

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 16.04.01 Техническая физика
 Отделение школы (НОЦ) Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Защитные многослойные покрытия ZrO_2/Sr для циркониевых сплавов

УДК 621.793:621.793

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ01	Ручкин Сергей Евгеньевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент НОЦ Б.П. Вейнберга	Сиделёв Д.В.	к.т.н		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Якимова Т.Б.	к.э.н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ТПУ	Федорчук Ю.М.	д.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент НОЦ Б.П. Вейнберга	Сиделёв Д.В.	к.т.н		

Компетенции выпускников ООП «Пучковые и плазменные технологии» по направлению
16.04.01 Техническая физика (2020 года приёма)

Код компетенции	Наименование компетенции
УК(У)-1	Способность осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий
УК(У)-2	Способность управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способность организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способность применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	Способность анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способность определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы её совершенствования на основе самооценки
ОПК(У)-1	Способность к профессиональной эксплуатации современного научного и технологического оборудования и приборов, предназначенных для использования в области технической физики
ОПК(У)-2	Способность демонстрировать и использовать углублённые теоретические и практические знания фундаментальных и прикладных наук, в том числе из области технической физики
ОПК(У)-3	Готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
ОПК(У)-4	Готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности в области технической физики
ОПК(У)-5	Способность осуществлять научный поиск и разработку новых перспективных подходов и методов к решению профессиональных задач, готовность к профессиональному росту, к активному участию в научной деятельности, конференциях, выставках и презентациях
ПК(У)-1	Способность критически анализировать современные проблемы технической физики, ставить задачи и разрабатывать программу

Код компетенции	Наименование компетенции
	исследования, выбирать адекватные способы и методы решения экспериментальных и теоретических задач, интерпретировать, представлять и применять полученные результаты
ПК(У)-2	Способность самостоятельно выполнять физико-технические научные исследования для оптимизации параметров объектов и процессов с использованием стандартных и специально разработанных инструментальных и программных средств
ПК(У)-3	Готовность осваивать и применять современные физико-математические методы для решения профессиональных задач в области технической физики, составлять практические рекомендации по использованию полученных результатов
ПК(У)-4	Способность представлять результаты исследования в формах отчётов, рефератов, публикаций и презентаций
ПК(У)-5	Готовность принимать непосредственное участие в учебной и учебно-методической работе по направлению «Техническая физика», участвовать в разработке программ учебных дисциплин и курсов
ПК(У)-6	Способность проводить учебные занятия, лабораторные работы, обеспечивать практическую и научно-исследовательскую работу обучающихся
ПК(У)-7	Способность применять и разрабатывать новые образовательные технологии
ПК(У)-8	Способность разрабатывать и оптимизировать современные наукоёмкие технологии в областях технической физики, связанных с применением пучковых и плазменных технологий, с учетом экономических и экологических требований
ПК(У)-9	Способность разрабатывать, проводить наладку и испытания, эксплуатировать наукоемкое технологическое и аналитическое оборудование
ПК(У)-10	Готовность решать прикладные инженерно-технические и технико-экономические задачи с помощью пакетов прикладных программ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий
 Направление подготовки 16.04.01 Техническая физика
 Научно-образовательный центр Б.П. Вейнберга

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Сиделёв Д.В.
 (Подпись) (Дата)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ01	Ручкину Сергею Евгеньевичу

Тема работы: **Защитные многослойные покрытия ZrO_2/Cr для циркониевых сплавов**

<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 60%;">Утверждена приказом директора (дата, номер)</td> <td>Приказ №47-1/с от 16.02.2022 г.</td> </tr> </table>	Утверждена приказом директора (дата, номер)	Приказ №47-1/с от 16.02.2022 г.
Утверждена приказом директора (дата, номер)	Приказ №47-1/с от 16.02.2022 г.	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	15.06.2022 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе</p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Сплав Э110. 2. Ионно-плазменная установка. 3. Рентгеновский дифрактометр XRD-7000S. 4. Оптический микроскоп AXIOVERT 200MAT. 5. Оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда GD-Profilер 2.
---	---

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Получить многослойное ZrO_2/Cr покрытие методом магнетронного распыления на Zr сплав. 2. Получить данные о влиянии толщины ZrO_2/Cr слоёв многослойного покрытия на его диффузионно-барьерные свойства и трещиностойкость. 3. Определить коррозионное поведение циркониевого сплава с ZrO_2/Cr покрытием в условиях окисления на воздухе и водяном паре, имитирующих аварию в активной зоне ядерного реактора. 4. Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение». 5. Раздел «Социальная ответственность».
<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Титульный лист. 2. Проблема. 3. Предлагаемое решение. 4. Цель и задачи. 5. Экспериментальная ионно-плазменная установка. 6. Приборы и методы исследования. 7. Осаждение покрытий. 8. Предварительный тест: окисление на воздухе. 9. Фазовый состав после окисления. 10. In situ дифракция при линейном нагреве. 11. Научное положение, выносимое на защиту. 12. Контрольные покрытия. 13. Термоциклирование. 14. Анализ после термоциклирования – 4 цикла. 15. Анализ после термоциклирования – 50 циклов. 16. Испытания выше температуры запроектной аварии. 17. Высокотемпературное окисление в потоке пара. 18. Заключение. 19. Список публикаций студента.
<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p style="text-align: center;">Раздел</p>	<p style="text-align: center;">Консультант</p>

Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент ОСГН, к.э.н., Якимова Т.Б.
Социальная ответственность	Профессор ТПУ, д.т.н., Федорчук Ю.М.
Приложение Б	Старший преподаватель ОИЯ, Кабрышева О.П.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Введение, обзор литературы, экспериментальные методы исследования	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	07.02.2022 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель / консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент НОЦ Б.П. Вейнберга	Сиделёв Д.В.	к.т.н		07.02.2022 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ01	Ручкин Сергей Евгеньевич		07.02.2022 г.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа ОДМ01	ФИО Ручкин С.Е.
-----------------	--------------------

Школа	ИЯТШ	Отделение школы (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая Физика

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих.	Стоимость выполняемых работ, материальных ресурсов, согласно применяемой техники и технологии, в соответствии с рыночными ценами. Оклады в соответствии с окладами сотрудников НИ ТПУ.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	- районный коэффициент- 1,3; - коэффициент дополнительной заработной платы - 1,12; - накладные расходы – 16%
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	- страховые взносы во внебюджетные фонды 30 %.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Анализ потенциальных потребителей результатов исследования, конкурентных технических решений, оценка готовности проекта к коммерциализации, проведение SWOT-анализа.
2. Разработка устава научно-технического проекта	Определение целей и результатов проекта, организационной структуры проекта.
3. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски	Формирование плана и графика проекта: - определение структуры работ; - определение трудоемкости работ. Формирование бюджета затрат проекта.
4. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности	Расчет показателей сравнительной эффективности проекта, интегрального показателя ресурсоэффективности

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений
2. Матрица SWOT
3. Календарный план
4. Бюджет НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	10.03.2022
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Якимова Татьяна Борисовна	к.э.н		10.03.2022

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ01	Ручкин Сергей Евгеньевич		10.03.2022

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОДМ01	Ручкину Сергею Евгеньевичу

Школа	ИЯТШ	Отделение (НОЦ)	НОЦ Б.П. Вейнберга
Уровень образования	магистр	Направление/специальность	16.04.01 Техническая физика

Тема дипломной работы: Защитные многослойные покрытия ZrO_2/Cr для циркониевых сплавов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объектом исследования являются многослойные покрытия ZrO_2/Cr нанесенные при различных параметрах магнетронного распыления в вакуумной среде на циркониевые сплавы.
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p><i>1. Производственная безопасность</i></p> <p><i>1.1. Анализ выявленных вредных факторов:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Природа воздействия; – Действие на организм человека; – Нормы воздействия и нормативные документы (для вредных факторов); – СИЗ коллективные и индивидуальные. <p><i>1.2. Анализ выявленных опасных факторов:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – Термические источники опасности; – Электроопасность; – Пожароопасности. 	<p>1. Вредные факторы:</p> <p>1.1 Недостаточная освещенность;</p> <p>1.2 Нарушения микроклимата, оптимальные и допустимые параметры;</p> <p>1.3 Шум, ПДУ, СКЗ, СИЗ;</p> <p>1.4 Повышенный уровень электромагнитного излучения, ПДУ, СКЗ, СИЗ;</p> <p>1.5 УФИ, СКЗ, СИЗ;</p> <p>1.6. ИК излучение, СКЗ, СИЗ;</p> <p>1.7. Наличие токсикантов, ПДК, класс опасности, СКЗ, СИЗ;</p> <p>2. Опасные факторы:</p> <p>2.1 Электроопасность; класс электроопасности помещения, безопасные номиналы I, U, $R_{\text{заземления}}$, СКЗ, СИЗ; Проведен расчет освещения рабочего места; представлен рисунок размещения светильников на потолке с размерами в системе СИ;</p> <p>2.2 Пожароопасность, категория пожароопасности помещения, марки огнетушителей, их назначение и ограничение применения; Приведена схема эвакуации.</p>
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Выбросы в окружающую среду; – Решения по обеспечению экологической безопасности. 	Наличие промышленных отходов (бумага-черновика, вторцвет- и чермет, пластмасса, перегоревшие люминесцентные лампы, оргтехника) и способы их утилизации;
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; 	<p>Рассмотрены 2 ситуации ЧС:</p> <p>1) природная – сильные морозы зимой, (аварии на электро-, тепло-коммуникациях, водоканале, транспорте);</p> <p>2) техногенная – несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место</p>

– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.	(возможны проявления вандализма, диверсии, промышленного шпионажа), представлены мероприятия по обеспечению устойчивой работы производства в том и другом случае.
4. Перечень нормативно-технической документации.	– ГОСТы, СанПиНы, СНиПы

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	Дата начала дипломирования
--	----------------------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ТПУ	Федорчук Ю.М.	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ01	Ручкин С.Е.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 127 с., 51 рис., 16 табл., 51 источников, 1 приложение на английском языке.

Ключевые слова: высокотемпературное окисление; циркониевые сплавы; топливо, устойчивое к авариям; многослойные покрытия; хром; оксид циркония; магнетронное напыление.

Объект исследования – циркониевый сплав с многослойным ZrO_2/Cr покрытием.

Цель работы – получить данные о влиянии барьерного слоя ZrO_2/Cr на стойкость к окислению циркониевого сплава.

В процессе исследования были определены оптимальные режимы осаждения покрытий методом магнетронного распыления, при которых происходило формирование ZrO_2 покрытий.

В результате работы показано, что использование многослойного ZrO_2/Cr покрытия подавляет взаимную диффузию хрома в цирконии при температурах до 1250 °С. Представлены результаты о влиянии толщины индивидуальных слоёв многослойного покрытия на его диффузионно-барьерные свойства и трещиностойкость. Наибольшей стойкостью к тепловому удару обладает образец $ZrO_2/Cr-1500$. Высокотемпературные испытания в потоке водяного пара показали, что применение ZrO_2/Cr покрытий увеличивают стойкость циркониевого сплава Э110 к окислению по сравнению с однослойным хромовым покрытием.

