

## Формирование поверхностного сплава Mo-Zr с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка

*В.И. Петров, Е.В. Яковлев\*, А.В. Соловьев, Е.А. Пестерев, А.Б. Марков*

*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

*\*yakov\_e@mail.ru*

**Аннотация.** Представлены результаты исследований по формированию Mo-Zr поверхностного сплава на Zr подложке с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка (НСЭП). Сплав формировался путем чередования операций напыления пленки молибдена на подложку и последующей НСЭП обработки с различной плотностью энергии полученной системы пленка/подложка в едином вакуумном цикле. Исследована морфология, элементный состав, а также распределение молибдена по глубине образцов с поверхностным сплавом. Обнаружено, что для рассматриваемых режимов формирования поверхностного сплава происходит образование сетки трещин и пор на поверхности образцов. Показано, что с увеличением плотности энергии НСЭП при формировании поверхностного сплава поверхность становится более однородной, количество пор уменьшается, и при плотности энергии 5.5 Дж/см<sup>2</sup> полностью отсутствуют. Исследование элементного состава показало, что увеличение плотности энергии приводит к легированию молибденом на большую глубину и формированию более однородного по толщине поверхностного сплава.

**Ключевые слова:** низкоэнергетический сильноточный электронный пучок, поверхностный сплав, молибден, цирконий.

### 1. Введение

Сплавы на основе циркония служат атомной промышленности уже несколько десятилетий благодаря своему уникальному комплексу свойств [1]. При нормальной эксплуатации циркониевые сплавы образуют защитный слой из оксида циркония, защищающий от коррозии. Однако при высоких температурах, которые могут иметь место в аварийных условиях, циркониевые сплавы проявляют плохую кинетику окисления. В среде пара при температуре выше 860 °С интенсивность реакции окисления повышается, при этом дополнительно сопровождается выделением водорода и тепла, а при достижении 1200 °С становится самоподдерживающейся [2–4]. Разрабатываемая в настоящее время концепция аварийно-устойчивого топлива (АТФ) определяет несколько стратегий исследований и разработок, направленных на повышение безопасности ядерного топлива при нормальной эксплуатации, переходных режимах и возможных авариях [4–6]. Одна из стратегий АТФ заключается в использовании технологий модификации поверхности для разработки защитных покрытий на поверхности циркония [5, 6]. На сегодняшний день покрытия на основе хрома являются одним из перспективных кандидатов на роль защитного материала. Так как они отвечают основным требованиям, предъявляемым к материалам покрытий АТФ для оболочек тепловыделяющих элементов из циркониевых сплавов. Однако взаимная диффузия на границе защитного покрытия и подложки является серьезной проблемой. Кроме того, взаимная диффузия может ухудшить адгезионные свойства покрытия, что приведет к разрушению или вздутию покрытия. Самый простой способ ограничить диффузию между хромовым покрытием и подложкой из циркония — добавить диффузионный барьер между покрытием и подложкой из циркония. Молибден рассматривается как один из возможных материалов для таких диффузионных барьеров, так как обладает КТР близким к хрому, высокой теплопроводностью, высокой температурой плавления и приемлемым нейтронным сечением. При этом потенциальная эвтектическая фаза Mo-Zr имеет более высокую температуру плавления (1550 °С) по сравнению с Cr-Zr (1330 °С) [7, 8].

В настоящей работе исследуются закономерности формирования Mo-Zr поверхностного сплава с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка, а именно

влияние плотности энергии электронного пучка на морфологию и элементный состав формируемого поверхностного сплава.

## 2. Методика эксперимента

Поверхностный сплав формировался с использованием электронно-пучковой машины «РИТМ-СП», которая объединяет на одной вакуумной камере магнетронную распылительную систему и источник низкоэнергетических (10–30 кэВ) сильноточных (до 25 кА) электронных пучков с длительностью импульса 2–4 мкс и диаметром пучка 60–80 мм. [9]. Сплав формировался путем чередования операций напыления пленки молибдена на подложку и последующей НСЭП обработки полученной системы пленка/подложка в едином вакуумном цикле. В качестве подложек использовались образцы из циркония (99.95 вес.%) размерами 15×15×2 мм. Пленки напылялись путем магнетронного распыления мишени из молибдена (чистотой 99.95 вес.%), скорость напыления составляла  $7.9 \pm 0.8$  мкм/ч. Режимы, в которых формировался Mo-Zr поверхностный сплав, приведены в таблице 1. Суммарная толщина напыленной пленки молибдена составила  $\approx 2.5$  мкм. Перед осаждением пленок подложки облучали НСЭП (30 импульсов при плотности энергии  $\approx 3.5$  Дж/см<sup>2</sup>), для очистки и гомогенизации поверхности.

