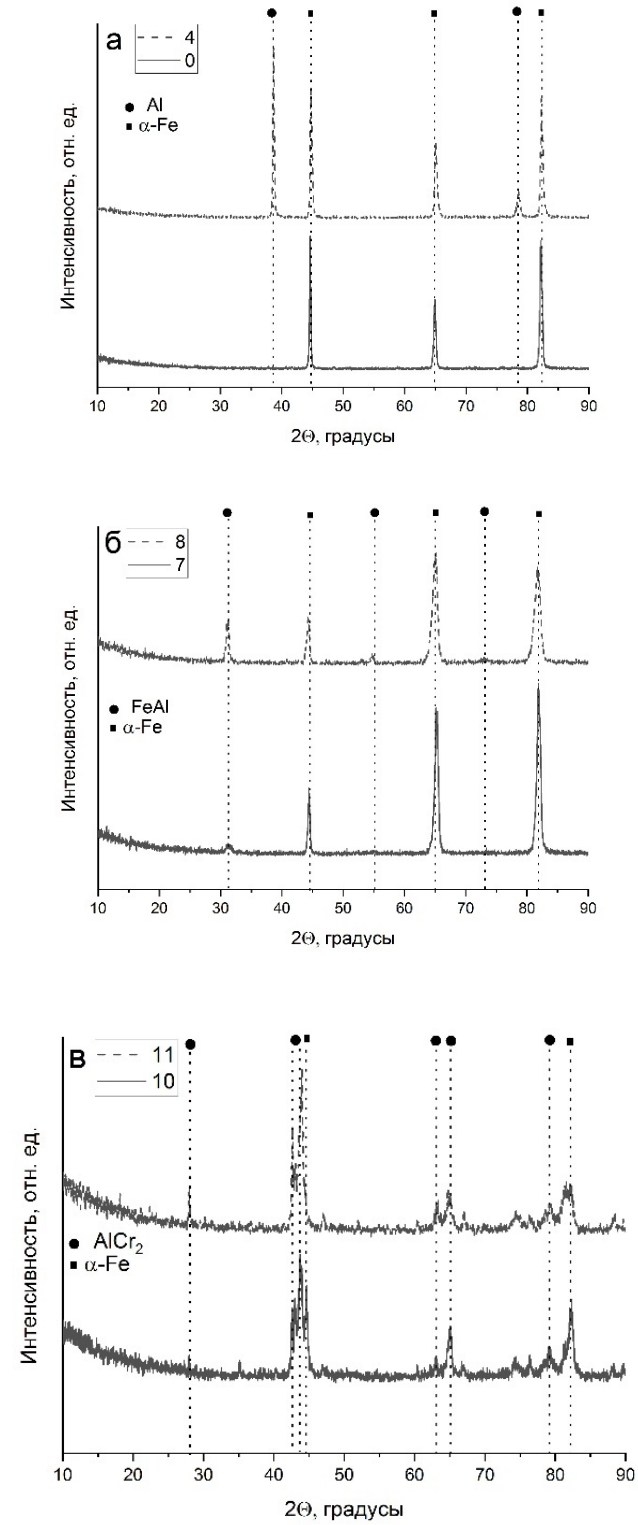

Рисунок 3.4 — Дифракционные картины образцов: (a) образцы 0 и 4, (b) образцы 7 и 8, (c) образцы 10 и 11.

Таблица 3.3 — Результаты рентгеновского дифракционного анализа.

Название образца	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, объем. %	Параметры решетки	Размер кристаллитов по ОКР, нм	Микронапряжение
Исходный (0_2п)	a-Fe	100	a=2,8716	65,06	0,001908
1_1п	a-Fe	99,2	a=2,9067	6,01	0,006007
	FeAl_cubic	0,8	a=2,8379	2,94	0,008922
1-3_3п	a-Fe	25,8	a=2,8603	8,85	0,004116
	$AlCr_2$_tetragonal	74,2	a=2,9728 c=8,5396	8,44	0,006850
1-5_3п	a-Fe	29,6	a=2,8713	19,21	0,001890
	$AlCr_2$_tetragonal	70,4	a=2,9750 c=8,6017	6,06	0,006403
2_1п	a-Fe	14,8	a=2,8787	3,45	0,004799
	FeAl_cubic	85,2	a=2,8764	6,17	0,006452
4_2п	a-Fe	13,3	a=2,8742	21,07	0,001667
	Al_cubic	86,7	a=4,0503	21,78	0,001120

На рисунке 3.5 представлена зависимость термоЭДС и удельного сопротивления от концентрации алюминия в модифицированном слое на стали ЭП823-Ш. Данные получены для образцов с различной толщиной предварительного алюминиевого покрытия и режимами обработки импульсным электронным пучком.

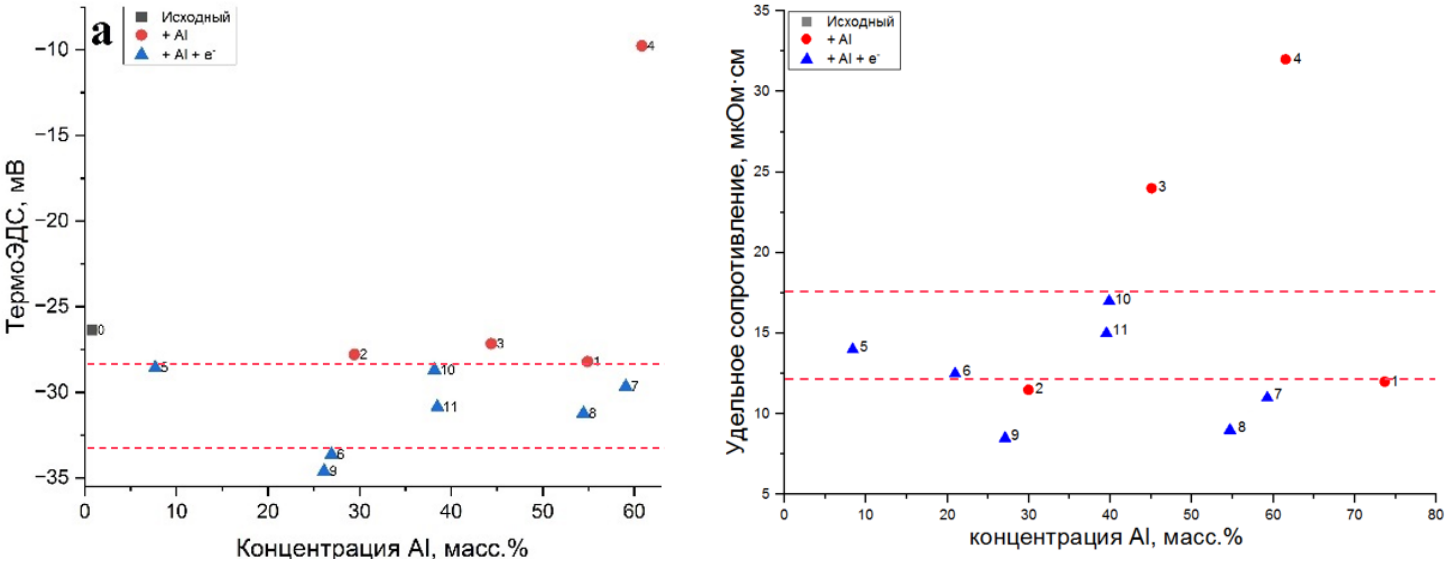

Рисунок 3.5 — Зависимость термоЭДС и удельного сопротивления от концентрации алюминия в модифицированном слое на стали ЭП823-Ш

Во-первых, данные термоЭДС и удельного сопротивления для образцов 10 и 11 подтверждают, что концентрация алюминия в этих образцах находится в пределах критериев качества предварительного покрытия. При этом более низкие значения термоЭДС соответствуют большей толщине покрытия, что согласуется с общей закономерностью увеличения термоэлектрического отклика при уменьшении толщины проводящего слоя.

Во-вторых, данные термоЭДС для образцов 6 и 9 показывают, что значения концентрации алюминия в этих образцах превышают критерии качества модифицированного слоя. Высокие значения термоЭДС соответствуют более высокой концентрации алюминия. Поскольку на поверхности данных образцов отсутствуют трещины и видимые дефекты, повышенные значения термоЭДС определяются именно высокой концентрацией алюминия в модифицированном слое, а не дефектной структурой.

Таким образом, установлено, что термоЭДС чувствительна как к толщине алюминиевого покрытия, так и к концентрации алюминия в модифицированном слое, что позволяет использовать данный метод для физической оценки качества при отсутствии поверхностных дефектов.

3.2. Алгоритм классификации качества покрытия на основе анализа электрофизических свойств

Разработан физическая модель (алгоритм) оценки состояния электронно-лучевых алюминированных покрытий на стали ЭП823-Ш, которая устанавливает количественную связь между электрофизическими параметрами (удельным сопротивлением и термоЭДС) и структурно-фазовым состоянием покрытия. Модель основана на том, что формирование защитных интерметаллидных фаз (FeAl, $AlCr_2$) закономерно изменяет условия рассеяния носителей заряда, что проявляется в снижении удельного сопротивления на 50% и определённом поведении термоЭДС. Алгоритм, представленный на рисунке 3.6, реализует последовательный подход к оценке состояния покрытия на основе анализа электрофизических сигналов и их соответствия оптимальному диапазону, установленному для качественных покрытий. При обнаружении отклонений сигнала выполняется анализ их выраженности и профиля толщины. В зависимости от степени отклонения образец классифицируется как «пограничный» (требующий корректировки технологических параметров) или «бракованный» (подлежащий отбраковке из-за риска трещин или расслоения). Алгоритм включает контур обратной связи для оптимизации технологического процесса электронно-лучевого алюминирования.

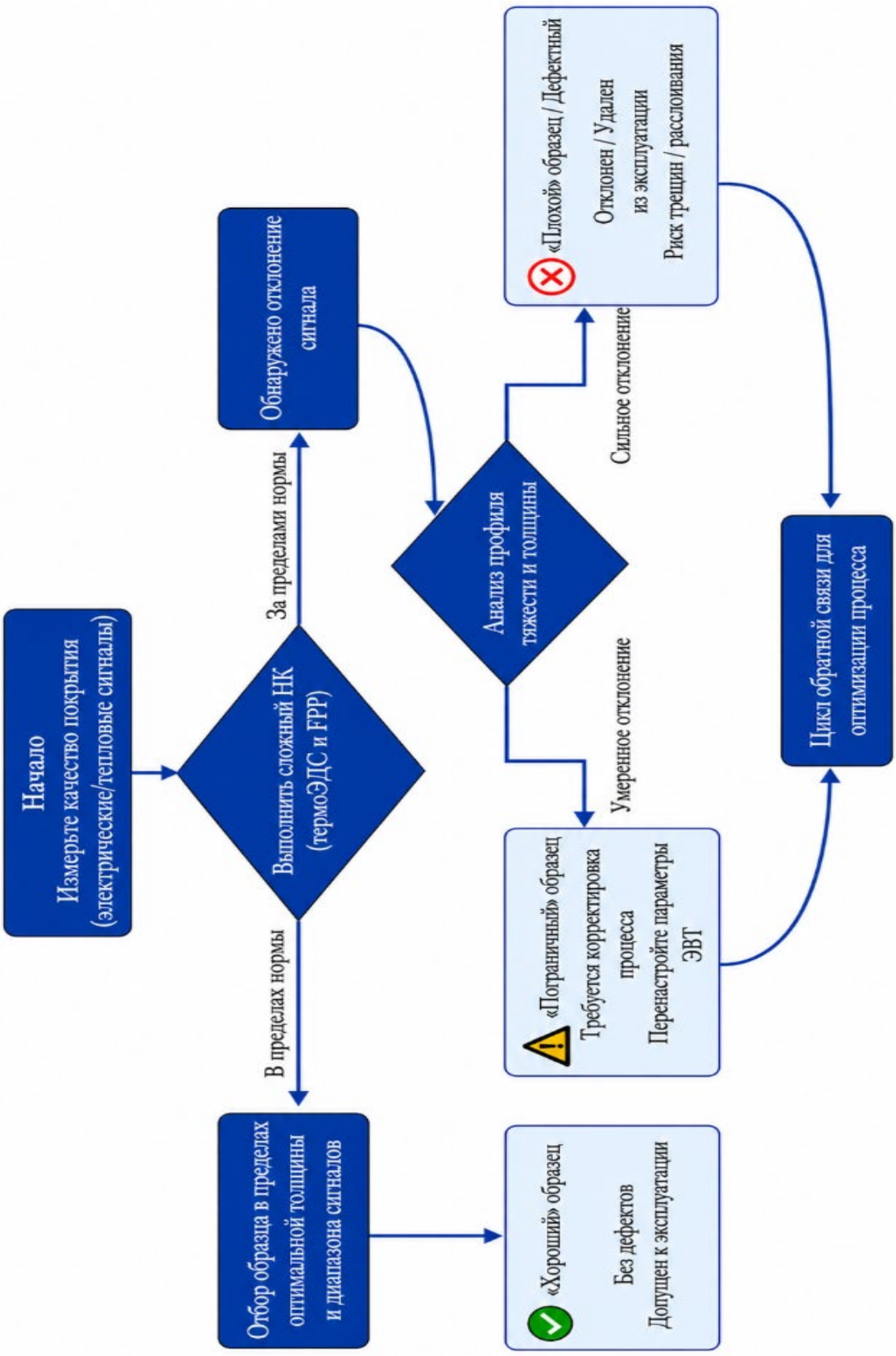

Рисунок 3.6 — Алгоритм оценки качества покрытия на основе электротепловых сигналов.

