

**ФОРМИРОВАНИЕ ГРАДИЕНТНОГО СЛОЯ ХРОМ–ЦИРКОНИЙ С ПОМОЩЬЮ
МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

М. Р. Ромбаева

Научный руководитель: ст. преподаватель НОЦ Вейнберга ИЯТШ, Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, д. 30, 634050

E-mail: mrr2@tpu.ru

**THE FORMATION OF CHROME-ZIRCONIUM GRADIENT LAYER BY MAGNETRON
SPUTTERING**

M. R. Rombaeva

Scientific Supervisor: sen. lecturer, D.V. Sidelev

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: mrr2@tpu.ru

Abstract. *The gradient Cr-Zr layer was formed by means of magnetron sputtering and ion mixing. There is shown that the optimal ion fluence on Zr substrate with Cr film was $8 \cdot 10^{19}$ ion/m². At higher ion dose, the intensive sputtering of deposited coating was observed.*

Введение. Основным материалом оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) водо-водяных реакторов является циркониевый сплав с добавкой 1% ниобия (Zr-1%Nb). Для защиты тепловыделяющих элементов от высокотемпературного окисления в большом количестве литературных источников [1, 2] предлагается использовать хромовые покрытия. Выбор именно хрома в качестве защитного покрытия обусловлен его высокой стойкостью к окислению, высокой теплопроводностью (93,9 Вт/м·К) и низким сечением захвата тепловых нейтронов (3,05 барн). В случае нештатной ситуации на ядерном реакторе (потеря теплоносителя) при большой скорости нагрева оболочки ТВЭЛа возможно отслаивание защитных покрытий вследствие различия коэффициентов линейного расширения материалов покрытия и оболочки ($\alpha_{Zr}=7,8 \cdot 10^{-6}$ 1/К, $\alpha_{Cr}=9,2 \cdot 10^{-6}$ 1/К), перехода циркония из α - в β -фазу (1136 К), окисление покрытия. Для улучшения адгезии хромового покрытия к материалу оболочки возможно сформировать градиентный (переходный) слой с помощью метода ионного перемешивания [3, 4]. Главным его достоинством является незначительное воздействие на основной слой материала оболочки (исключен нагрев и пр.). Цель настоящей работы – определение условий формирования градиентного слоя Cr-Zr на подложке из Zr-1%Nb.

Экспериментальная часть. Осаждение покрытий из Cr и Zr проводилось на установке плазменного осаждения, оборудованной дисковыми магнетронными диодами, ионным источником, имплантером газовых ионов с ненакаливаемым катодом, планетарным подложкодержателем, системой подачи рабочих газов (Ar, N₂, O₂).

Выбор дозы облучения. Для определения оптимального режима осаждения слоёв хрома и циркония предварительно были определены скорости их осаждения методом магнетронного распыления в среде Ar при давлении 0,3 Па. Контроль толщины осуществлялся при помощи кварцевого измерителя толщины «МИКРОН-5».

Выбор дозы облучения осуществлялся исходя из данных, полученных в результате исследования пленок Cr (табл. 1), облученных с дозами методом GDOES на приборе GD-Profilер-2 («Horiba Ltd.», Япония) при давлении 650 Па и мощности 40 Вт (см. рис. 1). Толщина пленок Cr составляла 14, 1 нм, что равно проективному пробегу ионов Ag⁺ с энергией 25 кэВ в плёнке хрома.

Таблица 1

Параметры процесса осаждения и обработки Zr и Cr покрытий

| № | Параметры осаждения | Параметры ионной очистки | Параметры ионного облучения | t _{облучения} с | h _{распыл} нм |
|------|---------------------------------------|---------------------------------|---|--------------------------|------------------------|
| Cr-1 | U=514 В I=0,58 А P=0,3 кВт t=3 мин | U=2,5 кВ I=45 мА t=15 мин | j=0,205 мА/см ² U=25 кВ p=0,1 Па | 5 | 1,1 |
| Cr-2 | | | | 20 | 4,4 |
| Cr-3 | | | | 49 | 10,7 |

Оценка толщины h распыленного слоя в образцах, облученных с разными дозами облучения проводилась по формуле 1:

$$h = \frac{V}{S_{обр.}} = \frac{S \cdot M \cdot j \cdot t}{q_e \cdot \pi \cdot N_A \cdot \rho'} \quad (1)$$

где S – коэффициент распыления материала мишени, ат./ион (S_{Cr}=4,47 ат./ион, S_{Zr}=2,24 ат./ион); M – молярная масса, г/моль; j – плотность тока, мА/см²; t – время облучения; q_e – заряд электрона, Кл; N_A – число Авогадро, 1/моль; ρ – плотность, г/см³.