Таблица 1. Режимы формирования Mo-Zr поверхностного сплава

Режим	Плотность энергии НСЭП, Дж/см <sup>2</sup>	Количество импульсов облучения НСЭП	Толщина пленки Мо, напыляемая за один цикл, мкм	Количество циклов
1	3.5	8	$\approx 0.5$	5
2	4.5	8	$\approx 0.5$	5
3	5.5	8	$\approx 0.5$	5

Исследование морфологии и топографии поверхностных слоев образцов осуществлялось с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и оптической профилометрии, соответственно. Элементный анализ поверхности образцов и распределение элементов по глубине на поперечных шлифах проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

## 3. Результаты и обсуждения

На рис.1 представлены РЭМ изображения поверхности образцов с Mo-Zr поверхностным сплавом сформированный в различных режимах, а также образец с покрытием молибдена. Было установлено, что при всех рассмотренных режимах происходит образование сетки трещин на поверхности сформированного Mo-Zr сплава. Для образца сформированного в режиме 1 морфология поверхности имеет вид апельсиновой корки, присутствуют дефекты в виде пор (рис.1б). Такой вид поверхности свидетельствует о неравномерном перемешивании напыляемой пленки молибдена с подложкой. С увеличением плотности энергии при формировании поверхностного сплава (режим 2) поверхность становится более однородной, количество пор уменьшается, а в режиме 3 полностью отсутствуют (рис.1в и рис.1г).

Исследование элементного состава показало, что среднее содержание молибдена в поверхностном слое, для сплава сформированного в режиме 1, составляет  $73.7 \pm 9$  ат.%. Для данного образца наблюдалась большая неоднородность распределения молибдена по поверхности. При увеличении плотности энергии до 4.5 и 5.5 Дж/см<sup>2</sup> (режимы 2 и 3) содержание молибдена уменьшается до  $49.4 \pm 3$  и  $38.4 \pm 2$  ат.%, соответственно. Для этих

режимов наблюдалось более однородное распределение молибдена по поверхности сформированного сплава.