Область применения: защитное покрытие от высокотемпературного окисления, нанесенного на внешнюю сторону оболочки тепловыделяющих элементов.

Оглавление

Введение.....	13
Глава 1. Аналитический обзор.....	16
1.1 Покрyтия на основе хрома, их свойства и применение.....	16
1.2 Хромовые покрyтия для защиты от высокотемпературного окисления циркония.....	17
1.3 Покрyтия из оксида циркония.....	23
1.4 Магнетронное распыление.....	26
1.5 Дуальное магнетронное распыление.....	29
Глава 2. Экспериментальное оборудование и методика исследований.....	31
2.1 Общая схема экспериментальной ионно-плазменной установки.....	31
2.2 Пробоподготовка образцов.....	35
2.3 Высокотемпературное окисление на воздухе.....	36
2.4 Термоциклирование на воздухе.....	37
2.5 Высокотемпературное окисление в паре.....	38
2.6 Метод рентгеновской дифракции.....	40
2.7 Сканирующая электронная микроскопия.....	43
2.8 Оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда.....	44
Глава 3. Экспериментальная часть.....	47
3.1 Осаждение многослойных ZrO_2/Cr покрyтий.....	47
3.2 Высокотемпературное окисление на атмосфере.....	53
3.3 Трещиностойкость образцов при термоциклировании.....	60
3.4 Высокотемпературное окисление в потоке пара.....	65
Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсосбережение и ресурсоэффективн..	70
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	70
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	71
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений.....	71
4.2 SWOT-анализ.....	72
4.3 Планирование научно-исследовательских работ.....	73

4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования	73
4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ	74
4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования	75
4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	79
4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ	79
4.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ	80
4.5 Основная заработная плата исполнителей темы	81
4.6 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	83
4.7 Накладные расходы.....	83
4.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	84
4.9 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	84
4.10 Выводы по разделу «Финансовый менеджмент, ресурсосбережение и ресурсоэффективность».....	88
Глава 5. Социальная ответственность.....	89
5.1 Производственная безопасность.....	89
5.1.1 Отклонение показателей микроклимата в помещении	89
5.1.2 Превышение уровней шума	91
5.1.3 Повышенный уровень электромагнитных излучений	91
5.1.4 Освещенность	93
5.1.5 Пожарная опасность	97
5.2 Электробезопасность	100
5.3 Экологическая безопасность.....	103
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	105
Заключение	108
Список публикации студента.....	109
Список использованных источников	111
Приложение А	117

Введение

В настоящее время активно ведутся разработки толерантного топлива, необходимого для повышения безопасности работы легководных ядерных энергетических реакторов [1-2]. Краткосрочная стратегия разработки такого топлива состоит в нанесении защитных покрытий на циркониевые оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов).

Большое число методов, среди которых магнетронное распыление, газотермическое напыление, лазерная наплавка, дуговое испарение и различные материалы покрытий (Cr, FeCrAl, CrN и др.) детально изучаются для создания толерантного топлива, стойкого при условиях, имитирующих нормальную и аварийную работы ядерного реактора [3-4]. Последние опубликованные данные продемонстрировали, что циркониевые сплавы могут быть эффективно защищены от высокотемпературного окисления в течение продолжительного времени при магнетронном нанесении хромового покрытия на их внешнюю поверхность [5-6].

В качестве защитного покрытия используется хром за счёт высокой теплопроводности ($93,9 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), низкого сечения захвата тепловых нейтронов ($3,05 \text{ барн}$) и достаточно высокой стойкостью к окислению. Существует широкий спектр технологий для создания хромовых покрытий, при этом каждый метод обладает рядом преимуществ и недостатков и находит применение для конкретных целей. Сейчас широко востребованы и применяются физические методы осаждения. В их основе лежит создание потока осаждаемых частиц с помощью физических процессов, таких как испарение или распыление под действием ускоренных ионов. Данный поток впоследствии конденсируется на подложке. При физическом осаждении плёнок для обеспечения беспрепятственного транспорта атомов к подложке и сведения их взаимодействия с частицами газовой фазы к минимуму, необходимо создать в рабочей камере высокий вакуум.

Магнетронное распыление является одним из наиболее часто используемых методов осаждения тонкоплёночных покрытий. Суть его заключается в распылении материала мишени ионами газоразрядной плазмы. Значительным достоинством магнетронного распыления является возможность управлять рабочими параметрами [7-9] в широком диапазоне в процессе осаждения, что позволяет формировать покрытия с требуемыми характеристиками на подложках с большой площадью. Однако, при высоких температурах (900 °C и выше) значительно возрастает коэффициент диффузии хрома в цирконии, особенно в β -фазе циркония. Происходит формирование слоя $Zr-Cr_2$, при контакте $Zr-Cr_2$ с кислородом – наблюдается его окисление с формированием ZrO_2 на границах зёрен хрома, что приводит к растрескиванию защитного слоя и усиливает диффузию кислорода к циркониевому сплаву.

Перспективным для этого может быть применение ZrO_2 как барьерного слоя, т.к. он может существенно замедлять диффузию между хромом и цирконием, имеет схожий коэффициент температурного расширения с Cr и Zr, а также должен быть адгезионно-прочным к циркониевому сплаву. Однако, толстые керамические покрытия имеют склонность к термоудару при высоких скоростях нагрева. Поэтому перспективным может быть многослойный подход, когда барьерный слой будет состоять из чередующихся твёрдых и мягких слоёв, например, ZrO_2 и Cr.

Поэтому была поставлена цель настоящей работы – получить данные о влиянии барьерного слоя ZrO_2/Cr на стойкость к окислению циркониевого сплава.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи.

1. Получить многослойное ZrO_2/Cr покрытие методом магнетронного распыления на Zr сплав.
2. Получить данные о влиянии толщины ZrO_2/Cr слоёв многослойного покрытия на его диффузионно-барьерные свойства и трещиностойкость.

3. Определить коррозионное поведение циркониевого сплава с ZrO_2/Cr покрытием в условиях окисления на воздухе и водяном паре, имитирующих аварию в активной зоне ядерного реактора.

Объект исследования – циркониевый сплав с многослойным ZrO_2/Cr покрытием, а **предмет исследования** – стойкость к окислению.

Научная новизна работы.

Показана возможность применения многослойных покрытий на основе ZrO_2 и Cr в качестве барьерного покрытия.

Практическая значимость работы.

Применение покрытия с многослойным барьером ZrO_2/Cr позволяет увеличить стойкость сплава Э110 к высокотемпературному окислению по сравнению с однослойным хромовым покрытием.

Научное положение, выносимое на защиту:

Барьерное покрытие из чередующихся слоёв ZrO_2 и Cr, полученное методом магнетронного распыления и толщиной каждого слоя 250 нм, позволяет предотвратить диффузию хрома в циркониевый сплав Э110 при температуре 1250 °С в течение 20 минут.

Глава 1. Аналитический обзор

В настоящее время ведется поиск защитных покрытий на оболочки тепловыделяющих элементов стойких при нормальных и аварийных условиях эксплуатации. Существует различные материалы и способы их получения.

Цель данной главы – сформировать краткий анализ научной литературы, посвящённой свойствам Cr и ZrO₂, которые применяются в качестве защитных покрытий от высокотемпературных окислений сплава Э110. Данная глава позволит сформулировать список задач и программу исследований работы.

1.1 Покрытия на основе хрома, их свойства и применение

Покрытия на основе хрома применяются в промышленности в виде сплошных тонких пленок для защиты изделий от коррозии и обладают отличной износостойкостью, высокой твёрдостью, достаточной прочностью, хорошей адгезией к подложке [10-11].

Применение хрома условно можно разделить на две большие группы: легирование и осаждения металлических покрытий. В качестве легирующего элемента хром передает указанные характеристики сплавам и сталям. Даже небольшое процентное содержание хрома существенно улучшает механические свойства материала. Например, в качестве сплава, где используется данный элемент, можно выделить нихром или фехраль – это прецизионные сплавы с высоким электрическим сопротивлением. При добавлении хрома (который находится в группе тугоплавких материалов) в химический состав исходного материала можно увеличить рабочие температуры сплава. Это является важной особенностью фехраля и нихрома, поскольку данные сплавы используются в качестве нагревателей и работают при высоких температурах.

Еще одна область использования Cr - защитные металлические и декоративные покрытия. Такое покрытие предохраняет обрабатываемые поверхности от механических воздействий благодаря своей твёрдости, а также

от воздействия агрессивных сред за счёт стойкости к коррозии. Помимо этого, хром придает обрабатываемым деталям привлекательный внешний вид. Данный процесс нанесения покрытий Cr называется хромированием.

Нержавеющая сталь часто подвергается хромированию, за счёт чего возникают высокие антикоррозионные свойства в условиях сухой и влажной атмосферы, как и в большинстве промышленных сред, загрязненных соединениями серы и азота, в концентрированных растворах неорганических и органических кислот при разных температурах. Однако стоит отметить, что хромированная сталь не обладает высокой коррозионной стойкостью в среде хлористого водорода, галогенидов и солевых растворах. Хром стоит в ряду электроотрицательных металлов, но вследствие сильно выраженной способности к пассивированию, он приобретает свойства благородных металлов и показывает высокую стойкость против коррозии в атмосферных условиях и многих химических средах. Связано это с наличием на его поверхности пассивирующей оксидной пленки, которая при малейшем повреждении легко восстанавливается. Защитное действие её сохраняется при повышенной температуре, следовательно, появляется возможность применять хромирование в качестве защиты от окисления деталей, эксплуатирующихся при температуре до 800 °С. Помимо того, хром находит широкое применение при производстве рефлекторов, заменяя серебро. Коэффициент отражения хрома меньше, чем у серебра, однако достоинства хрома в том, что он в меньшей степени подвержен окислению, а значит, не утрачивает свои параметры со временем.

1.2 Хромовые покрытия для защиты от высокотемпературного окисления циркония

В 2011 г. Авария на атомной электростанции «Фукусима» показала особую опасность экзотермической химической реакцией между цирконием и водяным паром, которая идёт при высоких температурах и стала поводом для поиска технологий, которые повышали бы стойкость циркониевых оболочек

тепловыделяющих элементов при штатных условиях эксплуатации (360 °С, 18,6 МПа) и в случае аварийных ситуаций (до 1200 °С).

После этого возник термин в мировом атомном сообществе «толерантное топливо, устойчивое к авариям» accident tolerant fuel, т.е. топливо, которое должно обеспечивать безопасную эксплуатацию реакторной установки при нормальных условиях и при значительном повышении температуры оболочек тепловыделяющих элементов [12-13].

Осуществление данной программы по созданию толерантного топлива состоит в большей степени в разработке термостойких защитных покрытий, которые, будут оказывать минимальное воздействие на обогащения топлива, геометрические размеры оболочек тепловыделяющих элементов, а также на нейтронно-физические параметры активной зоны ядерного реактора, которые способны практически полностью устранить образование взрывоопасной водородной смеси в случае аварии с потерей теплоносителя [14-16].