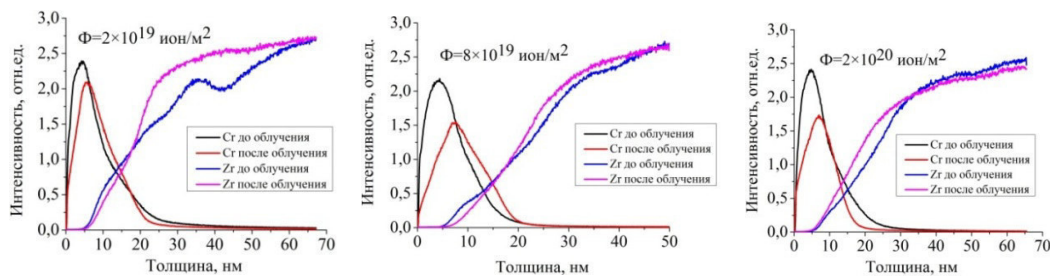


Рис. 1. Профили распределения Zr и Cr в образцах до и после облучения с разными дозами

Доза Φ=8·10¹⁹ ион/м² была выбрана как наиболее оптимальная, поскольку при меньшей дозе облучения ионное перемешивание происходит менее интенсивно, а при большей Φ, согласно нашим оценкам, распыляется значительный слой осаждённого материала.

Формирование градиентного покрытия. Предварительно поверхность подложек в течение 15 минут обрабатывалась ионным пучком источника с замкнутым дрейфом электронов (ООО «Прикладная электроника», Россия) при напряжении 2,5 кВ и токе 45 мА.

Осаждение градиентного Cr-Zr покрытия на циркониевую подложку производилось в среде Ag при рабочем давлении 0,3 Па. Было получено два образца с четырехслойным покрытием. Состав слоёв, условия их формирования и обработки представлены на рис. 2. Время напыления одного слоя – 3 мин. Один из образцов был подвергнут облучению ионами Ag⁺ с дозой 8·10¹⁹ ион/м² последовательно после осаждения каждого из слоёв. Профили распределения Zr и Cr в образцах были получены методом GDOES на приборе GD-Profilер-2 («Horiba Ltd.», Япония) при давлении 650 Па и мощности 40 Вт при измерении. Образец, не подвергавшийся облучению ионами, имел идентичные условия осаждения.

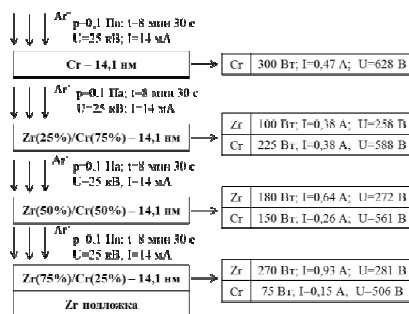


Рис. 2. Схема формирования градиентного Zr-Cr покрытия с ионной обработкой

Оценка толщины распыленного слоя при ионной обработке с дозой $8 \cdot 10^{19}$ ион/м² проводилась по формуле 1 (табл. 3). Коэффициент распыления многокомпонентной плёнки принимался как:

$$S = \sum_{i=1}^n C_i \cdot S_i,$$

где C_i – объемная концентрация элемента, $C_i=0 \dots 1$; S_i – коэффициент распыления элемента.

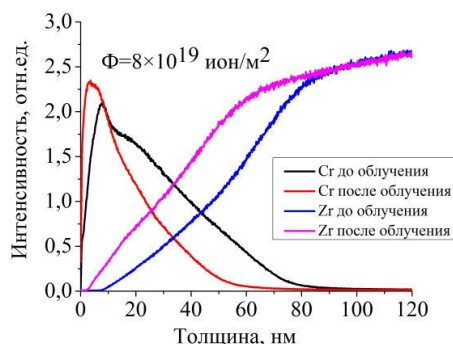


Рис. 3. Профили распределения Zr и Cr в градиентном Z-Cr покрытии

Получено, что суммарная толщина распыленного слоя составила 18,9 нм.

Заключение. В работе были определены условия формирования градиентного слоя Cr-Zr на подложке из Zr-1%Nb с помощью магнетронного распыления и ионного перемешивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петельгузов И.А. Влияние защитных покрытий из алюминия и хрома на окисление циркония и его сплавов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 2012, № 2 (78), с. 114-119.
2. Селезнева Л.В. и др. Взаимодействие водорода с циркониевым сплавом с вакуумными ионно-плазменными покрытиями // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез, 2008, № 2, с. 108-111.
3. Arranz A. Influence of the ion type on the ion beam mixing of Cr/Al interfaces // Applied Surface Science. – 2012. – Т. 258. – №. 7. – С. 3264-3268.
4. Tobbeche S. et al. Mixing of Cr and Si atoms induced by noble gas ions irradiation of Cr/Si bilayers // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2011. – Т. 269. – №. 24. – С. 3242-3245.