3.3 Выводы по ключевым результатам

1. Установлены физические закономерности влияния толщины предварительного алюминиевого слоя (1.5–5 мкм) и параметров импульсной электронно-лучевой обработки на структурно-фазовое состояние и электрофизические свойства (термоЭДС и удельное сопротивление) модифицированного поверхностного слоя стали ЭП823-Ш. Показано, что увеличение толщины покрытия приводит к росту термоЭДС, а после электронно-лучевой обработки наблюдается снижение термоЭДС ниже исходного значения, что связано с неравномерным перемешиванием и образованием дефектов.

2. Методом рентгеновской дифракции установлено, что исходный образец имеет фазу α-Fe с кубической структурой. После нанесения предварительного слоя алюминия появляется фаза Al с кубической структурой, содержание которой увеличивается с ростом толщины покрытия. После импульсной электронно-лучевой обработки образцы с толщиной предварительного слоя 1.5–1.7 мкм формируют фазу FeAl, а с толщиной 3–5 мкм фазу $AlCr_2$, что демонстрирует влияние структурно-фазовых превращений на электрофизические свойства.

3. Установлено, что термоЭДС чувствительна как к толщине алюминиевого покрытия, так и к концентрации алюминия в модифицированном слое (от 8 до 60 мас.%), что позволяет использовать данный параметр для физической диагностики состояния покрытия при отсутствии поверхностных дефектов.

4. Разработана физическая модель классификации состояния покрытия, устанавливающая количественную связь между электрофизическими параметрами и структурно-фазовым состоянием покрытия, что создаёт основу для физической оценки качества функционально-градиентных слоёв.

Рекомендации. Для минимизации негативных эффектов дефектов после облучения будущие работы должны сосредоточиться на оптимизации параметров импульсного электронного пучка (энергия, длительность импульса) и исследовании многослойных покрытий для улучшения адгезии и равномерности перемешивания.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ ДЛЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ (ПОКОЛЕНИЯ III/III+)

Физическая задача данной главы заключается в установлении количественных корреляций между толщиной, структурой, фазовым составом хромовых покрытий на циркониевом сплаве Э110 и их электрофизическими свойствами удельным электрическим сопротивлением и термоэлектродвижущей силой.

Функциональная надежность защитных покрытий для основных компонентов ядерных реакторов зависит не только от их начального качества осаждения, но и от их долгосрочной стабильности в экстремальных условиях эксплуатации. Для квалификации таких покрытий для конструкций топливных элементов, устойчивых к авариям (ATF), критически важно оценить структурную целостность, межфазное связывание, поведение диффузии и фазовую стабильность без повреждения образцов. Для этой цели был применен комплексный набор методов физической диагностики для оценки покрытий на основе хрома и систем хром-молибден, нанесенных на циркониевые сплавы. Физические методы исследования были выбраны для достижения следующих целей:

- Определение непрерывности покрытия, равномерности и качества поверхности.
- Выявление внутренних дефектов, таких как пористость или расслоение.
- Характеризация фазового состава и кристаллической структуры.
- Картирование электрических и термоэлектрических свойств на границе покрытие-подложка.
- Выявление и количественная оценка зон взаимодиффузии и образования вторичных фаз.

Этот подход позволяет обнаруживать изменения в составе, структуре и поведении связывания покрытия на субмикронном уровне, которые напрямую связаны с термической стабильностью и коррозионной стойкостью в условиях эксплуатации реактора. Исследовались два представительных образца:

- Образец: Однослойное хромовое (Cr) покрытие, нанесенное на циркониевый сплав E110.

Образцы подвергались предварительной обработке и последующим термическим циклам после осаждения для моделирования условий, подобных реакторным, и активации процессов, обусловленных диффузией. Физические методы исследования, включая измерения термоэлектродвижущей силы (ТермоЭДС) и четырехзондовые измерения сопротивления (FPP), предлагают инновационный подход к установлению физических закономерностей влияния структуры и фазового состава на электрофизические свойства покрытий на циркониевом сплаве Е110, используемых при изготовлении основных компонентов, устойчивых к аварийным ситуациям в ядерных реакторах. Эти методы количественно определяют их критические свойства, такие как электропроводность, термоэлектрическая стабильность и равномерность покрытия, предоставляя информацию о структурном качестве и адгезии покрытия. Комбинация изображений высокого разрешения (СЭМ), идентификации фаз (РСА), осмотра поверхности (оптическая микроскопия) и электрического/термоэлектрического зондирования (четырехзондовый метод и ТермоЭДС) обеспечила многостороннюю физическую оценку взаимосвязи «структура–состав–свойства» покрытия.

В следующих разделах представлены результаты физической диагностики для обоих образцов, подчеркивающие различия в микроструктуре, электрическом отклике и поведении диффузии в зависимости от конструкции покрытия.

4.1 Структурная и функциональная оценка хромового покрытия на циркониевом сплаве Е110

Экспериментальные образцы были изготовлены из циркониевого сплава Zr-1Nb (марка Е110). Их размеры составляли 15×15×2мм. Перед осаждением образцы подвергались полировке с использованием наждачной бумаги SiC с прогрессивной зернистостью (P600, P1200, P2500 и P4000) для достижения гладкой поверхности.

Хромовое покрытие наносилось в Томском политехническом университете с использованием специально разработанной ионно-плазменной установки, покрытия наносились методом магнетронного плазменного напыления (MPS) [110]. Установка включает вакуумную систему, три системы магнетронного напыления с дисковыми мишенями диаметром 90 мм, источник ионов с закрытым дрейфом электронов для финишной плазменной очистки подложек, резистивный нагреватель (до 300°C), имплантатор газовых ионов с использованием аргона (энергия ионов до 25 кэВ), планетарный держатель подложек (8 позиций) и систему подачи смещения (до -1 кВ).

Покрытия наносились на подложки, предварительно очищенные плазмой в вакууме и нагретые до заданной температуры с помощью резистивного нагревателя.

В таблице 4.1 представлены параметры процесса магнетронного напыления для получения хромовых покрытий различной толщины. Увеличение времени напыления линейно коррелирует с конечной толщиной покрытия, что подтверждает стабильность процесса осаждения и возможность точного контроля толщины.

Таблица 4.1 — Параметры магнетронного напыления хромовых покрытий на сплав Zr-1Nb

Образец	A73	A74	A104-5	A116-13
Толщина покрытия, мкм	6	7	14	18
Время напыления, мин	60	70	140	180

Материал разрезался алмазным режущим диском толщиной 0.5 мм с использованием машины Accutom 5 от компании Struers. Затем образцы подготавливались с использованием машины TegraPol, в результате чего получалась высокоотражающая и бездефектная поверхность. Процесс включал грубую шлифовку с использованием абразивной наждачной бумаги с зернистостью 220, 500 и 1000, тонкую шлифовку с использованием водной алмазной суспензии, полировку с использованием водной алмазной суспензии с размерами зерен 3 мкм и 1 мкм и финишную полировку с использованием коллоидной суспензии кремния.

На рисунке 4.1 представлены СЭМ-изображения поперечных сечений образцов Zr-1Nb с хромовыми покрытиями различной толщины.

Как видно из рисунка 4.1, все четыре образца имеют однородные, плотные хромовые покрытия без видимых дефектов (трещин, пор, отслоений). Поверхность раздела Cr/Zr прозрачная, без образования интерметаллических фаз, что свидетельствует о хорошем качестве покрытия на подложке. Структура покрытия плотная, столбчатая, типичная для магнетронного распыления. При увеличении толщины покрытия с 6 до 18 мкм сохраняется однородность и отсутствие дефектов.

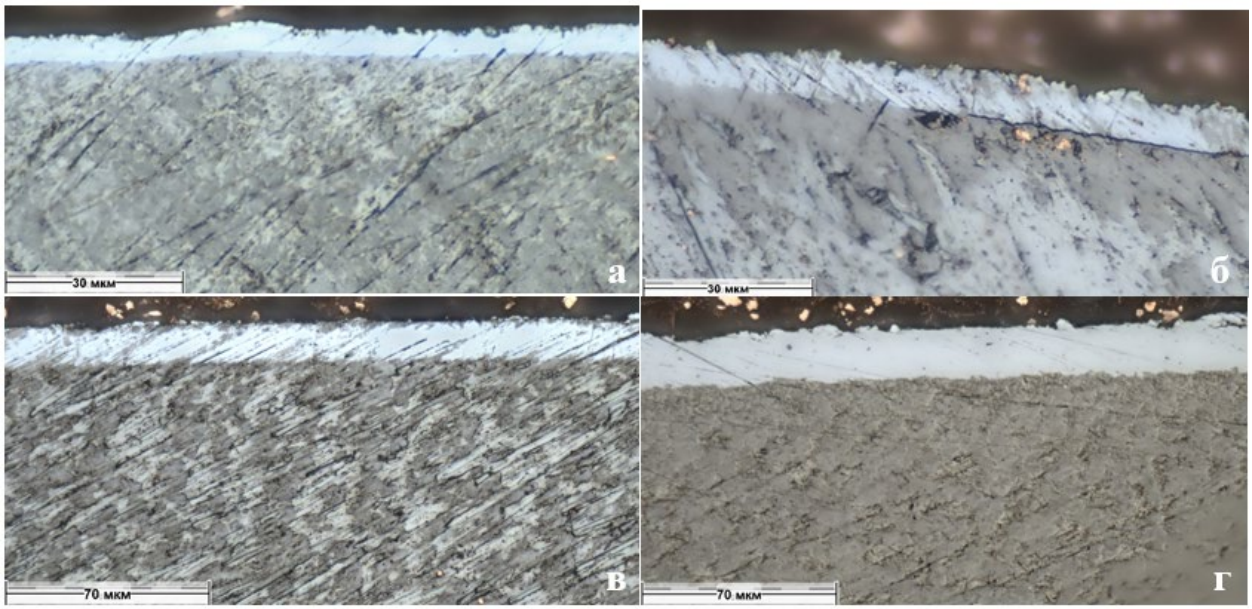

Рисунок 4.1 — Поперечные сечения циркониевого сплава Zr-1Nb с хромовыми покрытиями, сформированными методом магнетронного распыления: а – 6 мкм, б – 7 мкм, в – 14 мкм, г – 18 мкм.

Анализ дифракционных картин РСА подтвердил наличие хорошо кристаллизованной хромовой фазы, что указывает на хорошую адгезию и стабильность покрытия даже в смоделированных эксплуатационных условиях (360°C, 18.6 МПа). Кроме того, не было обнаружено формирования фаз оксида хрома. Результаты рентгеновского дифракционного анализа системы Zr-1Nb-Cr представлены на рисунке 4.2 и в таблице 4.2.

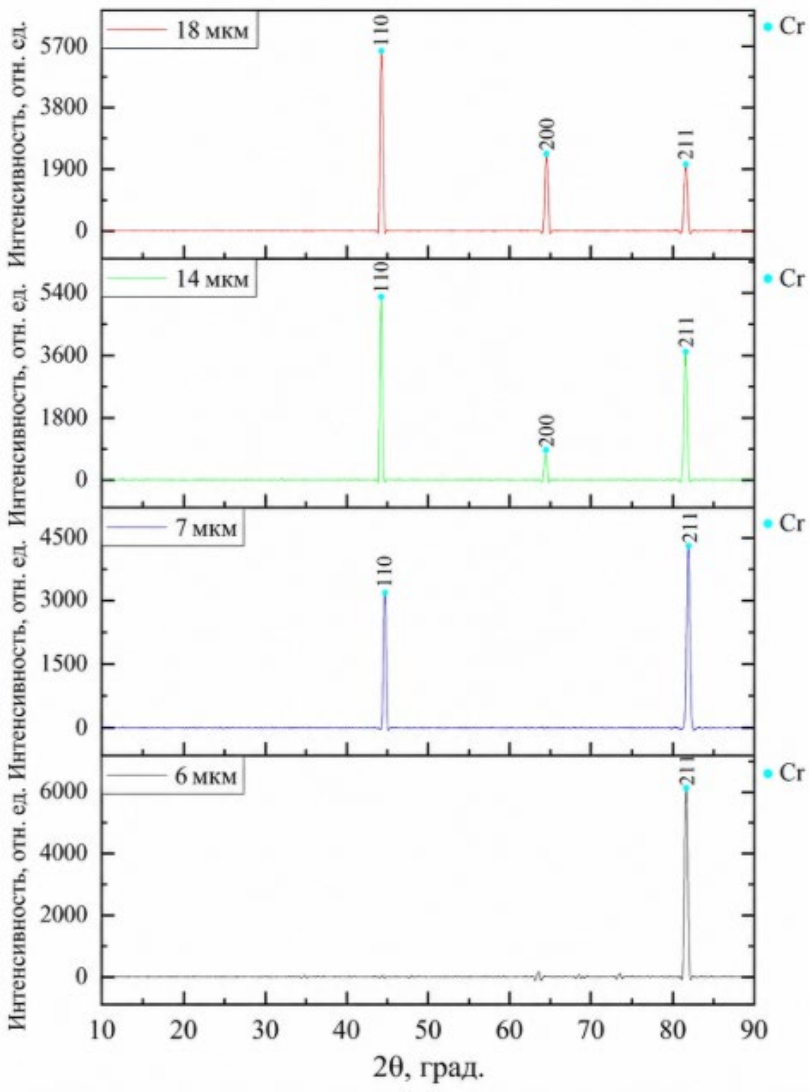

Рисунок 4.2 — РСА-анализ Zr-1Nb-Cr с различной толщиной хромового покрытия: а – 6 мкм, б – 7 мкм, в – 14 мкм, г – 18 мкм.