Осаждение защитных покрытий на оболочки тепловыделяющих элементов – один из наиболее доступных и простых вариантов увеличения коррозионной стойкости поверхности оболочек ТВЭЛов.

На данный момент существует большое разнообразие защитных покрытий, например, однослойные металлические покрытия [1-2], многослойные структуры с периодической структурой (Ti-TiN, TiAlN) [46-47], также используются оксидные (Al_2O_3 , ZrO_2) [48-49], нитридные (TiN) [50] или карбидные соединения (SiC) [51].

В качестве технологий формирования покрытий рассматриваются вакуумные методы (магнетронное распыление, дуговое испарение, химическое газофазное осаждение) [17], наплавка покрытий и лазерная абляция, газотермическое напыление и др. [18].

Согласно анализу приведённой литературы, из всего спектра технологий нанесения покрытий наилучшим образом показали себя вакуумные методы. В последнее время наибольшее число исследований по поиску оптимальных по

структуре, элементному и фазовому составу покрытий реализуется именно с помощью техник магнетронного распыления и дугового испарения [19-21].

Главными причинами для этого являются возможность получения однородных и плотных покрытий и их ключевые характеристики, выгодно отличающиеся от других методов:

- широкий спектр управляющих параметров для формирования покрытий (плотность потока частиц, тип (атом/ион) и энергия осаждаемых частиц, рабочая среда (инертная/реактивная), контроль толщины осаждаемых покрытий);

- обеспечение и контроль фазового и элементного состава осаждаемых покрытий при поддержании стабильными и повторяющимися параметрами процесса (например, путём подачи потенциала смещения на подложку);

- высокая чистота получаемых покрытий (т.к. конденсация покрытий происходит при давлениях порядка 0,01-1 Па);

- подбор режимов нанесения покрытий при заданной температуре изделия, что позволяет исключить фазовые переходы модифицируемого материала;

- возможность распыления/испарения многокомпонентных материалов и получение сложных по составу и структуре покрытий (многослойных, нанокompозитных и др.).

Применение комплексных методов осаждения покрытий не обладает достаточной коммерческой эффективностью, и учёные, остановившись на магнетронных методах осаждения покрытий (за счёт достаточно высокой скоростью осаждения и однородностью осаждаемых покрытий), начали оптимизировать параметры данной технологии [22].

В процессе эксплуатации изделия в потоке теплоносителя при использовании Cr покрытия в качестве защитного верхнего слоя микрометровой толщины способно подавить окисление циркониевого сплава. Это происходит за счёт того, что защитный хромовый слой начинает окислять и образовывается оксидный слой Cr_2O_3 , который является эффективным барьером для дальнейшего проникновения кислорода к циркониевому сплаву [23-24].

Применение защитных хромовых покрытий с керамическим (CrN/Cr) подслоем повышает стойкость Zr сплавов к высокотемпературному окислению [25-26].

Хромовые покрытия Zr сплавах обеспечивают: высокую коррозионную стойкость в паре при 1200 °С (за 2 часа испытаний удельный привес образца с защитным покрытием получился в 20 раз меньше чем привес для Zr сплава без защитного покрытия) [27], низкую водородопроницаемость по сравнению с образцов без покрытия, в работе [28] показано, что количество водорода в Zr образцах с защитных Cr покрытием уменьшается с 5,5 до 0,1 молекулы H₂/г после автоклавных испытаний (400°С, 200 атм). Снижение водородопроницаемости поверхностного слоя, как известно, способствует сохранению пластичности циркониевых сплавов. Так, в работе [29] показано, что нанесение хромового покрытия позволяет отсрочить момент разгерметизации ТВЭЛов за счёт охрупчивания (снижение ударной вязкости) при окислении в паре при 1200 °С и закалке в воде с 30 до 80 мин. Следует отметить, что в штатных условиях работы реактора (360 °С, 5,5 рН водного раствора) происходит растворение чистого хрома (Cr) на уровне 0,1 мг/см² за 300 дней испытания.

При правильном выборе параметров осаждения (мощность распыления, температура изделия, плотность тока ионов на подложку и др.) можно получить однородное и плотное, износостойкое и адгезионно прочное Cr покрытие на поверхности циркониевого сплава, обладающее высокой стойкостью к коррозионному воздействию.

Есть данные о влиянии толщины и микроструктуры хромовых покрытий на их стойкость к окислению [30-33]: покрытие должно быть плотное, большей толщины, необходимо подавить рост столбчатой микроструктуры. Также показано влияние различных режимов нанесения покрытий (условий осаждения) на коррозионную стойкость. Необходимы магнетронные источники, обеспечивающие высокую долю ионов в осаждаемом потоке частиц. Для этого могут быть эффективны сильноточные системы (в заруб. лит. – high power impulse magnetron sputtering, сокр. - HiPIMS) и магнетроны с

несбалансированным магнитным полем 2-го рода. С их помощью можно регулировать микроструктуру покрытий в широком диапазоне.

Возможно, что эффективна будет пост-обработка покрытий. Так в работе [34] показано, что в результате отжига циркония с хромовым покрытием при температурах 700-800 °С ввиду повышения размеров зерна в покрытии значительно увеличивается диффузионный путь для кислорода к циркониевому сплаву. Одна из ведущих позиций в исследовании хрома как защитного покрытия принадлежит научному коллективу под руководством J.-C. Brachet [20, 35-37]. С помощью последовательных структурных и аналитических исследований Cr покрытий в исходном состоянии, в процессе и после коррозионных испытаний, научному коллективу удалось описать возможный механизм высокотемпературного окисления циркония с защитным покрытием на основе хрома.

Они выделяют несколько стадий окисления.

1. Первоначально происходит окисление поверхности Cr покрытия с образованием защитного слоя Cr_2O_3 и, если достигнута температура 863 °С, когда происходит α - β фазовый переход Zr, начинается интенсивная и взаимная диффузия хрома и циркония (рис. 1.1).

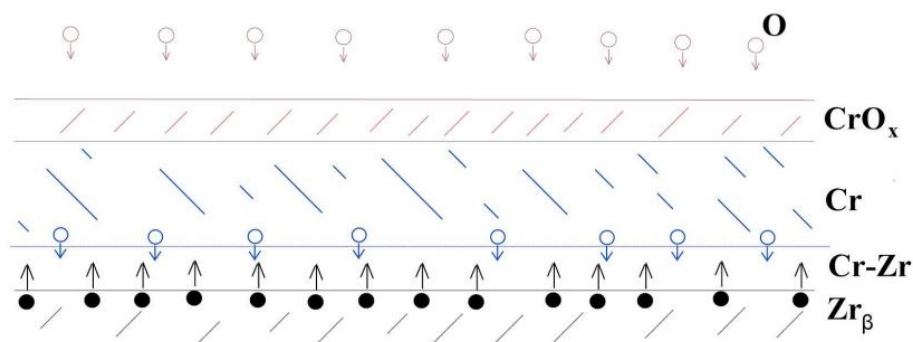


Рисунок 1.1 – Механизм окисления циркониевого сплава с защитным хромовым покрытием

2. Проникновение атомов циркония в слой хрома и последующее его окисление приводят к росту зёрен оксида циркония внутри защитного слоя хрома. Изменение параметров решётки во вновь образованной структуре (Cr_2O_3

- Cr/ZrO₂ – α-Zr(O) – β-Zr) стимулирует дальнейшее образование трещин вглубь материала, открывая «свободный» доступ кислорода к ещё не окисленному цирконию (рис. 1.2).

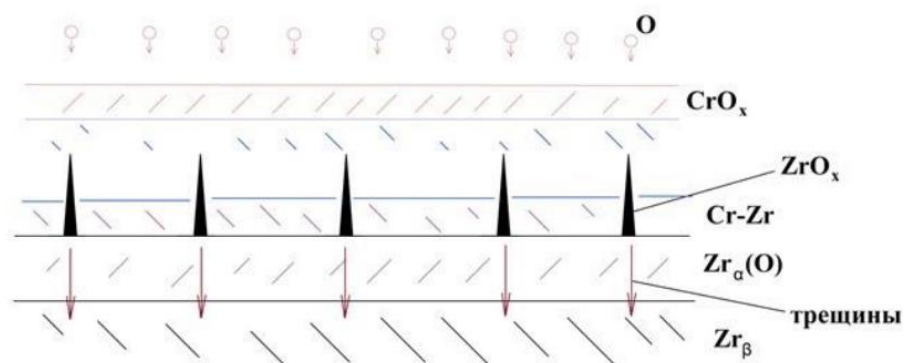


Рисунок 1.2 – Механизм окисления циркониевого сплава с защитным хромовым покрытием

3. На следующей стадии, когда линейные размеры трещин и их количество увеличиваются, покрытие из хрома перестаёт выполнять свою защитную функцию. Происходит интенсивное окисление циркония и ускоренная его деградация (рис. 1.3).

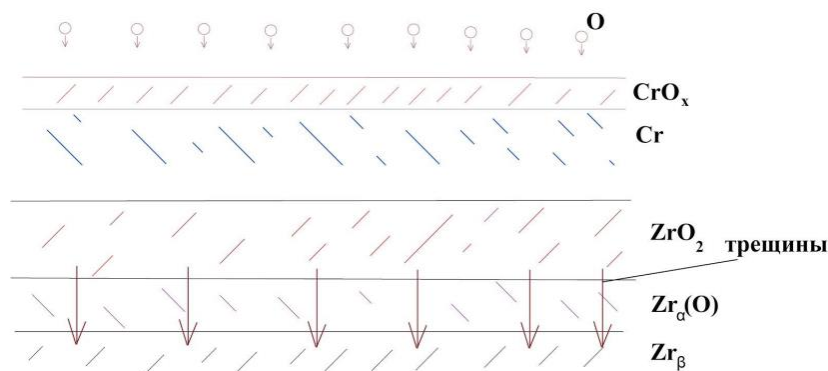


Рисунок 1.3 – Механизм окисления циркониевого сплава с защитным хромовым покрытием

Из приведенных выше материалов следует, что главная задача при дальнейшей разработке эффективного защитного покрытия для циркониевых оболочек ТВЭЛов - подавить взаимную диффузию хрома в цирконий при высоких температурах.

1.3 Покрyтия из оксида циркония

Оксид циркония (ZrO_2) представляет огромный интерес как с точки зрения прикладных разработок, так и фундаментальных исследований. Материалы на основе ZrO_2 активно изучаются на данный момент времени, за счёт его особенных оптических, физических, химических и диэлектрических свойств. Данный материал показывает высокую механическую и термическую стойкость, а также химическую инертность. Все вышеуказанные свойства дают возможность использовать его в различных практических приложениях: каталитических системах, керамических биоматериалах, топливных ячейках, кислородных сенсорах, а также в различных областях микроэлектроники.