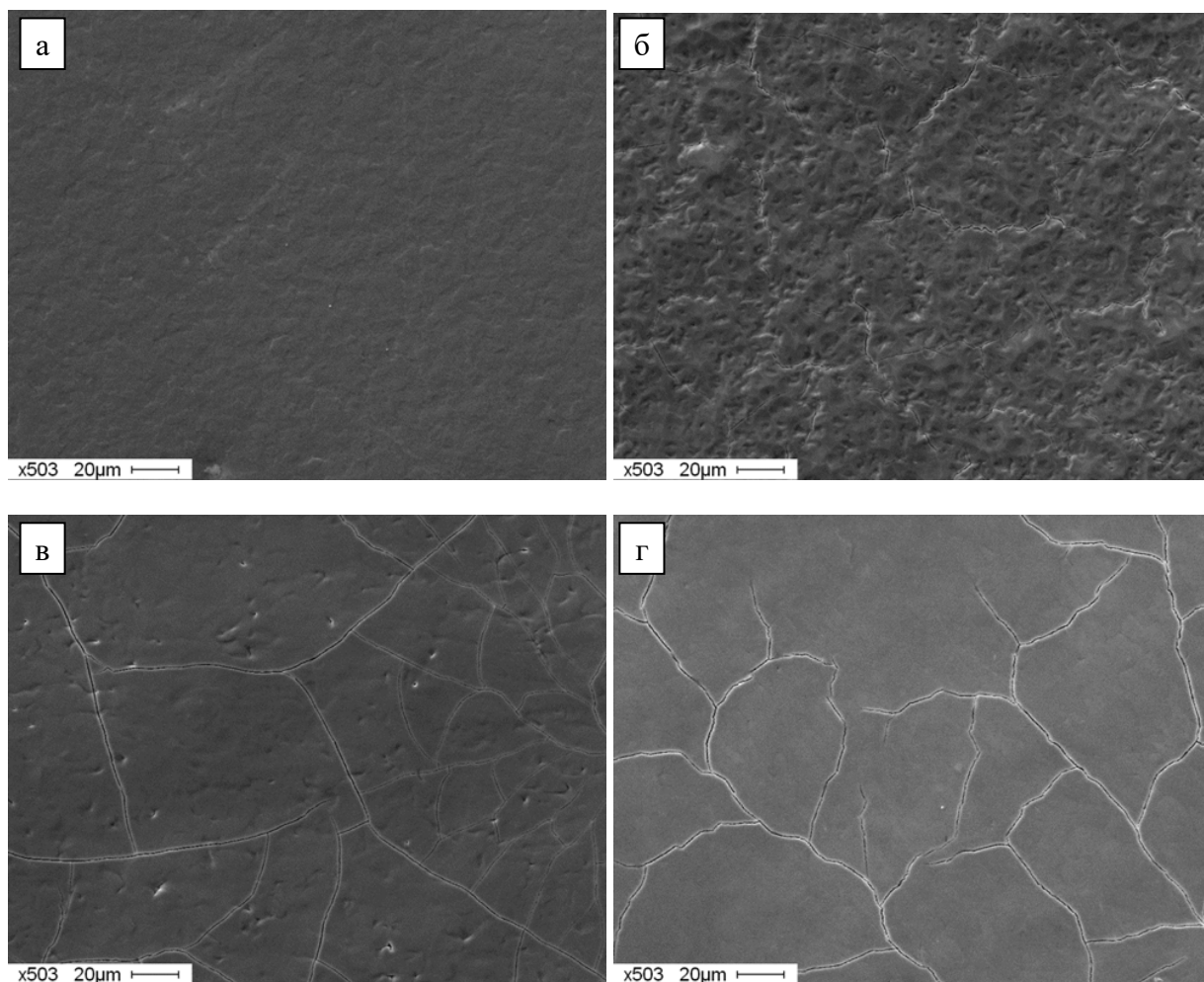


Рис.1. РЭМ изображения поверхности образцов: а – покрытие Мо, Мо-Zr поверхностный сплав сформированный в режимах б – 1, в – 2, г – 3.

Увеличение плотности энергии в импульсе приводит к увеличению толщины расплава системы пленка-подложка, времени его существования, а также увеличивает его температуру (градиент температурных полей). Увеличение толщины расплава увеличивает долю материала подложки, а время жизни расплава и температура способствует более интенсивному протеканию процессов массопереноса, что в комплексе приводит к формированию поверхностного сплава с более однородной, с точки зрения морфологии и распределения элементов, поверхности.

На рис.2 представлены РЭМ изображения поперечных шлифов образца с Мо покрытием и образцов с Мо-Zr поверхностным сплавом, сформированным в различных режимах. Из рисунка видно, что толщина Мо покрытия напыленного суммарно за время пяти циклов формирования поверхностного сплава составляет  $2.8 \pm 0.1$  мкм. Средняя толщина поверхностного сплава, сформированного в режиме 1, составила  $6.6 \pm 1.1$  мкм. Для режимов 2 и 3 средняя толщина Мо-Zr поверхностного сплава составили  $9.0 \pm 1$  и  $8.6 \pm 0.7$  мкм, соответственно. Так же из рисунка видно, что Мо-Zr поверхностный сплав сформированный при меньшей плотности имеет более криволинейный профиль границы существования

расплава. Таким образом, увеличение плотности энергии приводит к легированию молибденом на большую глубину и формированию более однородного по толщине поверхностного сплава.

Качественное исследование глубины легирования и распределения молибдена по глубине образцов проводили на поперечных шлифах с помощью EDS анализа вдоль линии. На рис.2д представлены характерные EDS-профили (линия MoL) для образцов с поверхностным сплавом сформированные в различных режимах. Как видно из рисунка для режима 1, с плотностью энергии НСЭП  $3.5 \text{ Дж/см}^2$ , характерно большое содержание молибдена у поверхности и резкий спад содержания молибдена при движении вглубь подложки. Глубина на которой наблюдался молибден составляла 4–7 мкм. Для режимов 2 и 3 имеем меньшее содержание молибдена у поверхности и при этом более плавное снижение содержания молибдена при движении вглубь подложки. Для этих режимов молибден обнаруживается на большей глубине, которая составила 8–10 мкм для обоих режимов.