Анализ дифракционных картин от образцов Zr-1Nb-Cr с толщиной хромового покрытия с 6 до 18 мкм на рисунке 4.2 выявил незначительные изменения в фазовом составе. Все дифрактограммы содержат рефлексы, соответствующие объёмно-центрированной кубической (ОЦК) решётке хрома (фаза Cr). Пики α-Zr (гексагональная плотноупакованная структура) отсутствуют, что подтверждает, что рентгеновское излучение не проникает через слой хрома к подложке. Оксидных фаз хрома (Cr_2O_3) не обнаружено, что указывает на высокое качество покрытий.

В таблице 4.2 приведены результаты количественного фазового анализа и параметры кристаллической структуры.

Таблица 4.2 — РСА-анализ системы Zr-1Nb-Cr.

Образец, (фаза)	Содержание фазы, об.%	Микронапряжение, Δd/d	Параметр решетки, Å	Размер кристаллитов по CSR, нм
Zr-1Nb (hcp)	100	1.9×10^{-3}	a: 3.2357 c: 5.1465	42.00
Zr-1Nb-Cr (bcc), 6 мкм	100	2.3×10^{-3}	a: 2.871	24.00
Zr-1Nb-Cr (bcc), 7 мкм	100	3.4×10^{-3}	a: 2.8605	21.39
Zr-1Nb-Cr (bcc), 14 мкм	100	2.9×10^{-3}	a: 2.8907	24.71
Zr-1Nb-Cr (bcc), 18 мкм	100	3.03×10^{-3}	a: 2.888	24.14
Примечания: Диапазон размеров кристаллитов (CSR) и макронапряжение Δd/d измерялись с использованием РСА путем анализа сдвигов дифракционных пиков. Гексагональная плотная упаковка (hcp), объемно-центрированная кубическая (bcc).				

Как видно из таблицы 4.2, параметр решетки Cr находится в диапазоне 2.8605–2.8907 Å, что соответствует литературным данным для Cr (2.88–2.91 Å). Размер кристаллитов составляет 21–25 нм, что характерно для мелкозернистых покрытий, получаемых методом магнетронного распыления. Микронапряжения находятся на уровне (2.3–3.4) × 10^{-3}, что указывает на наличие умеренных остаточных напряжений в покрытиях.

Результаты подтверждают равномерность хромового покрытия с постоянными элементными профилями по протестированным образцам.

4.2. Корреляция толщины покрытия с электрофизическими параметрами (FPP + ТермоЭДС)

На основе результатов методов FPP и ТермоЭДС были получены кривые зависимости толщины покрытия от измерений ТермоЭДС при различных температурах; в конечном итоге была

выбрана температура 110°C, поскольку она дала наиболее точные и согласованные результаты, обеспечивая надежность и воспроизводимость, что показано на рисунке 4.3 и в таблице 4.3.

Результаты указывают на четкую связь между толщиной хромового покрытия и ключевыми электрическими и термоэлектрическими свойствами. С увеличением толщины покрытия с 6 до 18 мкм наблюдается значительное увеличение электрического сопротивления, вопреки ожиданию улучшения электропроводности. Электрическое сопротивление возрастает с увеличением толщины, как показано на графике, указывая на то, что более толстые покрытия увеличивают общее сопротивление материала потоку тока.

Стабильность свойств ТермоЭДС, отраженная в коэффициенте Зеебека и уровнях тепловой энергии, также уменьшается с увеличением толщины, подтверждая надежность покрытия при различных толщинах. Рисунок 6 показывает, что снижение тепловой энергии пропорционально толщине покрытия, в то время как сопротивление увеличивается, а электропроводность улучшается с увеличением толщины покрытия. Таким образом, на основе данных можно установить пороговые значения для выбора подходящих образцов для дальнейшей эксплуатации.

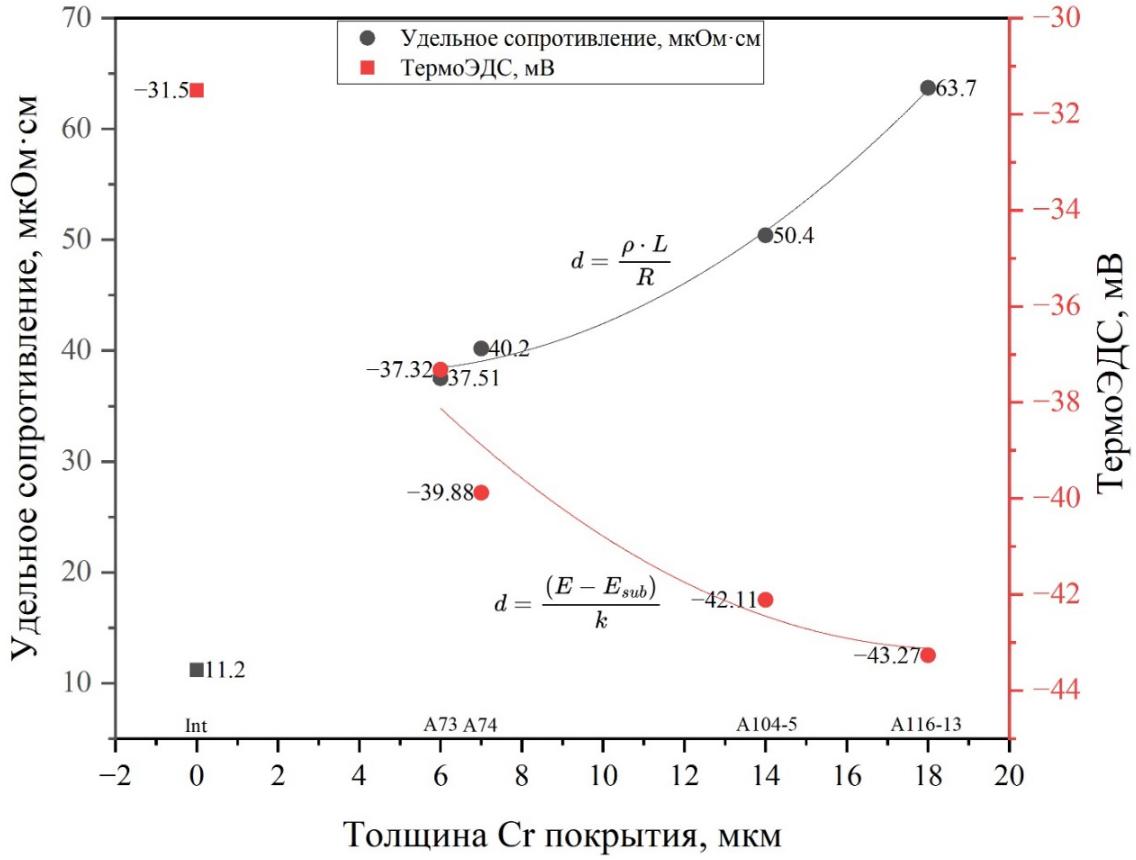

Рисунок 4.3 — Зависимость изменений в FPP и ТермоЭДС от толщины покрытия.

В итоге, эти результаты подчеркивают связь между толщиной покрытия, сопротивлением и ТермоЭДС в различных условиях. Для толщины 18 мкм покрытия демонстрируют наименьшее сопротивление и наиболее стабильную термоэлектрическую производительность, указывая на превосходное качество и адгезию покрытия. Это предполагает, что техники ТермоЭДС и FPP эффективны для оценки равномерности покрытия и определения пороговых значений для оптимальной производительности реактора.

Таблица 4.3 — Результаты измерений сопротивления и ТермоЭДС хромового покрытия.

Образец	Толщина образца, мкм	Сопротивление, мкОм·см	ТермоЭДС, мВ/°С
-	Zr-1Nb Подложка	11,20 ± 0,1	-28,40 ± 0,5
A73	Zr-1Nb-Cr (6μm)	37,51 ± 0,1	-37,32 ± 0,5
A74	Zr-1Nb Cr (7μm)	40,20 ± 0,1	-39,88 ± 0,5
A104-5	Zr-1Nb-Cr (14μm)	50,40 ± 0,1	-42,11 ± 0,5
A116-13	Zr-1Nb-Cr (18μm)	63,70 ± 0,1	-43,27 ± 0,5

Как видно из таблицы 4.3, с увеличением толщины хромового покрытия наблюдается монотонное увеличение удельного сопротивления (с 37.51 до 63.70 мкОм·см при увеличении толщины с 6 до 18 мкм). Это связано с увеличением вклада поверхностного рассеяния электронов и ростом числа границ зёрен в более толстых покрытиях.

Абсолютное значение термоЭДС также возрастает с увеличением толщины покрытия (от –37.32 до –43.27 мВ/°С), что указывает на изменение термоэлектрических свойств материала и коррелирует с микроструктурными изменениями (размер кристаллитов, микронапряжения), зафиксированными в РСА-анализе.

Результаты формулы (4), которая использовалась для измерения толщины покрытия методом FPP, подчеркивают равномерность и целостность нанесенного покрытия. Толщина покрытия рассчитывалась из измерений низкого сопротивления, обеспечивая точные и надежные результаты. Анализ данных выявил согласованные значения толщины по различным тестовым регионам, с минимальными вариациями, указывающими на равномерность нанесения покрытия. Использование физических измерений подтвердило, что рассчитанные значения толщины остаются в целевом диапазоне, с отклонениями ниже уровней допуска. Эта согласованность между результатами,

полученными с помощью формулы (3), и измерениями толщины подчеркивает адгезию и качество покрытия. Кроме того, оценка показала, что рассчитанные значения толщины образцов близко соответствуют целевым толщинам, как показано в таблице 4.4, что хорошо согласуется с ожидаемыми значениями для соответствующих диапазонов толщин. Наблюдаемая равномерность подтверждает, что процесс формирования покрытия был хорошо контролируемым, обеспечивая надежную защиту поверхности. Отсутствие значительных неровностей как в измерениях, полученных методом FPP, так и в дополнительных измерениях толщины, подтверждает способность покрытия соответствовать критериям производительности и выдерживать эксплуатационные нагрузки. В итоге, комбинированная оценка результатов с помощью формулы (4) и измерений толщины подтверждает качество, равномерность и долговечность покрытия в эксплуатационных условиях.

Таблица 4.4 — Толщина покрытия по образцам, измеренная методом низкого сопротивления.

Образец	Толщина покрытия, мкм
A73	$5.90 \approx 6$
A74	$7.02 \approx 7$
A104-5	$13.98 \approx 14$
A116-13	$18.02 \approx 18$

Это исследование показало критическую роль физических методов в оценке качества и производительности хромовых покрытий на циркониевом сплаве E110. Результаты демонстрируют значительную корреляцию между сопротивлением, толщиной покрытия и термоэлектрическими свойствами, предлагая всестороннюю метрику для оценки качества тонкого покрытия.

Техники, такие как ТермоЭДС и FPP, доказали свою ценность как инструменты для мониторинга защитных покрытий в реальном времени и физическим способом для повышения безопасности и производительности реактора. Эти методы открывают путь к более безопасным и эффективным конструкциям ядерных реакторов, обеспечивая детальную оценку свойств покрытия. Кроме того, ТермоЭДС и FPP показывают хорошие перспективы для мониторинга дополнительных атрибутов покрытия, таких как адгезия, термическая стабильность и старение. При дальнейшем развитии эти техники могут поддерживать контроль качества в реальном времени во время эксплуатации реактора, тем самым снижая риски отказов и улучшая стратегии предсказательного обслуживания.

Результаты также предполагают, что более толстые покрытия могут стабилизировать и потенциально улучшить термоэлектрические свойства, включая коэффициент Зеебека и коэффициент мощности, делая покрытые циркониевые сплавы более подходящими для высокопроизводительных приложений в условиях ядерных реакторов. Будущие исследования могут сосредоточиться на увеличении толщины покрытия и оптимизации параметров осаждения для полного использования преимуществ, выявленных в этом исследовании.