Диоксид циркония является одним из перспективных керамических материалов, привлекающих пристальное внимание исследователей [38-40]. Он успешно применяется для высокотемпературной (до 2497 °C) теплоизоляции [41]. За счёт низкой отличной химической стойкости и теплопроводности в сочетании с большой твердостью и прочностью, ZrO_2 используют для защиты от эрозии и коррозии деталей газотурбинных и турбореактивных авиационных и жидкостных ракетных двигателей. Он также широко используется в качестве оптического покрытия в широком спектре приложений, включая область лазерной оптики.

Для диоксида циркония, обладающего высокими пределами прочности при изгибе, сжатии и ударной вязкостью, важную роль играет фазовое состояние. Цирконий и его оксид являются полиморфными и имеют три фазы: стабильную моноклинную α , метастабильную тетрагональную β и нестабильную кубическую γ . Тетрагональная фаза наиболее прочная и имеет наибольшую ударную вязкость. Под действием деформации происходит переход из тетрагональной фазы в моноклинную. Объёмные изменения, сопровождающие полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение, приводят к возникновению в структуре значительных напряжений, которые, взаимодействуя с остаточными напряжениями, вызывают торможение фазовых переходов и образование своеобразного гистерезиса. На

температуру петли гистерезиса существенно влияют примеси, дефекты структуры и другие факторы, которые вызывают колебание температур начала и конца превращения в цикле нагрева и охлаждения соответственно.

Многие из технологически важных оксидных плёнок получают с использованием реактивного магнетронного распыления из металлических мишеней в реактивной газовой атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$ для обеспечения скорости осаждения покрытий, соответствующих промышленным требованиям. В промышленности реактивное среднечастотное (10–100 кГц) магнетронное распыление является широко распространённым методом получения высококачественных покрытий [42].

Однако из-за сложного поведения разрядных характеристик во время реактивного магнетронного распыления с частично окисленной мишенью Zr стандартное управление процессом реактивного магнетронного распыления плёнок ZrO_2 представляется проблематичным. Возможное явление, стоящее за этим сложным поведением – это образование субстехиометрического оксида ZrO_x на поверхности мишени с выходом вторичной электронной эмиссии, отличным от соответствующего средневзвешенного значения для Zr и ZrO_2 .

Следствием проблем с управляемым реактивным магнетронным напылением плёнок ZrO_2 в промышленных условиях, является их обычное осаждение в так называемом оксидном режиме, в котором скорость осаждения существенно снижается - очень низкий выход атомов Zr при распылении окисленной циркониевой мишени [43].

До сих пор Cr рассматривался в качестве защитных покрытий на циркониевых сплавах, поскольку плотный слой Cr_2O_3 значительно подавляет диффузию кислорода внутрь в условиях высокотемпературного окисления [44-45].

В работе [38] показывают, что двухслойное покрытие ZrO_2/Cr на сплаве Zr-1Nb, полученное плазменно-электролитическим оксидированием, обладало хорошей стойкостью к окислению в водяном паре. Толщина верхнего слоя Cr и барьерного слоя составляет 4 мкм и 6 мкм. Прирост массы сплава с покрытием

ZrO₂/Cr составил около 59 % от массы сплава с Cr после 3600 с парового окисления при 1100 °C (рис. 1.4).

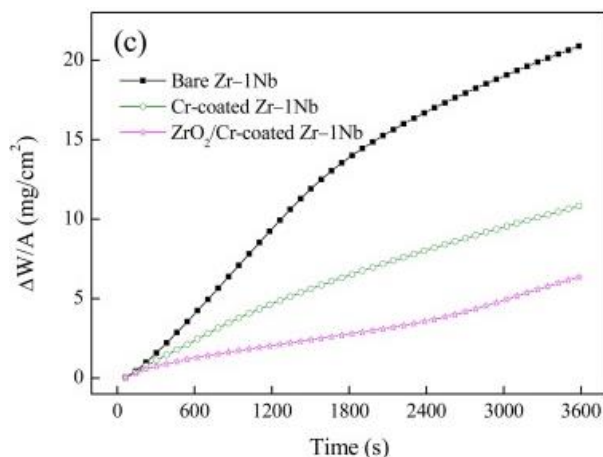


Рисунок 1.4 – Кинетические кривые окисления сплавов Zr-1Nb без покрытия, с покрытием Cr и ZrO₂/Cr с покрытием в паровой среде при температуре 1100 °C

Конечный прирост массы сплава ZrO₂/Cr с покрытием Zr составляет всего 6,34 мг/см², что ниже, чем у сплава с покрытием Cr, составляющего 10,82 мг/см². Более того, они намного ниже, чем у чистого сплава Zr-1Nb с 20,88 мг/см². Таким образом, сплав Zr с покрытием ZrO₂/Cr демонстрирует более высокую стойкость к окислению паром, чем сплав с покрытием Cr при температурах 1100 °C, благодаря наличию промежуточного слоя.

В работе [39] представлены данные, которые подтверждает, что использование барьерного слоя ZrO₂ подавляет проникновение водорода в Zr подложку во время парового окисления. Двухслойное покрытие получали методом плазменно-электролитического оксидирования, барьерный слой толщиной 3 мкм и верхний слой Cr 5 мкм. После осаждения ZrO₂/Cr покрытия, проведены испытания по высокотемпературному окислению в паре при 1100 °C в течении 3600 с. После испытаний был посчитан удельный привес для образцов с покрытием и без покрытия. Получилось, что увеличение массы для образца с ZrO₂/Cr покрытием, составляет около 45% от массы чистого Zr.

В работе [40] показывают, что было произведено осаждения ZrO₂/Cr покрытия методом плазменно-электролитического оксидирования. Барьерный слой ZrO₂ составил около 8 мкм и внешний защитный хромовый слой 7 мкм.

Удельный привес образца с многослойным ZrO_2 покрытием составляет около 100 % от удельного привеса Zr образца без покрытия, после 3600 с парового окисления при 1200 °С. Сделан вывод, что использование ZrO_2 покрытия улучшает стойкость сплава к окислению паром при температурах до 1000 °С, но практически не влияет на стойкость к окислению при 1100 °С и выше.

1.4 Магнетронное распыление

Среди разнообразных методов ионно-плазменного осаждения покрытий большое распространение получило магнетронное распыление. Данный метод реализуется как при импульсно-периодическом, так и при постоянном питании, и с его помощью можно напылять покрытия на подложки любой конфигурации и на любую площадь.

Магнетронное напыление - это высокоскоростной метод осаждения покрытий в вакууме для напыления сплавов, металлов и соединений на широкий спектр материалов. Данный метод имеет несколько важных преимуществ по отношению к другим методами осаждения покрытий, что привело к развитию большого количества коммерческих приложений от производства микроэлектроники до простых декоративных покрытий. Обычно выделяют следующие преимущества магнетронного распыления, такие как:

- высокая скорость напыления покрытий;
- простота автоматизации установок магнетронного напыления;
- отсутствие капельной фракции;
- плёнки получают высокой чистоты;
- простота напыления любого металла, сплава или соединения;
- высокая адгезия осаждаемых плёнок к подложке;
- способность покрывать термочувствительные подложки;
- высокая однородность пленки на подложках большой площади.

При ионной бомбардировки поверхности происходит распыления мишени, при этом происходит эмиссия вторичных электронов с поверхности, благодаря

чему поддерживается тлеющий разряд. Осаждения покрытий не имеет ограничений по материалу. Процесс осаждения можно реализовать в инертных или в реактивных средах, с одноэлементными или многоэлементными мишенями. Одним из наиболее распространённых типов МРС является планарный магнетрон, работающий на постоянном токе (рис. 1.5).



Рисунок 1.5 – Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью

В качестве главных элементов МРС является распыляемая мишень, анод и магнитная система. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы. При приложении разности потенциалов между анодом и мишенью образуется неоднородное электрическое поле и происходит формирование аномального тлеющего разряда. Локализация плазмы происходит вблизи поверхности распыляемой мишени за счет замкнутого магнитного поля.

Под действием физического распыления атомов мишени происходит испускание вторичных электронов, которые попадают в магнитное поле и начинают двигаться по сложным циклоидальным траекториям. Электроны двигаются в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько

ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию.

В то же время в магнитной ловушке увеличивается количество ионов, создающих над поверхностью мишени положительный заряд, что приводит к возрастанию интенсивности бомбардировки мишени. Данный положительный заряд выступает в качестве виртуального анода, и практически всё падение потенциала, приложенного к катоду, осуществляется в промежутке между ним и мишенью. За счёт разности потенциала в этой области ускоряются электроны

Небольшое расстояние и значительная масса (ввиду чего магнитное поле отклоняет намного слабее электроны) обеспечивают движение ионов к мишени по прямолинейным траекториям. В качестве недостатков МРС следует выделить следующее.

1. Низкий коэффициент использования распыляемой мишени (около 50 - 60 %) из-за сильной неоднородности её распыления (зона эрозии имеет вид узкой и глубокой кольцевой канавки, расположенной под сводом силовых линий магнитного поля).

2. Процесс осаждения происходит при достаточно высоком давлении рабочего газа (от 0,1 Па и выше).

3. При работе в среде реактивного газа на поверхности катода образуется диэлектрическая плёнка, что влечёт за собой формирование поверхностного заряда. Разряд становится нестабильным и существенно снижается эффективность процесса распыления.

Есть возможность преодолеть описанные недостатки за счёт использования импульсного магнетронного распыления, в котором разряд постоянного тока с частотой 10-250 кГц препятствует образованию дуг и стабилизирует процесс реактивного распыления. Другой способ - это снизить давления рабочего газа и увеличить скорость напыления покрытий.

В качестве повышения скорости осаждения покрытий можно использовать МРС с горячей мишенью, в котором происходит физическое распыления мишени и ее испарения.

1.5 Дуальное магнетронное распыление

Дуальное магнетронное распыление осуществляется двойными магнетронами, питание которых осуществляется среднечастотными импульсами. Наиболее распространена схема питания дуальных СЧ магнетронов одним источником питания, в котором они запитаны в противофазе среднечастотным импульсным биполярным напряжением синусоидальной или близкой к прямоугольной форме. Схематично дуальная МРС и осциллограмма параметров источника питания показаны на рис. 1.6.