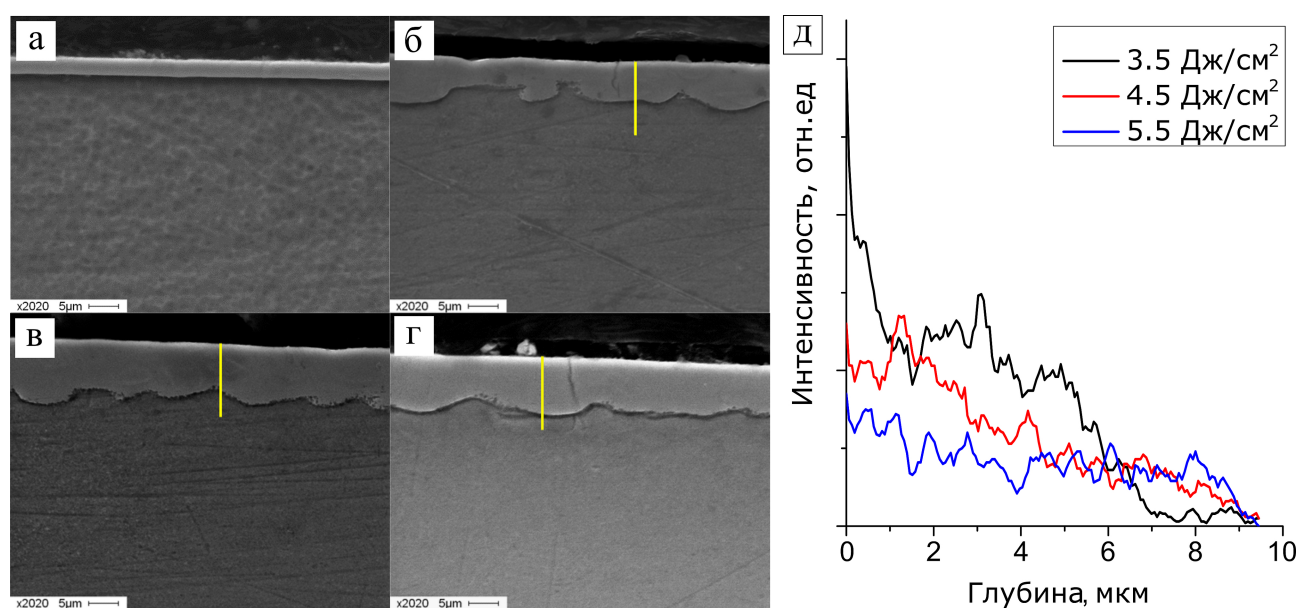


Рис.2. РЭМ изображения поперечного шлифа: а – покрытие Мо, Мо-Zr поверхностный сплав сформированный в режимах б – 1, в – 2, г – 3; д – распределение молибдена по глубине образцо с Мо-Zr поверхностным сплавом сформированным в различных режимах.

#### 4. Заключение

Проведены исследования морфология и элементный состав Мо-Zr поверхностного сплава, формируемого с помощью низкоэнергетического сильнофокусированного электронного пучка. Сплав формировался путем чередования операций напыления пленки молибдена на подложку и последующей НСЭП обработки с различной плотностью энергии полученной системы пленка/подложка в едином вакуумном цикле. Обнаружено, что для рассматриваемых режимов формирования поверхностного сплава происходит образование сетки трещин и пор на поверхности образцов. Показано, что с увеличением плотности энергии НСЭП при формировании поверхностного сплава поверхность становится более однородной, количество пор уменьшается, и при плотности энергии  $5.5 \text{ Дж/см}^2$  полностью отсутствуют. Исследование элементного состава показало, что увеличение плотности энергии приводит к легированию молибденом на большую глубину и формированию более однородного по толщине поверхностного сплава.

## Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН проект № FWRF-2021-0001.

## 5. Список литературы

- [1] Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Лавриненко С.Д., Линдт К.А., Мухачев А.П., Пилипенко Н.Н., *Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения*. (Харьков: ННЦ ХФТИ, 1998).
- [2] Brachet J.C., Rouesne E., Ribis J., Guilbert T., Urvoy S., Nony G., Toffolon-Masclet C., et al., *Corros. Sci.*, **167**, doi: 108537, 2020; 10.1016/j.corsci.2020.108537
- [3] Terrani K.A., Zinkle S.J., Snead L.L., *J. Nucl. Mater.*, **448**, 420, 2014; doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.06.041
- [4] Yeom H., Lockhart C., Mariani R., Xu P., Corradini M., Sridharan K., *J. Nucl. Mater.*, **499**, 256, 2018; doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.045
- [5] Kashkarov E., Aforu B., Sidelev D., Krinitcyn M., Gouws V., Lider A., *Coatings*, **11**, 557, 2021; doi: 10.3390/coatings11050557
- [6] Yang J., Steinbrück M., Tang C., et. al., *J. Alloys and Comp.*, **895**, 162450, 2022; doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162450
- [7] Houserová J., Vřešťál J., Šob M., *Calphad Comput.*, **29**, 133, 2005; doi: 10.1016/j.calphad.2005.06.002
- [8] Cheng B., Kim Y, Chou P., *Nucl. Eng. Technol.*, **48**, 16, 2015; doi: 10.1016/j.net.2015.12.003
- [9] Markov A.B, Mikov A.V., Ozu G.E., Padei A.G., *Instrum. and Experim. Tech.*, **54**, 862, 2011; doi: 10.1134/S0020441211050149