4.3 Выводы по ключевым результатам

1. СЭМ-анализ показал, что все хромовые покрытия (6, 7, 14, 18 мкм) являются равномерными, плотными, без трещин, пор и расслоений. Граница Cr/Zr чёткая, адгезия покрытия к подложке высокая. Столбчатая микроструктура покрытий типична для магнетронного распыления и характеризуется размером кристаллитов 21–25 нм.

2. РСА-анализ подтвердил наличие только фазы Cr (ОЦК) без оксидных фаз. Параметр решетки Cr (2.8605–2.8907 Å) соответствует литературным данным. Размер кристаллитов составляет 21–25 нм, микронапряжения (2.3–3.4) × 10^{-3}. Отсутствие оксидных фаз указывает на высокую стабильность покрытия.

3. Установлены физические корреляции между толщиной покрытия и электрофизическими свойствами: удельное сопротивление возрастает с 37.51 до 63.70 мкОм·см при увеличении толщины с 6 до 18 мкм; абсолютное значение термоЭДС возрастает с –37.32 до –43.27 мВ/°С. Физическая интерпретация этих зависимостей связана с изменением вклада границ кристаллитов и межфазных границ в рассеяние носителей заряда.

4. Научное положение **№3** — впервые установлена прямая корреляция между толщиной Cr покрытия (6–18 мкм) и параметрами FPP и ТермоЭДС, что позволяет использовать комплекс физических методов для количественной оценки толщины покрытия в реальном времени и прогнозирования его пригодности для топливных оболочек реакторов III+ поколения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе установлены закономерности влияния структуры и элементного состава на электрофизические свойства функционально-градиентных тепловыделяющих элементов. Физическая сущность установленных закономерностей заключается в том, что электрофизические свойства (удельное электрическое сопротивление и термоэлектродвижущая сила) функционально-градиентных систем определяются комплексным взаимодействием нескольких фундаментальных механизмов: рассеянием носителей заряда на границах кристаллитов и межфазных границах, вкладом размерных эффектов, изменением электронной структуры при фазовых превращениях, а также формированием градиентов состава и структуры по глубине материала. Установленные корреляции отражают тот факт, что изменение структурно-фазового состояния и элементного состава покрытий закономерно модифицирует условия переноса заряда и тепла, что и проявляется в измеримых изменениях удельного сопротивления и коэффициента Зеебека. Это создаёт физическую основу для физической диагностики структурной эволюции материалов и прогнозирования их ресурса в экстремальных условиях эксплуатации ядерных реакторов.

Результаты, полученные в процессе подготовки этой диссертации к защите, позволили сформулировать несколько выводов и рекомендаций, которые могут быть полезны для разработки передовых стратегий модификации поверхности и контроля коррозии металлических сплавов реакторов с использованием физических методов тестирования. Результаты подкреплены экспериментальными данными по покрытым циркониевым сплавам с Cr и конструкционным сталям с Al, протестированным в условиях, имитирующих реакторные.

Основные результаты включают:

1. Хромовые покрытия на Zr-1Nb снизили высокотемпературное окисление до 70% в условиях, имитирующих аварию с потерей теплоносителя (LOCA) при 1200°C. Это связано с формированием стабильной фазы Cr и отсутствием оксидных фаз, что подтверждено РСА.
2. Перемешивание предварительного алюминиевого слоя импульсным электронным пучком создало плотные пленки Al_2O_3, которые полностью предотвратили коррозию в свинцово-висмутовом эвтектике (LBE) при 450–650°C и содержании $O_2 = 10^{-8}$–10^{-7} мас.% до 5000 часов. Это демонстрирует влияние фазового состава (FeAl, $AlCr_2$) на функциональные свойства покрытия.

3. Алюминиевые покрытия, обработанные электронным пучком, на стали ЭП823-Ш оставались стабильными в среде свинцово-висмутового эвтектика при 550°C, сопротивляясь коррозии и сохраняя структурную целостность. Это связано с формированием защитных интерметаллидных фаз.

4. Измерения сопротивления методом четырехзондового зондирования (FPP) выявили подповерхностные дефекты с чувствительностью в диапазоне $\Delta R = 40–120$ мкОм·см. Это позволяет использовать данный метод для количественной оценки целостности покрытия.

5. Прочность адгезии покрытий превышала 30 Н, обеспечивая долговечность при термическом циклировании.

6. Модели предсказательного обслуживания, основанные на данных физических измерений, могут снизить незапланированные простои до 50% и продлить срок службы компонентов на 20–40%.

Эти результаты подтверждают двухсторонний подход модификации свойств поверхности с одновременным мониторингом целостности в реальном времени как масштабируемую стратегию контроля коррозии в ядерных реакторах поколений III+ и IV.

Таким образом, в работе впервые установлены количественные корреляции между электрофизическими параметрами (удельное сопротивление, термоЭДС) и структурно-фазовыми характеристиками (толщина, фазовый состав, размер кристаллитов, микронапряжения, наличие дефектов) функционально-градиентных тепловыделяющих элементов. Показано, что изменение структурно-фазового состояния и элементного состава защитных покрытий закономерно отражается на их электрофизических свойствах, что создаёт физическую основу для физической диагностики структурной эволюции материалов и прогнозирования их ресурса в экстремальных условиях эксплуатации ядерных реакторов.

Эти результаты устанавливают практическую основу для защиты поверхности и мониторинга в реальном времени в системах ядерных реакторов. Интегрированное использование многослойных покрытий и физических методов предоставляет масштабируемое решение, соответствующее текущим потребностям реакторов поколений III+ и IV. Эта основа может поддерживать национальные и международные усилия по более безопасной и эффективной эксплуатации реакторов.

В таблице ниже суммированы ключевые исследовательские вопросы, цели, гипотезы и подтвержденные результаты:

Таблица — Сводка результатов исследования.

Исследовательский вопрос	Цель исследования	Гипотеза исследования	Результат исследования
Могут ли передовые многослойные покрытия повысить коррозионную стойкость металлов реактора?	Разработать покрытия, снижающие скорость коррозии в экстремальных условиях.	Многослойные покрытия Cr и Al значительно снижают скорость окисления.	Покрытия показали снижение окисления до 70% в условиях, имитирующих LOCA.
Как можно интегрировать физическую диагностику для мониторинга in situ?	Внедрить обнаружение дефектов в реальном времени с использованием методов физической диагностики.	Измерения FPP и термоЭДС in situ надежно выявляют дефекты на ранней стадии.	Мониторинг в реальном времени выявил микроструктурные изменения, предшествующие отказам.
Эффективно ли поверхностная обработка с помощью PVD и ЭПО контролирует микроструктуру и адгезию?	Обеспечить равномерность покрытия и контролируемые свойства поверхности.	Точный контроль параметров осаждения улучшает производительность покрытия.	Процессы нанесения покрытий обеспечили равномерные пленки с высокой прочностью адгезии.
Может ли интегрированный подход снизить общие затраты на обслуживание и продлить срок службы компонентов?	Предоставить устойчивую стратегию для обслуживания реактора.	Комбинированная стратегия передовых покрытий и ФД приводит к экономии затрат и времени.	Затраты на обслуживание снижены на ~40%, срок службы компонентов продлен с 5 до 15 лет.

Благодарности

Я глубоко признателен моему первому научному руководителю, **Лидеру Андрею Марковичу**, доктору физико-математических наук, профессору, безвременно ушедшему из жизни 10 июля 2025 года. Именно он заложил фундамент этой работы и вдохновил меня на исследование электрофизических свойств функционально-градиентных тепловыделяющих элементов. Светлая память о нём навсегда сохранится в моём сердце.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, **Кудиярову Виктору Николаевичу**, доктору физико-математических наук, доценту, за неоценимую помощь, поддержку и руководство на всех этапах выполнения диссертационной работы. Его научная компетентность, внимательное отношение и конструктивные замечания во многом определили успешное завершение этого исследования.

Автор благодарит коллектив Национального исследовательского Томского политехнического университета, Отделения экспериментальной физики (ОЭФ) Инженерной школы ядерных технологий (ИЯТШ), и особенно сотрудников лаборатории перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем (ЛПМОБВЭ) за помощь в проведении экспериментальных исследований, техническую поддержку и создание творческой атмосферы.

Особую благодарность выражаю коллегам, принимавшим участие в обсуждении результатов и оказавшим неоценимую помощь при выполнении измерений и обработке данных.

И, конечно, я бесконечно благодарен своей семье и близким за терпение, понимание и постоянную поддержку, без которых эта работа была бы невозможна.

Список литературы

[1] Build a new dataset., https://constellate.org/dataset/01c179c2-2e44-5909-a6a7-59508a84de66/?unigrams=nickel,%20allergic, (2024).

[2] G.S. Was, T.R. Allen, Corrosion issues in current and next-generation nuclear reactors, in: Structural Alloys for Nuclear Energy Applications, Elsevier, 2019: pp. 211–246. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-397046-6.00006-X.

[3] W. Zhang, H. Wei, R. Su, X. Yang, Z. Li, Q. Shan, F. Zhang, Study on Corrosion and Wear Behavior Mechanism of Reactor Material in Metastannic Acid Synthesis, Metals (Basel) 12 (2022). https://doi.org/10.3390/met12122045.

[4] Z. Deng, P. Yang, Z. Huo, L. Zou, Y. Wang, Comparison and mechanism research of corrosion behavior of materials used in supercritical water-cooled reactors, Journal of Supercritical Fluids 207 (2024). https://doi.org/10.1016/j.supflu.2024.106192.

[5] P. Aich, C. Meneghini, L. Tortora, Advances in Structural and Morphological Characterization of Thin Magnetic Films: A Review, Materials 16 (2023). https://doi.org/10.3390/ma16237331.

[6] A.E. Kaloyeros, B. Arkles, Review—Silicon Carbide Thin Film Technologies: Recent Advances in Processing, Properties, and Applications: Part II. PVD and Alternative (Non-PVD and Non-CVD) Deposition Techniques, ECS Journal of Solid State Science and Technology 13 (2024) 043001. https://doi.org/10.1149/2162-8777/ad3672.

[7] H. Wang, J. Xiao, H. Wang, Y. Chen, X. Yin, N. Guo, coatings Corrosion Behavior and Surface Treatment of Cladding Materials Used in High-Temperature Lead-Bismuth Eutectic Alloy: A Review, 11 (2021) 364. https://doi.org/10.3390/coatings.

[8] F. D'Auria, N. Debrecin, H. Glaeser, The technological challenge for current generation nuclear reactors, Nuclear Energy and Technology 5(3): 183-199 5 (2019) 183–199. https://doi.org/10.3897/NUCET.5.38117.

[9] D. Féron, Overview of nuclear materials and nuclear corrosion science and engineering, in: Nuclear Corrosion Science and Engineering, Elsevier Ltd, 2012: pp. 31–56. https://doi.org/10.1533/9780857095343.1.31.

[10] N. Pebere, T.H. Picaud, M. Duprat~, F. Dabosi, EVALUATION OF CORROSION PERFORMANCE OF COATED STEEL BY THE IMPEDANCE TECHNIQUE, 1989.

[11] N. Pebere, T.H. Picaud, M. Duprat~, F. Dabosi, EVALUATION OF CORROSION PERFORMANCE OF COATED STEEL BY THE IMPEDANCE TECHNIQUE, 1989.

[12] D. Yun, C. Lu, Z. Zhou, Y. Wu, W. Liu, S. Guo, T. Shi, J.F. Stubbins, Current state and prospect on the development of advanced nuclear fuel system materials: A review, Materials Reports: Energy 1 (2021). https://doi.org/10.1016/j.matre.2021.01.002.

[13] M. Belmonte, Advanced ceramic materials for high temperature applications, Adv Eng Mater 8 (2006) 693–703. https://doi.org/10.1002/adem.200500269.

[14] K.L. Murty, I. Charit, Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities, Journal of Nuclear Materials 383 (2008) 189–195. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.08.044.

[15] D. Mayweg, J. Eriksson, M. Sattari, H.O. Andrén, M. Thuvander, Corrosion of zirconium fuel cladding inside a boiling water reactor: A post-irradiation study by atom probe tomography, Acta Mater 292 (2025). https://doi.org/10.1016/j.actamat.2025.121020.

[16] Y. He, L. Chen, Z. Ruan, X. Fu, B. Long, Study on the effect of Si content on the compatibility of F/M steels with lead-bismuth eutectic using small punch testing, Materials Reports: Energy (2024). https://doi.org/10.1016/j.matre.2024.100297.

[17] N.A. Polekhina, I.Y. Litovchenko, K. V. Almaeva, S.A. Akkuzin, V. V. Linnik, E.N. Moskvichev, V.M. Chernov, I.A. Naumenko, M.S. Saifutdinova, M. V. Leontieva-Smirnova, Special features of the surface layer structure of ferritic-martensitic EP-823-Sh steel after prolonged exposure to the flowing lead at 630 °C under low oxygen concentration, Journal of Nuclear Materials 572 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154039.

[18] M. Wang, J. Lu, Z. Zhou, J. Yan, H. Dou, C. Song, F. Li, Y. Gao, Y. Li, Corrosion studies of duplex surface-treated M420 stainless steel by plasma nitrocarburizing and WCrAlTiSiN multilayer coating, Results in Surfaces and Interfaces 16 (2024). https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100230.