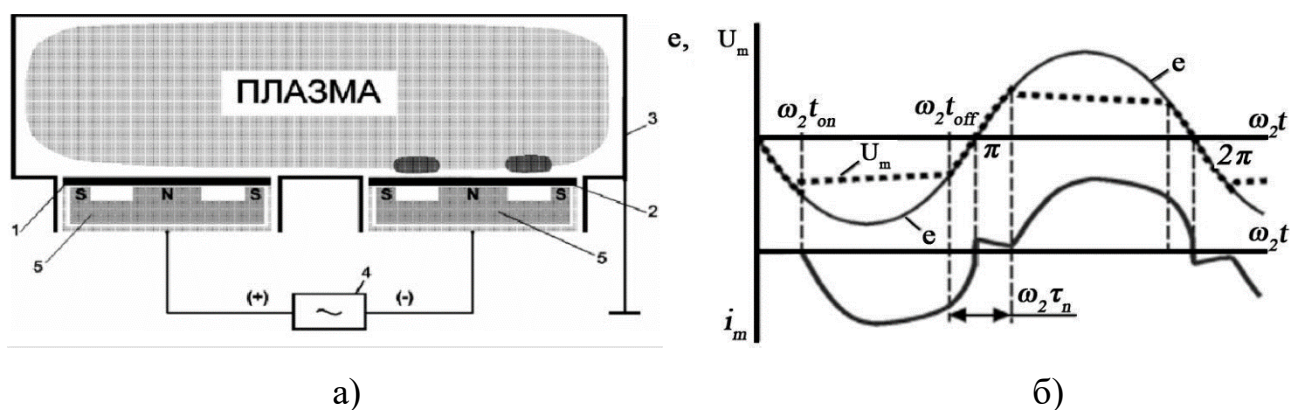


Рисунок 1.6 – Дуальная МРС: а) 1,2 – планарные МРС, 3 – рабочая камера, 4 – источник питания, 5 – магнитная система. б) осциллограмма параметров источника питания, $\omega_2 t_{on}$ – время зажигания разряда, $\omega_2 t_{off}$ – время прекращения разряда, U_m – напряжение разряда, I_m – ток разряда

На рисунке 1.6 (б) показана схема работы дуальной магнетронной распылительной системы, в которой происходит питание переменным напряжением синусоидальной формы. Напряжение U_m соответствует разности потенциалов мишеней обоих магнетронов. Первую половину периода первый магнетрон выполняет роль катода, а второй роль анода, в другой половине периода – наоборот. В данной конфигурации работы МРС не происходит образования оксидной пленки на поверхности мишени. При дуальном магнетронном распылении используют магнетроны с магнитными системами

одинаковой полярности, либо магнетроны с магнитными системами противоположной полярности.

Для получения наибольшей плотности ионного тока на изделие, наилучшим вариантом была признана система, в которой применены магнетроны противоположной полярности. Объясняется это тем, что в системе образуется общая ловушка для электронов, которая не дает им уйти на стенки камеры. В этом случае плотность электронов велика у подложки, поэтому там увеличивается концентрация ионов, и растет ионный ток [30].

Можно выделить несколько преимуществами дуальной МРС перед планарными магнетронами.

1. Увеличивается скорость осаждения покрытий в результате чего увеличивается и производительность процесса.

2. Более высокая энергетическая эффективность за счёт использования обоих полупериодов электрического питания.

3. Более интенсивный поток ионов на подложку приводит к образованию более плотных и однородных покрытий.

Глава 2. Экспериментальное оборудование и методика исследований

В данном разделе представлены экспериментальное оборудование и её компоненты, использованные при выполнении исследований в рамках дипломной работы.

2.1 Общая схема экспериментальной ионно-плазменной установки

Экспериментальная ионно-плазменная установка представлена на рисунке 2.1. Она была разработана и произведена в НОЦ Б.П. Вейнберга ТПУ, используется для напыления покрытий на поверхность твёрдых тел.



Рисунок 2.1 – Экспериментальная ионно-плазменная установка

Данная установка состоит из вакуумной камеры, оборудованной комплектом магнетронов, а также планетарным подложкодержателем на 16 образцов и системой подачи рабочих газов (Ar , O_2) и ионным источником с замкнутым дрейфом электронов. Для получения покрытий на основе хрома и оксида циркония мы будем использовать ионно-плазменный метод осаждения. Схема установки показана на рисунке 2.2.

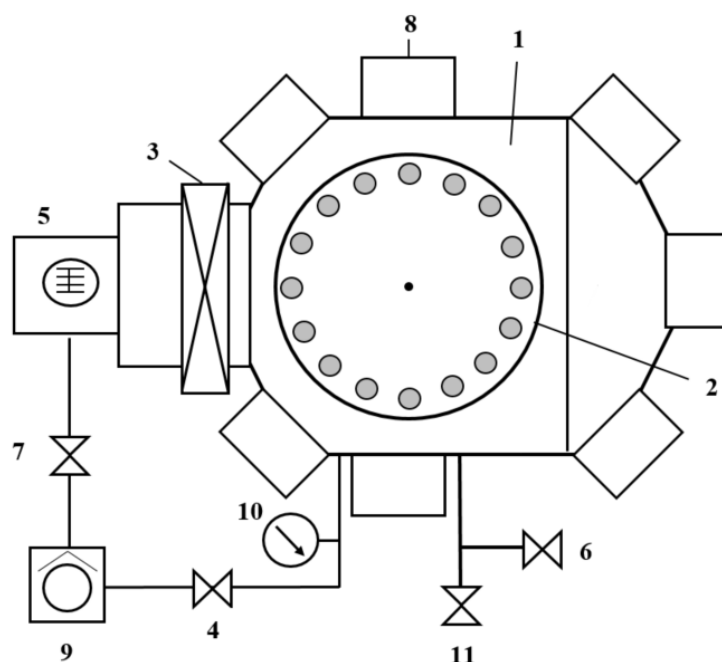


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема ионно-плазменной установки:

- 1 – вакуумная камера, 2 – подложкодержатель, 3 – затвор, 4 – электромагнитный клапан, 5 – турбомолекулярный насос, 6 – электромагнитный клапан для напуска рабочих газов, 7 – электромагнитный клапан, 8 – ионный источник, 9 – спиральный насос, 10 – широкодиапазонный датчик вакуума, 11 – электромагнитный клапан

Вакуумная схема установки основана на базе турбомолекулярного насоса Shimadzu TMP 403 с производительностью 450 л/с. А также используется спиральный насос в качестве форвакуумной откачки. Вакуумная система организована по классической двухступенчатой схеме. Клапан (4) позволяют достигать предварительного разряжения в объёме рабочей камеры, т.к. для нормальной работы турбомолекулярного насоса необходимо предварительное разряжение до давления 100 Па. По достижении давления в камере мы переходим на высоковакуумную линию откачки, закрывая клапан (4).

Поочерёдно открываются электромагнитный клапан (7) и затвор (3), включается турбомолекулярный насос (5) для получения давления в камере около $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Время достижения высокого вакуума ~ 40 минут

Напуск технологических газов производится непосредственно объём рабочей камеры через электромагнитный клапан (6) и система регуляторов

расхода газа. Контроль давления в объёме производится при помощи широкодиапазонного вакуумметра. Напуск атмосферы в рабочий объём камеры установки происходит через (6) электромагнитный клапан.

Получение предварительного вакуума в рабочей камере $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па. Далее перед нанесением покрытий подложки обрабатывались ионами Ar при следующих параметрах: ускоряющее напряжение ионного источника 2,5 кВ, ионный ток 45 мА, давление Ar 0,15 Па, потенциал смещения на подложках – (-300 В).

Для предварительной очистки подложек перед нанесением покрытий используется ионный источник APEL-IS-7CELL (Прикладная электроника – Томск), а также его используют для ионного ассистирования в процессе осаждения покрытий.

Принцип действия основан на образовании плазмы в скрещённых магнитных и электрических полях посредством ионизации рабочего газа в тлеющем разряде и дальнейшем отборе ионов с границы плазмы и ускорении их при помощи электрического поля. Энергии ускоренных ионов находится в диапазоне от 0,3 до 3 кэВ, а плотность ионного тока на подложку составляет 0,5 мкА/см². Используется источник постоянного тока с рабочими характеристиками: максимальная мощность - 3 кВт, максимальный ток - 1 А и максимальное ускоряющее напряжение - 3 кВ.

Под катодным потенциалом находятся металлические стенки ускорительного канала. Радиальное магнитное поле в кольцевом зазоре, которое постепенно уменьшается в области анода и у среза апертуры ионного источника создаёт магнитная система. Магнитное поле обычно имеет поперечную составляющую, а электрическое – продольную. В скрещённых магнитных и электрических полях действует сила Лоренца на электроны, вызывая их дрейф в азимутальном направлении. В итоге, в кольцевом зазоре возникает двойной азимутально однородный электрический слой. В этих обстоятельствах подвижность электронов в магнитном поле значительно ограничена, а внешнее

электрическое поле воздействует, в частности, на ионы и ускоряет их вдоль оси системы.

Ионный источник формирует семь ионных пучков, создающих на некотором удалении от выхода сплошной ионный пучок. Схема одной ячейки ионного источника приведена на рисунке 2.3.

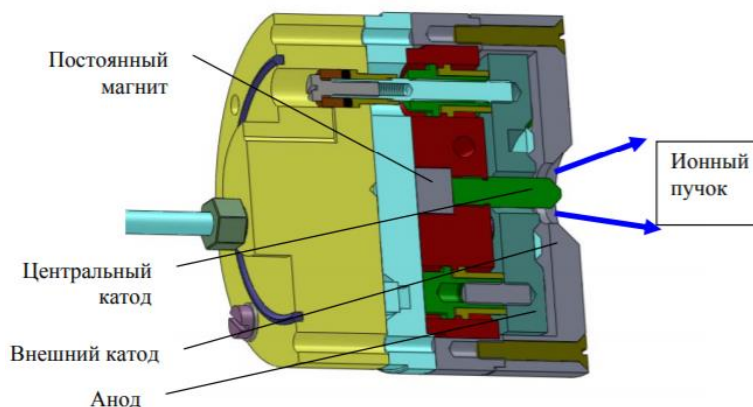


Рисунок 2.3 – Схема одной ячейки многоячейкового ионного источника

Магнетронная распылительная система устроена следующим образом. В качестве магнитопровода используются магниты, которые размещены на основании и создают сильное магнитное поле. С другой стороны, магниты перекрываются пластиной из металла, называемая мишенью, которая выполняет роль источника распыляемого материала.

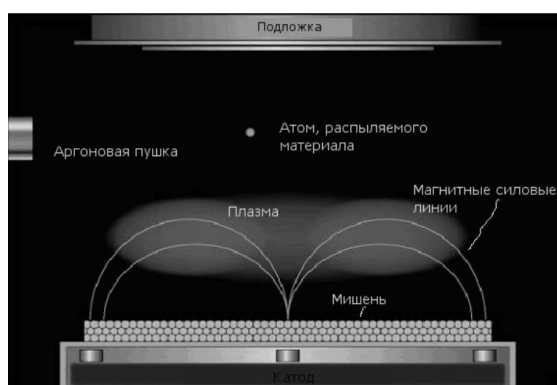


Рисунок 2.4 – Схема магнетронного распыления

На магнетрон подается потенциал, в качестве заземления используется камера. Разность потенциалов, образованная между корпусом камеры и магнетроном, при наличии магнитного поля приводит к следующему.

В результате столкновительных процессов атомы рабочего газа (аргона) ионизируются при взаимодействии с электронами. Положительно заряженные ионы притягиваются к мишени, расположенной на магнетроне, и происходит взаимодействие с частицами мишени, в результате которого происходит распылительный процесс (атомы мишени выбиваются с приповерхностного слоя). Выбившаяся частица направляется в сторону подложки и осаждается на ней.