[19] M.S. Ansari, S. Zafar, H. Pathak, A comprehensive review of surface modification techniques for carbon fibers for enhanced performance of resulting composites, Results in Surfaces and Interfaces 12 (2023). https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100141.

[20] A.A. Lebedev, V. V. Kozlovski, K.S. Davydovskaya, M.E. Levinshtein, Radiation hardness of silicon carbide upon high-temperature electron and proton irradiation, Materials 14 (2021). https://doi.org/10.3390/ma14174976.

[21] G. Suman, M. Pulikkathara, R. Wilkins, L.R.J. Treadwell, Ionizing Radiation Sensing with Functionalized and Copper-Coated SWCNT/PMMA Thin Film Nanocomposites, Nanomaterials 13 (2023). https://doi.org/10.3390/nano13192653.

[22] M. Steinbrueck, M. Grosse, U. Stegmaier, J. Braun, C. Lorrette, Oxidation of Silicon Carbide Composites for Nuclear Applications at Very High Temperatures in Steam, Coatings 12 (2022). https://doi.org/10.3390/coatings12070875.

[23] H.S. Min, Scanning Electron Microscopy Analysis of Thin Films: A Review, in: Research Aspects in Chemical and Materials Sciences Vol. 5, B P International (a part of SCIENCEDOMAIN International), 2022: pp. 16–28. https://doi.org/10.9734/bpi/racms/v5/4419e.

[24] Z. Fang, X. Wu, H. Zhao, X. Fang, C. Wu, D. Zhang, Z. Zhang, B. Tian, L. Zhao, T. Li, P. Verma, R. Maeda, Z. Jiang, Pt thin-film resistance thermo detectors with stable interfaces for potential integration in SiC high-temperature pressure sensors, Microsyst Nanoeng 10 (2024). https://doi.org/10.1038/s41378-024-00746-w.

[25] A. Zieliński, S. Sobieszczyk, Hydrogen-enhanced degradation and oxide effects in zirconium alloys for nuclear applications, Int J Hydrogen Energy 36 (2011) 8619–8629. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.002.

[26] J. Ge, S. Pillay, H. Ning, Post-Process Treatments for Additive-Manufactured Metallic Structures: A Comprehensive Review, J Mater Eng Perform 32 (2023) 7073–7122. https://doi.org/10.1007/s11665-023-08051-9.

[27] V. Santos, M. Uddin, C. Hall, Mechanical Surface Treatments for Controlling Surface Integrity and Corrosion Resistance of Mg Alloy Implants: A Review, J Funct Biomater 14 (2023). https://doi.org/10.3390/jfb14050242.

[28] B.M. Gordon, Non-environmentally assisted cracking Corrosion concerns affecting life extension of light water reactors, in: Corrosion, 2013: pp. 1039–1046. https://doi.org/10.5006/0809.

[29] IAEA-TECDOC-1306, Environmental aspects based on operational performance of nuclear fuel fabrication facilities., International Atomic Energy Agency., 2002.

[30] W. Giurlani, E. Berretti, M. Innocenti, A. Lavacchi, Measuring the thickness of metal coatings: A review of the methods, Coatings 10 (2020) 1–36. https://doi.org/10.3390/coatings10121211.

[31] T. Galy, M. Marszewski, S. King, Y. Yan, S.H. Tolbert, L. Pilon, Comparing methods for measuring thickness, refractive index, and porosity of mesoporous thin films, Microporous and Mesoporous Materials 291 (2020). https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109677.

[32] B. Wang, X. Fu, S. Song, H.O. Chu, D. Gibson, C. Li, Y. Shi, Z. Wu, Simulation and optimization of film thickness uniformity in physical vapor deposition, Coatings 8 (2018). https://doi.org/10.3390/COATINGS8090325.

[33] S. Hydyrova, M.Y. Akishin, D.D. Vasilev, K.M. Moiseev, Providing of Ultra-Thin Film Thickness Uniformity by Magnetron Sputtering from Two Sources, in: IOP Conf Ser Mater Sci Eng, Institute of Physics Publishing, 2020. https://doi.org/10.1088/1757-899X/781/1/012012.

[34] G. Li, J. Xu, L. Bai, Investigation of thickness uniformity of thin metal films by using α-particle energy loss method and successive scanning measurements, Journal of Instrumentation 12 (2017). https://doi.org/10.1088/1748-0221/12/03/T03001.

[35] K. Bi, D. Shi, J. Zhang, Galvanic Corrosion of Different Metal Substrates Couples to Ni-C Filled Conductive Silicon Rubber, in: Proceedings, 2011 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP 2011), Shanghai, China, 2011.

[36] B.A. Pint, K.A. Unocic, K.A. Terrani, Effect of steam on high temperature oxidation behaviour of alumina-forming alloys, Materials at High Temperatures 32 (2015) 28–35. https://doi.org/10.1179/0960340914Z.00000000058.

[37] C. Wang, Y. Zhang, F. Han, Z. Jiang, Flexible Thermoelectric Type Temperature Sensors Based on Graphene Fibers, Micromachines (Basel) 14 (2023). https://doi.org/10.3390/mi14101853.

[38] A.A. Lebedev, V. V. Kozlovski, K.S. Davydovskaya, M.E. Levinshtein, Radiation hardness of silicon carbide upon high-temperature electron and proton irradiation, Materials 14 (2021). https://doi.org/10.3390/ma14174976.

[39] J.C. Brachet, E. Rouesne, J. Ribis, T. Guilbert, S. Urvoy, G. Nony, C. Toffolon-Masclet, M. Le Saux, N. Chaabane, H. Palancher, A. David, J. Bischoff, J. Augereau, E. Pouillier, High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process, Corros Sci 167 (2020). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108537.

[40] A. Salman, M. Syrtanov, A. Lider, High-Temperature oxidation effect of protective thin layers Ta/Cr coatings on Zr-1Nb alloy for corrosion-resistant components of nuclear reactors, Mater Lett (2024) 137646. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137646.

[41] D. V. Sidelev, C. Poltronieri, M. Bestetti, M.G. Krinitcyn, V.A. Grudinin, E.B. Kashkarov, A comparative study on high-temperature air oxidation of Cr-coated E110 zirconium alloy deposited by magnetron sputtering and electroplating, Surf Coat Technol 433 (2022) 128134. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128134.

[42] H.G. Kim, I.H. Kim, Y. Il Jung, D.J. Park, J.Y. Park, Y.H. Koo, Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating, Journal of Nuclear Materials 465 (2015) 531–539. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.030.

[43] G. Prashar, H. Vasudev, A review on the processing of various coating materials using surface modification techniques for high-temperature solid particle erosion applications, Results in Surfaces and Interfaces 14 (2024). https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100167.

[44] L. Liu, A. Liu, S. Bai, L. Lv, P. Jin, X. Ouyang, Radiation resistance of silicon carbide schottky diode detectors in D-T fusion neutron detection, Sci Rep 7 (2017). https://doi.org/10.1038/s41598-017-13715-3.

[45] D. Li, H. Li, B. Li, A novelty design for radiation resistance of SiC by recrystallization-induced stacking faults, Journal of Materials Research and Technology 19 (2022) 3852–3856. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.124.

[46] C. V. More, Z. Alsayed, M.S. Badawi, A.A. Thabet, P.P. Pawar, Polymeric composite materials for radiation shielding: a review, Environ Chem Lett 19 (2021) 2057–2090. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01189-9.

[47] C. Tang, M. Stueber, H.J. Seifert, M. Steinbrueck, Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-Tolerant fuel (ATF) claddings, Corrosion Reviews 35 (2017) 141–165. https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0010.

[48] S. Chen, Y. Luo, J. Liang, Y. Pei, Performance Enhancement of In2O3 Thin-Film Transistors via Multi-Spin Coating Combined with UV-Assisted Thermal Annealing, J Electron Mater 51 (2022) 6297–6304. https://doi.org/10.1007/s11664-022-09787-1.

[49] M. Abdullah, M. Zoynal Abedin, Recent development of combined heat transfer performance for engine systems: A comprehensive review, Results in Surfaces and Interfaces 15 (2024). https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100212.

[50] M. Mozetič, Surface modification to improve properties of materials, Materials 12 (2019). https://doi.org/10.3390/MA12030441.

[51] I. Ielo, F. Giacobello, S. Sfameni, G. Rando, M. Galletta, V. Trovato, G. Rosace, M.R. Plutino, Nanostructured surface finishing and coatings: Functional properties and applications, Materials 14 (2021). https://doi.org/10.3390/ma14112733.

[52] E.B. Kashkarov, V.N. Kudiiarov, N. Kurdyumov, M.G. Krinitcyn, D. V. Sidelev, Hydrogenation behavior of Cr-coated laser beam welds of E110 zirconium alloy, Journal of Nuclear Materials 570 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153980.

[53] F. Ahangaran, A.H. Navarchian, Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review, Adv Colloid Interface Sci 286 (2020). https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102298.

[54] J.B. Vogt, I.P. Serre, A review of the surface modifications for corrosion mitigation of steels in lead and LBE, Coatings 11 (2021) 1–15. https://doi.org/10.3390/coatings11010053.

[55] K. Lutton, J. Han, H.M. Ha, D. Sur, E. Romanovskaia, J.R. Scully, Passivation of Ni-Cr and Ni-Cr-Mo Alloys in Low and High pH Sulfate Solutions, J Electrochem Soc 170 (2023) 021507. https://doi.org/10.1149/1945-7111/acb9c3.

[56] V.S. Saji, T.S.N.S. Narayanan, X. Chen, Chemical Conversion Coatings: Fundamentals and Recent Advances, in: Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys, Springer International Publishing, 2022: pp. 3–28. https://doi.org/10.1007/978-3-030-89976-9.

[57] B. Vaghefinazari, E. Wierzbicka, P. Visser, R. Posner, R. Arrabal, E. Matykina, M. Mohedano, C. Blawert, M. Zheludkevich, S. Lamaka, Chromate-Free Corrosion Protection Strategies for Magnesium Alloys—A Review: PART I—Pre-Treatment and Conversion Coating, Materials 15 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15238676.

[58] D.D. Zaytsev, A.I. Ivanova, A. V. Gurulev, High-Intensity Titanium Ion Implantation into Aluminum under Conditions of Repetitively-Pulsed Energy Impact of a Beam on the Surface, Russian Physics Journal 67 (2024) 558–564. https://doi.org/10.1007/s11182-024-03157-6.

[59] A.K. Tyagi, R.S. Ningthoujam Editors, Techniques for Thin Films of Advanced Materials, in: Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials, Indian Institute of Metals Series, 2022: pp. 81–118. https://doi.org/10.1007/978-981-16-1803-1.

[60] N. Agarwal, M.C.C. Monu, K. Tamil Selvam, M.A. Obeidi, D. Brabazon, Study of the effects of laser power and scanning speed on the microstructural morphologies and physical properties of L-PBF produced Ni52.39Ti47.61, Journal of Materials Research and Technology 27 (2023) 8334–8343. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.146.

[61] E. Ghadiri Zahrani, B. Azarhoushang, Experimental investigation of nanosecond pulsed laser ablation of polycrystalline diamond composite, Opt Laser Technol 181 (2025). https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.111634.

[62] S. Valkov, M. Ormanova, P. Petrov, Electron-beam surface treatment of metals and alloys: Techniques and trends, Metals (Basel) 10 (2020) 1–20. https://doi.org/10.3390/met10091219.

[63] S. Yang, H. Yao, Z. Hu, T. Chen, Improving Corrosion Resistance of Zircaloy-4 via High-Current Pulsed Electron Beam Surface Irradiation, Materials 18 (2025). https://doi.org/10.3390/ma18010076.

[64] E. Yakovlev, V. Petrov, E. Pesterev, A. Maznoy, Preparation and surface alloying of Al@Dy and Al@Y core-shell particles by magnetron sputtering and pulsed electron beam treatment, Mater Today Commun 36 (2023). https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106837.

[65] A. Buchwalder, R. Zenker, Pre- and post-surface treatments using electron beam technology for load-related application of thermochemical and PVD hard coatings on soft substrate materials, Surf Coat Technol 375 (2019) 920–932. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.084.

[66] Emily N, Nanostructured Coatings for Corrosion Protection: Recent Innovations, (2024). https://doi.org/10.4172/jmsn.100122.

[67] O.O. Abegunde, E.T. Akinlabi, O.P. Oladijo, S. Akinlabi, A.U. Ude, Overview of thin film deposition techniques, AIMS Mater Sci 6 (2019) 174–199. https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2019.2.174.

[68] J.A. Oke, T.C. Jen, Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: From principles to film properties, Journal of Materials Research and Technology 21 (2022) 2481–2514. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.064.

[69] S.A. Farooq, A. Raina, S. Mohan, R.A. Singh, S. Jayalakshmi, M.I.U. Haq, Nanostructured Coatings: Review on Processing Techniques, Corrosion Behaviour and Tribological Performance, Nanomaterials 12 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12081323.

[70] E.B. Kashkarov, D. V. Sidelev, M. Rombaeva, M.S. Syrtanov, G.A. Bleykher, Chromium coatings deposited by cooled and hot target magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings, Surf Coat Technol 389 (2020). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125618.

[71] P. Nguyen-Tri, T.A. Nguyen, P. Carriere, C. Ngo Xuan, Nanocomposite Coatings: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, International Journal of Corrosion 2018 (2018). https://doi.org/10.1155/2018/4749501.

[72] S.A. Farooq, A. Raina, S. Mohan, R.A. Singh, S. Jayalakshmi, M.I.U. Haq, Nanostructured Coatings: Review on Processing Techniques, Corrosion Behaviour and Tribological Performance, Nanomaterials 12 (2022). https://doi.org/10.3390/nano12081323.

[73] A.A. Kityk, V. Pavlik, M. Boča, D. Pangallo, M. Kapustova, Y. Halahovets, Electrochemical Surface Treatment to Enhance Corrosion Resistance and Bioresistance of Medical-Grade Stainless Steels, J Mater Eng Perform 29 (2020) 5985–5994. https://doi.org/10.1007/s11665-020-05095-z.

[74] M. Rezayat, M. Karamimoghadam, M. Moradi, G. Casalino, J.J. Roa Rovira, A. Mateo, Overview of Surface Modification Strategies for Improving the Properties of Metastable Austenitic Stainless Steels, Metals (Basel) 13 (2023). https://doi.org/10.3390/met13071268.

[75] S. Khan, S. Ali, A. Khan, B. Wang, T. Al-Ansari, A. Bermak, Substrate Treatment Evaluation and Their Impact on Printing Results for Wearable Electronics, Frontiers in Electronics 2 (2021). https://doi.org/10.3389/felec.2021.777434.

[76] P. Kumaravelu, S. Arulvel, Jayakrishna Kandasamy, Surface Coatings and Surface Modification Techniques for Additive Manufacturing, in: Innovations in Additive Manufacturing, Springer Nature Switzerland, 2022: pp. 221–238. https://doi.org/10.1007/978-3-030-89401-6.

[77] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G.B. Thompson, E. Barthel, G.L. Doll, C.E. Murray, C.H. Stoessel, L. Martinu, Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 36 (2018). https://doi.org/10.1116/1.5011790.

[78] G.P. Gaidar, P.I. Baranskii, Features of changes in electrophysical properties of silicon under the influence of thermal treatment, Physica B Condens Matter 538 (2018) 104–108. https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.03.021.

[79] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto, Sputtering physical vapour deposition (PVD) coatings: A critical review on process improvement andmarket trend demands, Coatings 8 (2018). https://doi.org/10.3390/COATINGS8110402.

[80] H. Ichou, N. Arrousse, E. Berdimurodov, N. Aliev, Exploring the Advancements in Physical Vapor Deposition Coating: A Review, J Bio Tribocorros 10 (2024). https://doi.org/10.1007/s40735-023-00806-0.

[81] A. Krella, Resistance of PVD coatings to erosive and wear processes: A review, Coatings 10 (2020). https://doi.org/10.3390/COATINGS10100921.

[82] J. Yang, M.Y. Zhou, J.J. Yang, Annealing-induced gradient nanostructured FeCrAlTiMo high-entropy alloy coatings with significantly enhanced wear resistance, Tungsten (2023). https://doi.org/10.1007/s42864-023-00257-7.

[83] M. Lungu, C. Dobrea, I. Tiseanu, Enhanced XRF methods for investigating the erosion-resistant functional coatings, Coatings 9 (2019). https://doi.org/10.3390/coatings9120847.

[84] Y. Deng, W. Chen, B. Li, C. Wang, T. Kuang, Y. Li, Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review, Ceram Int 46 (2020) 18373–18390. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.168.

[85] A.E. Tudose, F. Golgovici, A. Anghel, M. Fulger, I. Demetrescu, Corrosion Testing of CrNx-Coated 310 H Stainless Steel under Simulated Supercritical Water Conditions, Materials 15 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15165489.

[86] C. Zeng, Q. Kang, Z. Duan, B. Qin, X. Feng, H. Lu, Y. Lin, Development of Polymer Composites in Radiation Shielding Applications: A Review, J Inorg Organomet Polym Mater 33 (2023) 2191–2239. https://doi.org/10.1007/s10904-023-02725-6.

[87] C. V. More, Z. Alsayed, M.S. Badawi, A.A. Thabet, P.P. Pawar, Polymeric composite materials for radiation shielding: a review, Environ Chem Lett 19 (2021) 2057–2090. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01189-9.

[88] G. Saravanavel, S.K. Honnali, K.S. Lourdes, S. John, K.R. Gunasekhar, Study on the thermoelectric properties of Al-ZnO thin-film stack fabricated by physical vapour deposition process for temperature sensing, Sens Actuators A Phys 332 (2021). https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.113097.

[89] J.T. Gudmundsson, A. Anders, A. von Keudell, Foundations of physical vapor deposition with plasma assistance, Plasma Sources Sci Technol 31 (2022). https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac7f53.

[90] V.A. Grudinin, G.A. Bleykher, D. V. Sidelev, V.P. Krivobokov, M. Bestetti, A. Vicenzo, S. Franz, Chromium films deposition by hot target high power pulsed magnetron sputtering: Deposition conditions and film properties, Surf Coat Technol 375 (2019) 352–362. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.025.

[91] C.L. Tien, Special Issue "Advanced Coating Technology by Physical Vapor Deposition and Applications," Coatings 13 (2023). https://doi.org/10.3390/coatings13020467.

[92] D. V. Sidelev, S.E. Ruchkin, M.S. Syrtanov, E.B. Kashkarov, I.A. Shelepov, A.G. Malgin, K.K. Polunin, K. V. Stoykov, A.A. Mokrushin, Protective Cr coatings with CrN/Cr multilayers for zirconium fuel claddings, Surf Coat Technol 433 (2022) 128131. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128131.

[93] V.M. Savostikov, Y.A. Denisova, V. V. Denisov, A. Leonov, S. V. Ovchinnikov, M. V. Savchuk, The Properties of Zr, Ti, Al and Si Nitride-Based Multilayer Coatings Obtained By Cathodic Arc Plasma Deposition, Russian Physics Journal 64 (2022) 2219–2224. https://doi.org/10.1007/s11182-022-02580-x.

[94] H. Zhao, Z. Zheng, H. Zhou, L. Chang, K. Tsoutas, L. Yang, S.K. Alavi, Y. Liu, B. Akhavan, M.M. Bilek, Z. Liu, Cathodic arc deposition of high entropy alloy thin films with controllable microstructure, Surfaces and Interfaces 37 (2023). https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102692.

[95] F. Golgovici, A.E. Tudose, D. Diniasi, R. Nartita, M. Fulger, I. Demetrescu, Aspects of Applied Chemistry Related to Future Goals of Safety and Efficiency in Materials Development for Nuclear Energy, Molecules 28 (2023). https://doi.org/10.3390/molecules28020874.

[96] P. Paramasivam, S. Vijayakumar, Mechanical characterization of aluminium alloy 6063 using destructive and non-destructive testing, in: Mater Today Proc, Elsevier Ltd, 2021: pp. 965–968. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.312.

[97] F. Czerwinski, Thermal stability of aluminum alloys, Materials 13 (2020) 1–49. https://doi.org/10.3390/ma13153441.

[98] M. Fulger, K. Khumsa-Ang, M. Šípová, C.M. Ducu, A. Sáez-Maderuelo, Special Issue: Behavior of Materials (Alloys, Coatings) in Conditions Specific to Gen IV Nuclear Reactors, Coatings 13 (2023). https://doi.org/10.3390/coatings13010058.

[99] M.J. Cordill, P. Kreiml, C. Mitterer, Materials Engineering for Flexible Metallic Thin Film Applications, Materials 15 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15030926.

[100] I.A. Zvonareva, G.N. Starostin, M.T. Akopian, G.K. Vdovin, X.Z. Fu, D.A. Medvedev, Ionic and electronic transport of dense Y-doped barium stannate ceramics for high-temperature applications, J Power Sources 565 (2023). https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232883.

[101] A.A. Rezwan, M.R. Tonks, M.P. Short, Evaluations of the performance of multi-metallic layered composite cladding for the light water reactor accident tolerant fuel, Journal of Nuclear Materials 535 (2020). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152136.

[102] M.I. Hossain, S. Mansour, A critical overview of thin films coating technologies for energy applications, Cogent Eng 10 (2023). https://doi.org/10.1080/23311916.2023.2179467.

[103] X. Xiao, Fundamental mechanisms for irradiation-hardening and embrittlement: A review, Metals (Basel) 9 (2019). https://doi.org/10.3390/met9101132.

[104] H. Es-soufi, E. Berdimurodov, M.I. Sayyed, L. Bih, Nanoceramic-based coatings for corrosion protection: a review on synthesis, mechanisms, and applications, Environmental Science and Pollution Research (2024). https://doi.org/10.1007/s11356-023-31658-3.

[105] W. Giurlani, E. Berretti, M. Innocenti, A. Lavacchi, Measuring the Thickness of Metal Films: A Selection Guide to the Most Suitable Technique, in: Mater. Proc, MDPI AG, 2020: p. 12. https://doi.org/10.3390/ciwc2020-06823.

[106] M.S. Syrtanov, S.P. Korneev, A. V. Abdulmenova, A.D. Lomygin, D.D. Mishchenko, High-Temperature Oxidation of a Zr–1Nb Alloy with a Protective Cr/Ta Coating, Journal of Surface Investigation 17 (2023) S115–S120. https://doi.org/10.1134/S1027451023070510.

[107] A. Pakseresht, K. Kirubaharan, A. Mosas, Engineering Materials Ceramic Coatings for High-Temperature Environments from Thermal Barrier to Environmental Barrier Applications, in: Ceramic Coatings for High-Temperature Environments, Springer, Cham, Switzerland, 2022: pp. 125–150. https://doi.org/10.1007/978-3-031-40809-0_4.

[108] G. Barra, L. Guadagno, M. Raimondo, M.G. Santonicola, E. Toto, S. Vecchio Ciprioti, A Comprehensive Review on the Thermal Stability Assessment of Polymers and Composites for Aeronautics and Space Applications, Polymers (Basel) 15 (2023). https://doi.org/10.3390/polym15183786.

[109] P. Wang, M. Bachhav, Editorial: Nuclear material for current and future reactor design, Frontiers in Nuclear Engineering 3 (2024). https://doi.org/10.3389/fnuen.2024.1392742.

[110] D. V. Sidelev, E.B. Kashkarov, M.S. Syrtanov, V.P. Krivobokov, Nickel-chromium (Ni–Cr) coatings deposited by magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings, Surf Coat Technol 369 (2019) 69–78. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.057.

[111] Y. Kang, X. Leng, L. Zhao, B. Bai, X. Wang, H. Chen, Review on the Corrosion Behaviour of Nickel-Based Alloys in Supercritical Carbon Dioxide under High Temperature and Pressure, Crystals (Basel) 13 (2023). https://doi.org/10.3390/cryst13050725.

[112] Y.F. Ivanov, V.P. Frolova, A.S. Bugaev, B.E. Kadlubovich, A.G. Nikolaev, E.A. Petrikova, O.S. Tolkachev, G.Y. Yushkov, Surface Structure and Properties of Niobium Zirconium Alloy After Boron-10 Ion Implantation, Russian Physics Journal 64 (2021) 790–796. https://doi.org/10.1007/s11182-021-02393-4.

[113] M.M. Alaleeli, S.A. Alameri, M. Alrwashdeh, Neutronic Analysis of SiC/SiC Sandwich Cladding Design in APR-1400 under Normal Operation Conditions, Energies (Basel) 15 (2022). https://doi.org/10.3390/en15145204.

[114] G.T. Dahl, S. Döring, T. Krekeler, R. Janssen, M. Ritter, H. Weller, T. Vossmeyer, Alumina-doped zirconia submicro-particles: Synthesis, thermal stability, and microstructural characterization, Materials 12 (2019). https://doi.org/10.3390/ma12182856.

[115] F. Kirbiyik, M.G. Gok, G. Goller, Recent Developments on Al2O3-Based Thermal Barrier Coatings, in: Engineering Materials, Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, 2024: pp. 125–150. https://doi.org/10.1007/978-3-031-40809-0_4.

[116] J.S. Mathew, L. Marcinauskas, M. Kalin, R. Kėželis, Ž. Kavaliauskas, G. Gecevičius, V. Čapas, Improvement of the tribological properties of alumina coatings by zirconia addition, Coatings 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11080991.

[117] D.K. Rajak, D.D. Pagar, P.L. Menezes, E. Linul, Fiber-reinforced polymer composites: Manufacturing, properties, and applications, Polymers (Basel) 11 (2019). https://doi.org/10.3390/polym11101667.

[118] S. Kangishwar, N. Radhika, A.A. Sheik, A. Chavali, S. Hariharan, A comprehensive review on polymer matrix composites: material selection, fabrication, and application, Polymer Bulletin 80 (2023) 47–87. https://doi.org/10.1007/s00289-022-04087-4.