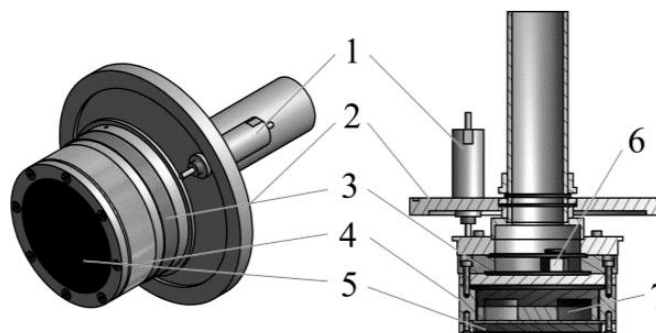


Рисунок 2.5 – Планарный магнетрон, используемый в эксперименте.

1 – ввод вращения заслонки; 2 – фланец; 3 – диэлектрическая прокладка; 4 – медный корпус; 5 – мишень; 6 – водяное охлаждение; 7 – магнитная система

Магнетроны могут работать на разных частотах (от 50 Гц до 13,56 МГц), с мощностями от нескольких единиц Вт до нескольких десятков кВт в непрерывном режиме, и от 10 Вт до 5 МВт в импульсном режиме при длительностях импульсов от долей до десятков микросекунд.

2.2 Пробоподготовка образцов

В качестве первого этапа пробоподготовки поверхности исходных изделий для дальнейшего осаждения покрытий используется полировально-шлифовальная машина. В данной работе исходным материалом являются образцы из сплава циркония, которые подготавливались на полировально-шлифовальной машине (рис. 2.6). Порядок работы: шлифование подложки на установке MP-1B (GRINDER POLISHER) на разных дисках (шероховатость диска: P400, P600, P1200, P2400, P4000) с использованием алмазной суспензии.

Вторым этапом пробоподготовки является химическая отмывка. Данная процедура необходима для удаления, мелкой фракции, органических соединений. Сначала происходит обезжиривание подложек и затем выдержка в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ.



Рисунок 2.6 – Полировально-шлифовальная машина MP-1B

И завершающим этапом пробоподготовки образцов является ионная очистка, которая происходит непосредственно перед процессом осаждения покрытий в вакуумной камере.

2.3 Высокотемпературное окисление на воздухе

Атмосферная печь ATS 3210 (Applied Test Systems Inc., Butler, the USA) была использована для проведения высокотемпературных (1100 °С) тестов на окисление с изотермической выдержкой в течение 10 - 40 мин. Образцы помещались в атмосферную печь при температуре 500 °С, затем плавно со скоростью ~20 - 25 °С/мин нагревались до 1100 °С. На рисунке 2.7 представлены профили температур во время испытаний по высокотемпературному окислению.

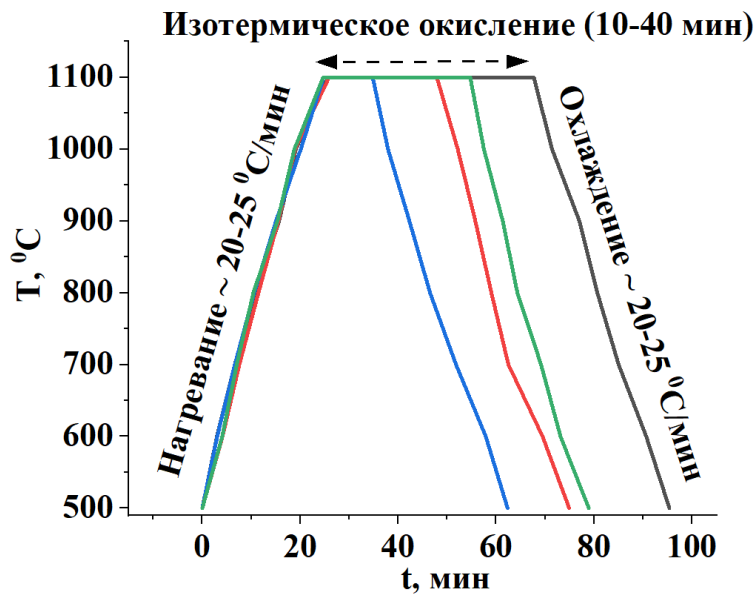


Рисунок 2.7 – Профили температуры во время испытаний окисления

После достижения заданной температуры образцы выдерживались в течение 10,20,30 и 40 мин. После этого, камера печи открывалась и образцы охлаждались естественным образом до комнатной температуры (~20 - 25 °C/мин). В качестве держателей образцов использовались трубки из оксида алюминия.

До и после высокотемпературного окисления измеряли массу образцов, для этого использовались аналитические весы Sartorius CP124S (Goettingen, Germany) с точностью не менее 10^{-4} г.

2.4 Термоциклирование на воздухе

Термоциклические испытания – анализ трещиностойкости покрытий и их стойкости к тепловому удару характерным для аварийной ситуации в активной зоне ядерного реактора. Испытания проводятся в муфельной печи при температуре 1000 °C, нагрев и выдержка при постоянной температуре (1000 °C) были по 2 минуты, охлаждение длилось 3 минуты. На рисунке 2.8 показаны температурные профили в зависимости от времени для краткосрочных испытаний.

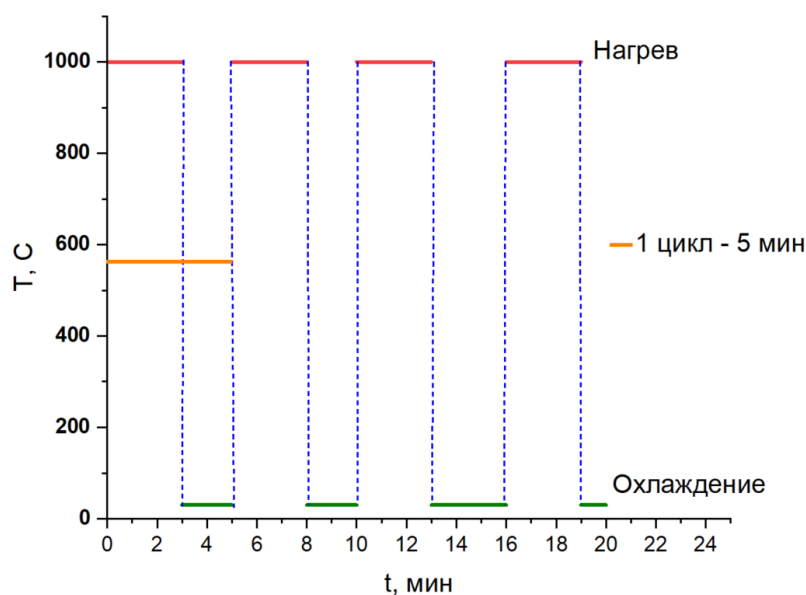


Рисунок 2.8 – Профили температуры во время испытаний окисления

Проводятся два типа испытаний: короткие - 4 цикла, длительные - 50 циклов. Взвешивание образцов проводили через каждые 5 циклов при продолжительных испытаниях и после каждого цикла – в случае краткосрочных испытаний.

2.5 Высокотемпературное окисление в паре

Окисление образцов проводят на установке, внешний вид которой представлен на рисунке 2.9. Установка состоит из парогенератора (вырабатывает пар для окисления образцов), пароперегревателя (подогревает пар до 1000°C), двух термоэлектрических преобразователей (ТЭП), контролирующих подогрев пара, высокотемпературной печи с графитовым нагревателем и коаксиальным контейнером для загрузки образцов. Контроль температурного режима в печи осуществляли ТЭП с закрытым спаем, установленным в изотермической зоне печи.

Для проведения процесса окисления подготовленный образец оболочки ТВЭЛа закрепляют на ТЭПе (рисунок 2.9) и через узел ввода устанавливают в керамическую трубу, размещая внутри графитового нагревателя печи.

До запуска установки весь внутренний паровой тракт очищают потоком аргона, затем насыщенный пар из парогенератора с расходом 0,06...0,08 г/с пропускают через пароперегреватель нагревая до температуры 1000 °С, и подают в высокотемпературную зону печи.

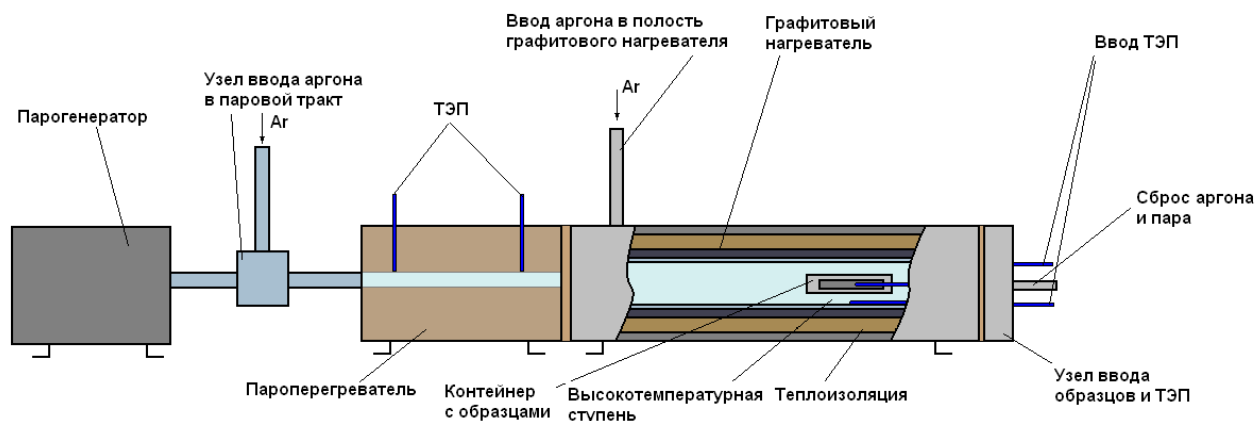


Рисунок 2.9 – Установка для высокотемпературного окисления образцов

После проведения процесса высокотемпературного окисления все образцы взвешиваются на аналитических весах. В печи перегретый пар окисляет образец оболочки, нагретый до заданной температуры. Окисление проводят в изотермических условиях при температурах от 1000 до 1500 °С в течение времени, указанного в программе испытаний.



Рисунок 2.10 – Внешний вид керамического устройства для крепления образца на W/Re термопаре (изоляция - Al_2O_3)

Время нагрева образца до температуры окисления не более 150 с. Точность реализации времени выдержки при высокой температуре не ниже $\pm 10\%$. Охлаждение образца производят со скоростью не менее 20 °С/с в холодной части

печи посредством продува потока аргона и извлечения контейнера с образцом из изотермической зоны печи.

Окисление проводят в изотермических условиях при температуре 1100, 1200 °С до степеней окисления, указанных в программе испытаний согласно циклограмме (рисунок 2.11).