[119] M. Chairi, J. El Bahaoui, F. Mata, J. El Bahaoui, I. Hanafi, G. Di Bella, Composite Materials: A Review of Polymer and Metal Matrix Composites, Their Mechanical Characterization, and Mechanical Properties, in: 2023. https://doi.org/10.5772/intechopen.106624.

[120] H. Alhumade, H. Rezk, A.M. Nassef, M. Al-Dhaifallah, Fuzzy Logic Based-Modeling and Parameter Optimization for Improving the Corrosion Protection of Stainless Steel 304 by Epoxy-Graphene Composite, IEEE Access 7 (2019) 100899–100909. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2930902.

[121] J. Yang, Y. Song, K. Dong, E.H. Han, Research progress on the corrosion behavior of titanium alloys, Corrosion Reviews 41 (2023) 5–20. https://doi.org/10.1515/corrrev-2022-0031.

[122] A. Verma, S.K. Sethi, S. Ogata, Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials Coating Materials Computational Aspects, Applications and Challenges, in: Coating Materials Computational Aspects, Applications and Challenges, 2023: pp. 81–110. https://doi.org/10.1007/978-981-99-3549-9.

[123] S. Kukushkin, Special issue: Silicon carbide: From fundamentals to applications, Materials 14 (2021) 1–4. https://doi.org/10.3390/ma14051081.

[124] E. Papanasam, B. Prashanth Kumar, B. Chanthini, E. Manikandan, L. Agarwal, A Comprehensive Review of Recent Progress, Prospect and Challenges of Silicon Carbide and its Applications, Silicon 14 (2022) 12887–12900. https://doi.org/10.1007/s12633-022-01998-9.

[125] E. Novitskaya, H.E. Khalifa, O.A. Graeve, Microhardness and microstructure correlations in SiC/SiC composites, Mater Lett 213 (2018) 286–289. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.11.093.

[126] J. Kabátová, F. Manoch, J. Kočí Ujp Praha A.S. ; Praha-Zbraslav, L. Cvrček, J. Málek, S. Krum Ctu In Prague, Experimental behavior of chromium-based coatings, in: Proceedings of the TopFuel, Faculty of Mechanical Engineering, 2018: p. 10.

[127] V. V Ignat'ev, A.I. Surenkov, I.P. Gnidoi, V.I. Fedulov, V.S. Uglov, A. V Panov, V. V Sagaradze, V.G. Subbotin, A.D. Toropov, V.K. Afonichkin, A.L. Bove, INVESTIGATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF NICKEL-BASED ALLOYS IN FLUORIDE MELTS, 2006.

[128] P. Dhaiveegan, N. Elangovan, T. Nishimura, N. Rajendran, Corrosion behavior of 316L and 304 stainless steels exposed to industrial-marine-urban environment: Field study, RSC Adv 6 (2016) 47314–47324. https://doi.org/10.1039/c6ra04015b.

[129] J. Yang, M. Steinbrück, C. Tang, M. Große, J. Liu, J. Zhang, D. Yun, S. Wang, Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding, J Alloys Compd 895 (2022) 162450. https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.162450.

[130] K. Balázsi, A. Almansoori, C. Balázsi, Superior Ceramics: Graphene and Carbon Nanotube (CNT) Reinforcements, Ceramics 7 (2024) 1758–1778. https://doi.org/10.3390/ceramics7040112.

[131] I. Muhammad, X. Yu, Q. Wang, Y. Li, W. Li, L. Tan, K. Yang, Enhancing corrosion and wear resistance of Mg coating on titanium implants by micro-arc oxidation and heat treatment, Materials Technology 38 (2023). https://doi.org/10.1080/10667857.2023.2176971.

[132] M. Syrtanov, E. Kashkarov, A. Abdulmenova, K. Gusev, D. Sidelev, High-Temperature Steam Oxidation of Accident-Tolerant Cr/Mo-Coated Zr Alloy at 1200–1400 °C, Coatings 13 (2023). https://doi.org/10.3390/coatings13010191.

[133] M.S. Syrtanov, E.B. Kashkarov, A. V. Abdulmenova, D. V. Sidelev, High-temperature oxidation of Zr–1Nb zirconium alloy with protective Cr/Mo coating, Surf Coat Technol 439 (2022). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128459.

[134] F.M. Mwema, O.P. Oladijo, T.S. Sathiaraj, E.T. Akinlabi, Atomic force microscopy analysis of surface topography of pure thin aluminum films Atomic force microscopy analysis of surface topography of pure thin aluminium films, Mater Res Express (2018). https://doi.org/10.1088/2053.

[135] D.S. Kim, Y.H. Lee, Annealing effects on a-SiC:H and a-SiC:H(F) thin films deposited by PECVD at room temperature, 1995.

[136] K. Quillin, H. Yeom, T. Dabney, E. Willing, K. Sridharan, Microstructural and nanomechanical studies of PVD Cr coatings on SiC for LWR fuel cladding applications, Surf Coat Technol 441 (2022). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128577.

[137] Q. Li, Y. Wang, P. Du, P. Song, R. Zhang, Z. Li, J. Lu, Oxidation properties and microstructure of a chromium coating on zircaloy-4 fuel cladding material applied by atmospheric plasma spraying, Journal of Nuclear Materials 560 (2022) 153496. https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2021.153496.

[138] F. Schuster, F. Lomello, A. Billard, G. Velisa, E. Monsifrot, J. Bischoff, A. Ambard, J.-C. Brachet, M. Lesaux, M. Leflem, On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRS fuel, in: TopFuel 2015-Reactor Fuel Performance Meeting, 2015. https://cea.hal.science/cea-02492582.

[139] M. Steinbrück, U. Stegmaier, M. Große, L. Czerniak, E. Lahoda, R. Daum, K. Yueh, High-temperature oxidation and quenching of chromium-coated zirconium alloy ATF cladding tubes with and w/o pre-damage, Journal of Nuclear Materials (2021). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153470.

[140] D. Vinh Nguyen, M. Le Saux, L. Gélébart, J.-C. Brachet, J.-P. Bonthonneau, A. Courcelle, R. Guillou, E. Rouesne, S. Urvoy, Mechanical behavior of a chromium coating on a zirconium alloy substrate at room temperature, Journal of Nuclear Materials (2021). https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153332.

[141] M. Zhang, X. Shi, Z. Li, H. Xu, Enhanced corrosion and wear resistance of gradient graphene-CrC nanocomposite coating on stainless steel, Carbon N Y 174 (2021) 693–709. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.007.

[142] G. Sorell, Corrosion-and-heat-resistant nickel alloys: guidelines for selection and application, Distributed by Nickel Institute, 1997.

[143] Z. Mustafa, R.K. Ghadai, B.B. Pradhan, B.P. Swain, J. Biswas, D. Kumar, Recent advances in polyaniline/graphene nanocomposites for supercapacitor applications: Synthesis, properties, and future directions, Results in Surfaces and Interfaces 17 (2024). https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2024.100316.

[144] C. Vignesh, K. Vinoth, J. Emima Jeronsia, L. Chinnappa, Impact of Different Weight Fractions of Zinc Oxide Nanoparticles on Polyaniline/Zinc Oxide Nanocomposites for Thermoelectric Applications, Russian Physics Journal 67 (2024) 41–46. https://doi.org/10.1007/s11182-024-03086-4.

[145] Z. Yuan, F. Tao, J. Wen, Y. Tu, The dependence of microstructural evolution and corrosion resistance of a sandwich multi-layers brazing sheets on the homogenization annealing, IEEE Access 7 (2019) 121388–121394. https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2933740.

[146] Y.F. Ivanov, N.N. Koval, Y.H. Akhmadeev, V. V. Uglov, V. V. Shugurov, E.A. Petrikova, O. V. Krysina, N.A. Prokopenko, I.I. Azhazha, Structure and Properties of Multi-Layer Films of High-Entropy Metals Deposited by the Ion-Plasma Method, Russian Physics Journal 64 (2022) 2207–2213. https://doi.org/10.1007/s11182-022-02578-5.

[147] P. Trampus, NDT CHALLENGES AND RESPONSES-AN OVERVIEW, in: The 12th International Conference of the Slovenian Society for Non-Destructive Testing »Application of Contemporary Non-Destructive Testing in Engineering« , Portorož, Slovenia, 2013. http://www.ndt.net/?id=16081.

[148] J. García-Martín, J. Gómez-Gil, E. Vázquez-Sánchez, Non-destructive techniques based on eddy current testing, Sensors 11 (2011) 2525–2565. https://doi.org/10.3390/s110302525.

[149] M. Gupta, M.A. Khan, R. Butola, R.M. Singari, Advances in applications of Non-Destructive Testing (NDT): A review, Advances in Materials and Processing Technologies 8 (2022) 2286–2307. https://doi.org/10.1080/2374068X.2021.1909332.

[150] T. Alam, M.K. Khan, M. Pathak, K. Ravi, R. Singh, S.K. Gupta, A review on the clad failure studies, in: Nuclear Engineering and Design, 2011: pp. 3658–3677. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.08.009.

[151] P. Kot, M. Muradov, M. Gkantou, G.S. Kamaris, K. Hashim, D. Yeboah, Recent advancements in non-destructive testing techniques for structural health monitoring, Applied Sciences (Switzerland) 11 (2021). https://doi.org/10.3390/app11062750.

[152] R. Bogue, New NDT techniques for new materials and applications, Assembly Automation 32 (2012) 211–215. https://doi.org/10.1108/01445151211244339.

[153] B.J. Inkson, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization, in: Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods, Elsevier Inc., 2016: pp. 17–43. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.

[154] A. Mohammed, A. Abdullah, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW, in: International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX, Băile Govora, Romania, 2018.

[155] A. Pandey, S. Dalal, S. Dutta, A. Dixit, Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 32 (2021) 1341–1368. https://doi.org/10.1007/s10854-020-04998-w.

[156] V.E. Buhrke, R. Jenkins, D.K. (Deane K. Smith, A practical guide for the preparation of specimens for x-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis, Wiley-VCH, 1998.

[157] Andrzej. Markowicz, D. Wegrzynek, K. Will, In situ applications of X ray fluorescence techniques, IAEA, International Atomic Energy Agency, Vienna, 2005.

[158] D. Briggs, M.P. Seah, J. Wiley, Book Review Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, n.d.

[159] A. Kumar Gupta, Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy-Working Principles, 2014.

[160] A.N. AbdAlla, M.A. Faraj, F. Samsuri, D. Rifai, K. Ali, Y. Al-Douri, Challenges in improving the performance of eddy current testing: Review, Measurement and Control (United Kingdom) 52 (2019) 46–64. https://doi.org/10.1177/0020294018801382.

[161] A. Chelly, S. Glass, J. Belhassen, A. Karsenty, Broad review of four-point probe correction factors: Enhanced analytical model using advanced numerical and experimental cross-examination, Results Phys 48 (2023). https://doi.org/10.1016/j.rinp.2023.106445.

[162] R.S. Waremra, P. Betaubun, Analysis of Electrical Properties Using the four point Probe Method, in: 2018. https://doi.org/10.1051/e3sconf/201873.

[163] A.S.N. Huda, S. Taib, K.H. Ghazali, M.S. Jadin, A new thermographic NDT for condition monitoring of electrical components using ANN with confidence level analysis, ISA Trans 53 (2014) 717–724. https://doi.org/10.1016/j.isatra.2014.02.003.

[164] M. Aspiala, F. Tesfaye, P. Taskinen, Thermodynamic study in the Ag-Sb-S system by the EMF method, Journal of Chemical Thermodynamics 98 (2016) 361–366. https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.03.009.

[165] V. V Klyuev, NON-DESTRUCTIVE TESTING, in: Konstantin V. Frolov (Ed.), MECHANICAL ENGINEERING, ENERGY SYSTEMS AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 1st ed., EOLSS Publishers Co Ltd, Russia, 2009: p. 26.

[166] S. Gholizadeh, A review of non-destructive testing methods of composite materials, in: Procedia Structural Integrity, Elsevier B.V., 2016: pp. 50–57. https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.02.008.

[167] IAEA-TCS-9, Non-destructive Testing: A Guidebook for Industrial Management and Quality Control Personnel, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna, Austria, 1999.

[168] M. Jolly, A. Prabhakar, B. Sturzu, K. Hollstein, R. Singh, S. Thomas, P. Foote, A. Shaw, Review of Non-destructive Testing (NDT) Techniques and their Applicability to Thick Walled Composites, in: Procedia CIRP, Elsevier B.V., 2015: pp. 129–136. https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.07.043.

[169] M. Shaloo, M. Schnall, T. Klein, N. Huber, B. Reitinger, A Review of Non-Destructive Testing (NDT) Techniques for Defect Detection: Application to Fusion Welding and Future Wire Arc Additive Manufacturing Processes, Materials 15 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15103697.

[170] L. Spiess, G. Teichert, R. Böttcher, T. Kups, P. Schaaf, Only the Combination of Different NDT Methods of Material Characterization is the Key to Success, in: 19th World Conference on Non-Destructive Testing, e-Journal of Nondestructive Testing Vol. 21(7), Munich, Germany, 2016. http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/.

[171] International Atomic Energy Agency., Euratom., Fundamental safety principles, International Atomic Energy Agency, 2006.

[172] C.R.F. Azevedo, Selection of fuel cladding material for nuclear fission reactors, Eng Fail Anal 18 (2011) 1943–1962. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.06.010.

[173] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, M. Panjan, Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques, Coatings 10 (2020). https://doi.org/10.3390/COATINGS10050447.

[174] M. El-Shabasy, PERSPECTIVE OF ADHESION OF THIN FILMS, Periodica Polytechnica Electrical Engineering (Archives) 25 (1981) 123–134.

[175] I.A. Kalinin, I. V. Roslyakov, D.N. Khmelenin, K.S. Napolskii, Long-Term Operational Stability of Ta/Pt Thin-Film Microheaters: Impact of the Ta Adhesion Layer, Nanomaterials 13 (2023). https://doi.org/10.3390/nano13010094.

[176] P. Fauvet, Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants, in: Nuclear Corrosion Science and Engineering, Elsevier Ltd, 2012: pp. 679–728. https://doi.org/10.1533/9780857095343.5.679.

[177] F. Cattant, D. Crusset, D. Féron, Corrosion issues in nuclear industry today, Materials Today 11 (2008) 32–37. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70205-0.

[178] D. Féron, D. Crusset, J.M. Gras, Corrosion issues in nuclear waste disposal, Journal of Nuclear Materials 379 (2008) 16–23. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.023.

[179] T.R. Allen, R.J.M. Konings, A.T. Motta, 5.03 - Corrosion of Zirconium Alloys, in: Comprehensive Nuclear Materials: Volume 1-5, Elsevier, 2012: pp. 49–68. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00063-X.

[180] S.J. Zinkle, K.A. Terrani, J.C. Gehin, L.J. Ott, L.L. Snead, Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective, Journal of Nuclear Materials 448 (2014) 374–379. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.12.005.

[181] M. Hirano, T. Yonomoto, M. Ishigaki, N. Watanabe, Y. Maruyama, Y. Sibamoto, T. Watanabe, K. Moriyama, Insights from review and analysis of the Fukushima Dai-ichi accident, J Nucl Sci Technol 49 (2012) 1–17. https://doi.org/10.1080/18811248.2011.636538.

[182] K.A. Terrani, Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges, Journal of Nuclear Materials 501 (2018) 13–30. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.12.043.

[183] Bragg-Sitton S, Development of advanced accident-tolerant fuels for commercial LWRs, Nuclear News 57 (2014) 83–91.

[184] L. Hallstadius, S. Johnson, E. Lahoda, Cladding for high performance fuel, in: Progress in Nuclear Energy, 2012: pp. 71–76. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2011.10.008.

[185] W.-J. Kim, S. Hwang, J.Y. Park, W.-S. Ryu, Corrosion behaviors of sintered and chemically vapor deposited silicon carbide ceramics in water at 360 • C, n.d.

[186] K.A. Terrani, S.J. Zinkle, L.L. Snead, Advanced oxidation-resistant iron-based alloys for LWR fuel cladding, Journal of Nuclear Materials 448 (2014) 420–435. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.06.041.

[187] C. Tang, M. Stueber, H.J. Seifert, M. Steinbrueck, Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-Tolerant fuel (ATF) claddings, Corrosion Reviews 35 (2017) 141–165. https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0010.

[188] J. Yang, M. Steinbrück, C. Tang, M. Große, J. Liu, J. Zhang, D. Yun, S. Wang, Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding, J Alloys Compd 895 (2022). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162450.

[189] H.G. Kim, I.H. Kim, Y. Il Jung, D.J. Park, J.Y. Park, Y.H. Koo, Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating, Journal of Nuclear Materials 465 (2015) 531–539. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.030.

[190] V.F. Sears, Neutron scattering lengths and cross sections, Neutron News 3 (1992) 26–37. https://doi.org/10.1080/10448639208218770.

[191] S.J. Zinkle, G.S. Was, Materials challenges in nuclear energy, Acta Mater 61 (2013) 735–758. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.004.

[192] C. Tang, M. Grosse, M. Steinbrueck, K. Shirvan, Oxidation and quench behavior of cold spraying cr coated zircaloy fuel cladding under severe accident scenarios, in: Proceeding of TopFuel, 2019.

[193] J. Jiang, M. Yuan, M. Du, X. Ma, On the crack propagation and fracture properties of Cr-coated Zr-4 alloys for accident-tolerant fuel cladding: In situ three-point bending test and cohesive zone modeling, Surf Coat Technol 427 (2021) 127810. https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2021.127810.

[194] M.S. Syrtanov, S.P. Korneev, E.B. Kashkarov, D.V. Sidelev, E.N. Moskvichev, V.N. Kudiiarov, Barrier Properties of Cr/Ta-Coated Zr-1Nb Alloy under High-Temperature Oxidation, Metals (Basel) 14 (2024). https://doi.org/10.3390/met14060645.

[195] X. Wang, H. Guan, Y. Liao, M. Zhu, C. Xu, X. Jin, B. Liao, W. Xue, Y. Zhang, G. Bai, R. Wang, Enhancement of high temperature steam oxidation resistance of Zr–1Nb alloy with ZrO2/Cr bilayer coating, Corros Sci 187 (2021). https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109494.

[196] D. V. Sidelev, M.S. Syrtanov, S.E. Ruchkin, A. V. Pirozhkov, E.B. Kashkarov, Protection of zr alloy under high-temperature air oxidation: A multilayer coating approach, Coatings 11 (2021) 1–15. https://doi.org/10.3390/coatings11020227.

[197] E. Kashkarov, B. Afornu, D. Sidelev, M. Krinitcyn, V. Gouws, A. Lider, Recent advances in protective coatings for accident tolerant zr-based fuel claddings, Coatings 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11050557.

[198] H. Yeom, B. Maier, G. Johnson, T. Dabney, J. Walters, K. Sridharan, Development of cold spray process for oxidation-resistant FeCrAl and Mo diffusion barrier coatings on optimized ZIRLO^{TM}, Journal of Nuclear Materials 507 (2018) 306–315. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.014.

[199] I. Younker, M. Fratoni, Neutronic evaluation of coating and cladding materials for accident tolerant fuels, Progress in Nuclear Energy 88 (2016) 10–18. https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2015.11.006.

[200] A. Michau, M. Ougier, T. Guilbert, J. Bischoff, E. Pouillier, H. Maskrot, Interlayers for Cr-coated nuclear fuel claddings, in: NuMat2020-The Nuclear Materials Conference, 2020. https://cea.hal.science/cea-03345302.

[201] R. Isayev, P. Dzhumaev, Interaction of a diffusion barrier from the refractory metals with a zirconium alloy and a chrome coating of an accident tolerant fuel, Nuclear Engineering and Design 407 (2023). https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2023.112307.

[202] C.D. and F.S. L. E. Marion, US Patent No. 9963775 , 2018.

[203] Cr-Ta Binary Phase Diagram 0-100 at.% Ta - SpringerMaterials, (n.d.). https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0981168 (accessed October 5, 2024).

[204] Ta-Zr Binary Phase Diagram 0-100 at.% Zr - SpringerMaterials, (n.d.). https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0101221 (accessed October 5, 2024).

[205] A. Xiao, Y. Lin, C. Huang, X. Cui, Z. Yan, Z. Du, Effect of electromagnetic forming–heat treatment process on mechanical and corrosion properties of 2024 aluminum alloy, Journal of Materials Research and Technology 23 (2023) 1027–1038. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.036.

[206] M. Gamba, A. Cristoforetti, M. Fedel, F. Ceriani, M. Ormellese, A. Brenna, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on aluminum alloy 2024: A review of mechanisms, processes, and corrosion resistance enhancement, Applied Surface Science Advances 26 (2025). https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2025.100707.

[207] V. Shtefan, N. Kanunnikova, V. Zuyok, Comparative evaluation of microstructure and electrochemical, high-temperature corrosion rates of titanium- and aluminum-modified black chromium coatings on AISI 304 stainless steel, Surf Coat Technol 497 (2025). https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131706.

[208] A.M. Salman, A.M. Lider, A.D. Lomygin, Surface treatment techniques and control methods for enhancing corrosion resistance and very thin films management in fast nuclear reactors, Results in Surfaces and Interfaces 18 (2025) 100468. https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2025.100468.

[209] B. Du, R. Yang, Y. He, F. Wang, S. Huang, Nondestructive inspection, testing and evaluation for Si-based, thin film and multi-junction solar cells: An overview, Renewable and Sustainable Energy Reviews 78 (2017) 1117–1151. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.017.

[210] S.K. Dwivedi, M. Vishwakarma, P.A. Soni, Advances and Researches on Non Destructive Testing: A Review, in: Mater Today Proc, Elsevier Ltd, 2018: pp. 3690–3698. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.620.

[211] R. Kumpati, W. Skarka, S.K. Ontipuli, Current trends in integration of nondestructive testing methods for engineered materials testing, Sensors 21 (2021). https://doi.org/10.3390/s21186175.

[212] O.O. Abegunde, E.T. Akinlabi, O.P. Oladijo, S. Akinlabi, A.U. Ude, Overview of thin film deposition techniques, AIMS Mater Sci 6 (2019) 174–199. https://doi.org/10.3934/MATERSCI.2019.2.174.

[213] S. Kumar, D.K. Aswal Editors, Recent Advances in Thin Films, Springer, New Delhi, India, 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-15-6116-0.

[214] S. Naghdi, K.Y. Rhee, D. Hui, S.J. Park, A review of conductive metal nanomaterials as conductive, transparent, and flexible coatings, thin films, and conductive fillers: Different deposition methods and applications, Coatings 8 (2018). https://doi.org/10.3390/coatings8080278.

[215] E. Kashkarov, B. Afornu, D. Sidelev, M. Krinitcyn, V. Gouws, A. Lider, Recent advances in protective coatings for accident tolerant zr-based fuel claddings, Coatings 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11050557.

[216] Regina Dikareva, N. I. Filimonova, “Physics of Condensed Matter,” Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk , 2018.

[217] A.M. Salman, V.N. Kudiiarov, A.M. Lider, Low resistivity measurement of chromium coatings on zirconium alloys E110 for the production of accident-resistant core components of nuclear reactors, Russian Physics Journal (2025). https://doi.org/10.1007/s11182-025-03449-5.

[218] Z. Liu, Q. Wang, S. Guo, H. Wang, W. Jiang, S. Liu, C. Liu, N. Wang, Y. Cui, W. Ding, The preliminary exploration on change mechanism of Seebeck coefficient for NiCr/NiSi thin film thermocouple with different thickness, J Alloys Compd 931 (2023). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167573.

[219] P. Ashcheulov, R. Škoda, J. Škarohlíd, A. Taylor, L. Fekete, F. Fendrych, R. Vega, L. Shao, L. Kalvoda, S. Vratislav, V. Cháb, K. Horáková, K. Kůsová, L. Klimša, J. Kopeček, P. Sajdl, J. MacÁk, S. Johnson, I. Kratochvílová, Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloys surfaces: From technology to layer analysis and application in nuclear facilities, Appl Surf Sci 359 (2015) 621–628. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.117.

[220] V.O. Kaledin, O.N. Budadin, E.A. Vyachkina, A.E. Gileva, E.S. Vyachkin, Thermal method as a non-destructive testing of thin-walled parts, Materials Science Forum 970 (2019) 328–335. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.970.328.

[221] S. Moser, M. Kleinbichler, S. Kubicek, J. Zechner, M.J. Cordill, Electropolishing—a practical method for accessing voids in metal films for analyses, Applied Sciences (Switzerland) 11 (2021). https://doi.org/10.3390/app11157009.

[222] T. Kaiser, M.J. Cordill, C. Kirchlechner, A. Menzel, Electrical and mechanical behaviour of metal thin films with deformation-induced cracks predicted by computational homogenisation, Int J Fract 231 (2021) 223–242. https://doi.org/10.1007/s10704-021-00582-3.

[223] M.M. Tagiev, G.D. Abdinova, Electrical and Galvanomagnetic Properties of Extruded Samples of Bi 85 Sb 15 Solid Solutions with Pb and Te Impurities, Russian Physics Journal 61 (2019) 2135–2138. https://doi.org/10.1007/s11182-019-01647-6.

[224] P. Panjan, A. Drnovšek, P. Gselman, M. Čekada, M. Panjan, Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques, Coatings 10 (2020). https://doi.org/10.3390/COATINGS10050447.

[225] J.M. Monti, J.A. Stewart, J.O. Custer, D.P. Adams, D. Depla, R. Dingreville, Linking simulated polycrystalline thin film microstructures to physical vapor deposition conditions, Acta Mater 245 (2023). https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118581.

[226] E. Acosta, Thin Films/Properties and Applications, Thin Films/Properties and Applications (2021). https://doi.org/10.5772/intechopen.95527.

[227] J.A. Oke, T.C. Jen, Atomic layer deposition and other thin film deposition techniques: From principles to film properties, Journal of Materials Research and Technology 21 (2022) 2481–2514. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.10.064.