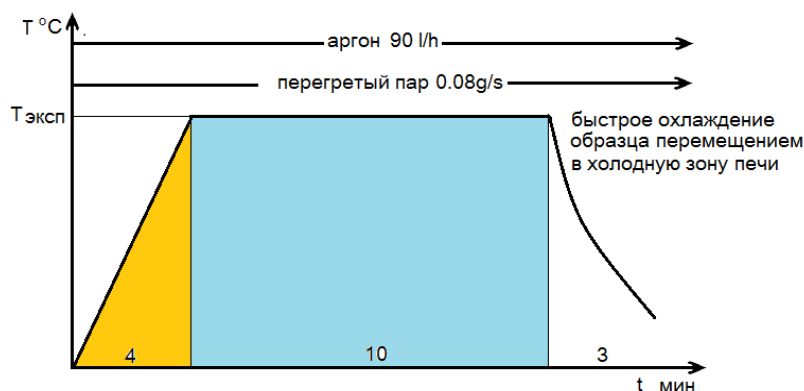


Рисунок 2.11 – Циклограмма процесса окисления с непрерывной подачей пара

Требования к режимам испытаний:

- время нагрева образца до температуры окисления не более 150 секунд;
- точность реализации времени выдержки при высокой температуре не ниже $\pm 10\%$;
- охлаждение образца происходит со скоростью не менее 20 °С/с в холодной части печи посредством продувки аргоном и извлечения термопары с образцом из изотермической зоны печи.

2.6 Метод рентгеновской дифракции

Методы дифракции рентгеновских лучей являются одними из наиболее полезных для характеристики кристаллических материалов, таких как металлы, интерметаллиды, керамика, минералы, полимеры, пластмассы. Методы дифракции рентгеновских лучей можно использовать для получения информации о физическом состоянии образца, таком как размер зерна, текстура и качество кристаллов, а так же идентификации фаз, присутствующих в

образцах, от исходного сырья до готового продукта. Большинство методов дифракции рентгеновских лучей являются быстрыми и неразрушающими. Как правило, рентгеновский анализ ограничивается кристаллическими материалами, хотя некоторая информация может быть получена по аморфным твердым телам и жидкостям.

Рентгеновские лучи, сфокусированные на образце, закрепленном на оси спектрометра (гониометра), дифрагируют на образце. Изменения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения измеряют, регистрируют и наносят на график в зависимости от углов поворота образца. Компьютерный анализ положения и интенсивности пиков, связанных с этой картиной, позволяет проводить качественный анализ, определение постоянной решетки или определение напряжения в образце. Качественный анализ может быть проведен на основе высоты или площади пика. Углы пиков и профили могут использоваться для определения размера кристаллов и степени кристаллизации, а также полезны при проведении точного рентгеноструктурного анализа.

Прежде чем будут получены геометрические ограничения для интерференции рентгеновских лучей, необходимо рассмотреть взаимодействие между рентгеновскими лучами и веществом. В соответствующем диапазоне энергий возможны три различных типа взаимодействия. Например, электроны могут высвобождаться из связанных атомных состояний в процессе фотоионизации. За счёт передачи импульса и энергии от падающего излучения возбужденному электрону, фотоионизация относится к группе процессов неупругого рассеяния. Кроме того, существует второй вид неупругого рассеяния, которому могут подвергаться падающие рентгеновские лучи, который называется комптоновским рассеянием. Также в этом процессе энергия передается электрону, который протекает, однако, без высвобождения электрона из атома. Наконец, рентгеновские лучи могут упруго рассеиваться электронами, что называется рассеянием Томсона. Длина волны рентгеновского излучения λ сохраняется для томсоновского рассеяния, в отличие от двух упомянутых выше процессов неупругого рассеяния. Именно томсоновская составляющая

рассеяния рентгеновских лучей используется в структурных исследованиях методом рентгеновской дифракции.

На рисунке 2.12 изображена схема рентгеновской дифракции кристаллической структуры вещества. Каждая плоскость отражает луч под одним и тем же углом θ , так как рентгеновские лучи распространяются в веществе практически без преломления.

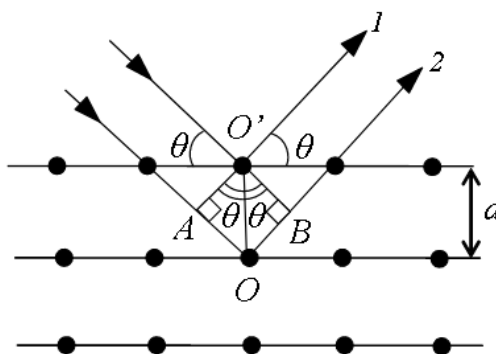


Рисунок 2.12 – Схема метода рентгеновской дифракции

При отражении лучи могут интерферировать в том случае, если их разность хода (АОВ) будет равна целому числу волн $\Delta(\text{АОВ}) = n\lambda$. Из прямоугольных треугольников АОО' и ВОО' видно, что $\text{АОВ} = 2d \cdot \sin\theta$.

Максимумы интенсивности наблюдаются в том направлении, где отражённые лучи будут в одной фазе, это соответствует уравнению Вульфа-Брэгга:

$$2d \cdot \sin \theta = m \cdot \lambda, \quad (2.1)$$

где d – межплоскостное расстояние,

θ – угол падения рентгеновского луча на исследуемую поверхность,

m – порядок максимума,

λ – длина волны рентгеновского излучения

Для получения дифрактограммы используются дифрактометры. Главные компоненты дифрактометра: рентгеновская трубка и детектор размещаются на гониометре. Это система точной установки и отслеживания угла излучения по отношению к поверхности образца. Одно плечо гониометра задает угол облучения образца рентгеновской трубкой, другое определяет угол брэгговского отражения излучения от образца (детектируемый сигнал). Детектор непрерывно

во время движения (при изменении угла) регистрирует интенсивность рентгеновского излучения.



Рисунок 2.13 – Рентгеновский дифрактометр XRD-7000S

Остальные части оптической схемы дифрактометра придают излучению такие свойства, чтобы оптимизировать его для решения тех или иных задач дифрактометрических исследований.

2.7 Сканирующая электронная микроскопия

Исследования микроструктуры покрытий Cr и ZrO_2 выполнялись с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

При использовании электронного пучка высокой энергии происходит анализ поверхности, в результате которого получается изображения поверхности. При взаимодействии электронов со сканируемым образцом, происходит эмиссия вторичных электронов, обратно рассеянных электронов и характеристического рентгеновского излучения.

Полученные сигналы регистрируются детектором для формирования изображения.

Вторичные электроны (SE) и обратно рассеянные электроны (BSE) обычно используются для визуализации образцов: вторичные электроны наиболее ценны для отображения морфологии и топографии образцов. Так как вторичные электроны имеют очень низкую энергию порядка 50 эВ, что ограничивает их длину свободного пробега в твердом веществе. Следовательно, анализ

происходит в приповерхностном слое образца. Сигнал от вторичных электронов, сильно локализован в точке попадания пучка первичных электронов, что позволяет получать изображения поверхности образца с разрешением менее 1 нм.

Режим BSE в основном используется для иллюстрации контрастов состава в многофазных образцах. Обрато рассеянные электроны – это электроны пучка, которые отражаются от образца за счет упругого рассеяния. Поскольку они имеют гораздо более высокую энергию, чем SE, они появляются из более глубоких мест в образце, и, следовательно, разрешение изображений получается с большей контрастностью.

Максимальное разрешение, получаемое в СЭМ, зависит от множества факторов, таких как размер электронного пятна и объем взаимодействия электронного луча с образцом. Хотя он не может обеспечить атомарное разрешение, некоторые СЭМ могут достигать разрешения менее 1 нм.

2.8 Оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда

Методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES) анализируется распределения химических элементов в образцах по глубине с использованием GD-Profilер 2 (HORIBA Scientific, Киото, Япония) - это спектроскопический метод качественного и количественного анализа металлических и неметаллических твердых материалов. Данный метод анализа позволяет исследовать элементный состав, а также толщину слоя и структуру слоя образца. Кроме того, можно определить массу покрытия и градиенты концентрации. Толщина анализируемых слоев варьируется от тонких слоев (< 50 нм) до толстых слоев (несколько сотен мкм). Возможные материалы образцов включают металлы, полупроводники, стекло, керамику и полимеры.

Источник тлеющего разряда заполнен газообразным аргоном под низким давлением (0,5 – 10 гПа). Между анодом и образцом (катодом) прикладывается высокое постоянное напряжение. Под действием постоянного напряжения

электроны отрываются от поверхности образца и ускоряются к аноду, приобретая кинетическую энергию. Электроны передают свою кинетическую энергию атомам аргона посредством неупругих столкновений, заставляя их диссоциировать на катионы аргона и другие электроны. Этот лавинный эффект вызывает увеличение плотности носителей заряда, делая изолирующий газ аргон проводящим. Образовавшаяся смесь нейтральных атомов аргона и свободных носителей заряда (катионы аргона и электроны) называется плазмой.

Катионы аргона ускоряются к поверхности образца из-за высокого отрицательного потенциала. Ударяя о поверхность образца, катионы аргона выбивают часть атомов образца. Этот процесс называется распылением. Поверхность образца аблируется плоскопараллельно. Выбитые атомы образца диффундируют в плазму, где сталкиваются с высокоэнергетичными электронами. Во время этих столкновений энергия передается атомам образца, переводя их в возбужденные энергетические состояния. Возвращаясь в основное состояние, атомы излучают свет с характерным спектром длин волн.

Проходя через входную щель, излучаемый свет попадает на вогнутую решетку, где рассеивается на свои спектральные составляющие. Эти компоненты регистрируются системой обнаружения. Интенсивность линий пропорциональна концентрации соответствующего элемента в плазме.

Измерение происходит следующим образом: анализируемый образец помещается в рабочий объем спектрометра. Откачивается вакуум (~ 10 Па), после чего в камеру напускается рабочий газ (Ar) особой чистоты (99,9999%) до давления $(5-8) \cdot 10^2$ Па. При подаче разности потенциалов на электроды формируется тлеющий разряд, ионы которого распыляют поверхность исследуемого образца. Эмитируемые атомы из образца испускают кванты света, которые регистрируются оптической системой и далее расшифровываются с помощью базы данных. Основными параметрами для управления тлеющим разрядом являются общая мощность, рабочее давление, «модуль» и «фаза» (емкости конденсаторов). Данный метод является разрушающимся, так как в

процессе исследования образца на его поверхности, под действием физического распыления, образуется кратер (диаметром 4 мм).

Основные параметры разряда подбираются таким образом, чтобы обеспечить равномерное распыление по площади и получить плоское дно кратера, что позволяет увеличить точность анализа, а также разрешение по глубине. Вторым основным узлом оптического эмиссионного спектрометра тлеющего разряда является собственно спектрометр, схема которого показана на рисунке 2.14. Излучение, генерируемое плазмой в разрядном промежутке, через линзу передается на дифракционную решетку, где оно раскладывается по длинам волн. По периметру полихроматора в различных положениях, в зависимости от длины волны, установлены щели и детекторы, фиксирующие интенсивность излучения.

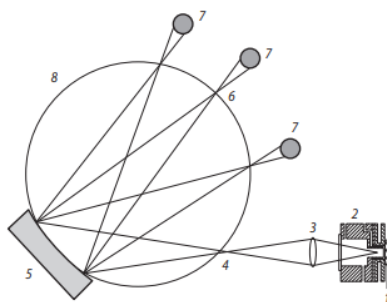


Рисунок 2.14 – Схема оптического спектрометра 1 – образец, 2 – разрядный промежуток, 3 – линза, 4 – входная щель полихроматора, 5 – дифракционная решетка, 6 – выходная щель, 7 – детектор, 8 – полихроматор

Оптическая эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда — идеальный метод для использования, если вам нужен глубинный профиль элементного состава вашего образца на глубине до 150 мкм. GDOES можно использовать для определения глубокого состава различных твердых материалов, от металлов до изоляторов.

Глава 4. Финансовый менеджмент, ресурсосбережение и ресурсоэффективность

Выполнение раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» несет в себе цель выполнить комплексное описание и анализ финансово-экономических аспектов проекта. Необходимо оценить полные денежные затраты на проект, а также дать хотя бы приближенную экономическую оценку результатов его внедрения. Это в свою очередь позволит с помощью традиционных показателей эффективности инвестиций оценить экономическую целесообразность осуществления работы.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- Оценка коммерческого потенциала разработки;
- Планирование научно-исследовательской работы;
- Расчет стоимости научно-исследовательской работы;
- Определение ресурсной, финансовой, бюджетной эффективности исследования.

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

В настоящей работе используются метод магнетронного напыления защитных многослойных покрытий на оболочки тепловыделяющих элементов для повышения безопасности работы легководных ядерных энергетических реакторов и с водой под давлением. Мировое сообщество предлагает большое разнообразие защитных покрытий от высокотемпературного окисления тепловыделяющих элементов, а также большое количество методов осаждения.

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В настоящее время активно ведутся разработки толерантного топлива, необходимого для повышения безопасности работы легководных ядерных энергетических реакторов и с водой под давлением [1-4]. Краткосрочная стратегия разработки такого топлива состоит в нанесении защитных покрытий на циркониевые оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов).

Целевой рынок – любое производство, связанное с технологиями тонких плёнок.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных решений целесообразно проводить при помощи оценочной карты, для этого были определены 2 конкурента на рынке: технология ионно-лучевого распыления (K_1), технология ионного осаждения (K_2).

Таблица 4.1 –Карта для сравнения конкурентных технических решений (

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		B_{ϕ}	B_{K1}	B_{K2}	K_{ϕ}	K_{K1}	K_{K2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Производительность	0,12	5	4	3	0,6	0,48	0,36
2. Надёжность	0,1	5	5	3	0,5	0,5	0,3
3. Простота методики получения покрытий	0,08	5	4	5	0,4	0,32	0,4
4. Стоимость оборудования	0,06	4	4	4	0,24	0,3	0,24
5. Возможность автоматизации	0,1	4	4	5	0,4	0,4	0,5
6. Качество покрытий	0,12	5	4	3	0,6	0,48	0,36
7. Сложность получения покрытий	0,08	5	4	4	0,4	0,5	0,32
8. Безопасность	0,05	4	4	4	0,2	0,25	0,2

Продолжение таблицы 4.1.

Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,05	5	4	4	0,25	0,2	0,2
2. Уровень проникновения на рынок	0,04	3	4	5	0,12	0,16	0,2
3. Стоимость технологии	0,07	3	4	5	0,21	0,28	0,35
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	3	0,4	0,4	0,24
5. Послепродажное обслуживание	0,05	4	4	4	0,2	0,2	0,2
Итого	1	57	54	52	4,52	4,47	3,87

Таким образом, конкурентоспособность научной разработки составила 4,52, в то время как у конкурентов 4,47 и 3,87, соответственно. Результаты показывают, что данная научно-исследовательская разработка является конкурентоспособной и имеет полное преимущество по таким показателям, как производительность, качество покрытия, которые являются для нанесенного материала наиболее важными.

4.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Результаты исследования приведены в SWOT-анализ (таблица 1.2).

Таблица 4.2 – SWOT-анализ

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность технологии.</p> <p>С2. Экологичность технологии.</p> <p>С3. Более низкая стоимость производства по сравнению с другими технологиями.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки</p> <p>Сл2. Отсутствие у потенциальных потребителей квалифицированных кадров по работе с научной разработкой</p>
--	--	--

Продолжение таблицы 4.2.

<p>Возможности: В1.Использование инновационной инфраструктуры ТПУ В2. Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>1.Получение технологий исследований 2.Продвижение НТИ на рынок</p>	<p>1 Поиск дополнительного финансирования в виде грантов и др. 2. Повышение квалификации кадров у потенциальных потребителей 3. Приобретения необходимого оборудования либо использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p>
<p>Угрозы: У1. Отсутствие спроса на технологию У2. Введения дополнительных государственных требований к сертификации технологии.</p>	<p>1.Продвижение технологии с целью создания спроса 2.Сертификация и стандартизация технологии</p>	<p>1. Приобретение необходимого оборудования либо использование инновационной инфраструктуры ТПУ 2. Продвижение технологии с целью создания спроса</p>

4.3 Планирование научно-исследовательских работ

4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Комплекс предполагаемых работ включает в себя следующие задачи:

- определить структуру работ в рамках исследования;
- определить участников каждой работы;
- установить продолжительность работ;

Работа выполнялась студентом (инженер) под руководством научного руководителя (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Список производимых задач и работ и их исполнители

Основные этапы	№	Содержание работ	Должность
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследований и способа решения задач	Руководитель
	3	Подбор и изучение материалов по теме	Инженер

Продолжение таблицы 4.3.

Теоретические и экспериментальные исследования	4	Составление плана экспериментов	Руководитель Инженер
	5	Подготовка образцов для экспериментов	Инженер
	6	Проведение экспериментальных работ	Руководитель Инженер
	7	Выполнение расчётов	Инженер
Обобщение и оценка результатов	8	Анализ и обработка полученных результатов	Инженер
	9	Обсуждение и оценка эффективности результатов	Руководитель Инженер
Оформление отчета по НИР	10	Составление пояснительной записки	Инженер
	11	Подготовка к защите	Инженер

4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Основная часть стоимости разработки проекта составляется из трудовых затрат, поэтому важно определить трудоемкость работ всех участников разработки проекта.

Несмотря на то, что трудоемкость зависит от трудно учитываемых параметров, т.е. носит вероятностный характер, ее можно определить экспертным путем, в «человеко-днях».

Ожидаемое (среднее) значение трудоемкости $t_{ожі}$ определяется по формуле:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min i}$ – минимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является оптимистичной оценкой: при удачном стечении обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможное время выполнения поставленной задачи исполнителем (является пессимистичной оценкой: при неудачном стечении обстоятельств, чел.-дн).

На основании расчетов ожидаемой трудоемкости работ, необходимо определить продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p :

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{Ч_i}$$

где $Ч_i$ – количество исполнителей, одновременно выполняющих поставленную задачу, чел. По всем работам результаты расчета продолжительности в рабочих днях представлены в таблице 1.4.

4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

Диаграмма Ганта является наиболее удобным и наглядным способом представления графика проведения работ и представляет собой отрезки, размещенные на горизонтальной шкале времени. Каждый отрезок соответствует отдельной задаче или подзадаче. Начало, конец и длина отрезка на шкале времени соответствуют началу, концу и длительности задачи.

Для построения графика Ганта длительность каждой из выполняемых работ из рабочих дней переводились в календарные дни по формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{кал}$$

где T_{ki} – календарный коэффициент. Для каждого исполнителя расчеты производились индивидуально.

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Таблица 4.4. Временные показатели проектирования

Название работы	Трудоёмкость						Длит-сть в рабочих днях, T_{pi}		Длит-сть в календарных днях, T_{ki}	
	t_{min} , чел.- дн.		t_{max} , чел.- дн.		$t_{ож}$, чел.- дн.		Руковод.	Инженер	Руковод.	Инженер
	Руковод.	Инженер	Руковод.	Инженер	Руковод.	Инженер				
Составление и утверждение технического задания	2	–	4	–	2,8	–	2,8	–	4	–
Выбор направления исследований и способа решения задач	2	–	4	–	2,8	–	2,8	–	4	–
Подбор и изучение материалов по теме	–	21	–	28	–	23,8	–	23,8	–	35
Составление плана экспериментов	4	4	7	7	5,2	5,2	2,6	2,6	4	4
Подготовка образцов для экспериментов	–	3	–	5	–	3,8	–	3,8	–	7
Проведение экспериментальных работ	14	24	20	34	16,4	28	8,2	14	12	21

Продолжение таблицы 4.4.

Выполнение расчетов	–	7	–	10	–	8,2	–	8,2	–	12
Анализ и обработка полученных результатов	–	5	–	8	–	6,2	–	6,2	–	9
Обсуждение и оценка эффективности результатов	5	6	7	9	5,8	7,2	2,9	3,6	4	5
Составление пояснительной записки	–	3	–	6	–	4,2	–	4,2	–	6
Подготовка к защите	–	4	–	6	–	4,8	–	4,8	–	7

Календарный коэффициент определялся по формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}$$

где $T_{\text{кал}}$ – общее количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – общее количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – общее количество праздничных дней в году.

Расчет календарного коэффициента для пятидневной рабочей недели (рабочая неделя инженера):

$$k_{\text{кал}} = \frac{366}{366 - 104 - 14} = 1,48$$

Расчет календарной продолжительности выполнения работы, на примере задачи «Выбор направления исследований»:

$$1) \quad t_{\text{ожж}} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 4}{5} = 2,8; \quad T_{\text{пр}} = \frac{2,8}{1} = 2,8; \quad T_{\text{ки}} = 2,8 \cdot 1,49 = 4,2 \approx 4 \text{ дн.}$$

Все полученные значения в календарных днях округлялись до целого числа.

Таблица 4.5 – календарный план-график проведения НИОКР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	T_{ki} кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ									
				февр		март		апр		май			
				1	2	1	2	1	2	1	2		
1	Составление ТЗ	Руководитель	4	▨									
2	Выбор направления исследований	Руководитель	4	▨									
3	Составление литературного обзора по теме	Инженер	35	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
4	Построение модели проведения эксперимента	Руководитель, инженер,	4		▨								
5.	Подготовка образцов к эксперименту	Инженер	7		■								
6.	Проведение эксперимента (нанесение покрытий)	Руководитель, Инженер	21			▨	■						
7.	Выполнение расчетов	Инженер	12					■	■				
8.	Анализ и обработка полученных результатов	Инженер	9					■	■				
9.	Обсуждение и оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, Инженер	5							▨	■		
10.	Составление пояснительной записки	Инженер	6								■	■	
11.	Подготовка к защите ВКР	Инженер	7									■	■

▨ - научный руководитель; ■ - инженер

В результате выполнения подраздела был разработан план-график выполнения этапов работ для руководителя и инженера, позволяющий оценить и спланировать рабочее время исполнителей

4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям: материальные затраты НТИ; затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ; основная заработная плата исполнителей темы; дополнительная заработная плата исполнителей темы; отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления); затраты научные и производственные командировки; контрагентные расходы; накладные расходы.

4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме. Количество потребных материальных ценностей определяется по нормам расхода.

Также в стоимость материальных затрат включают транспортно-заготовительные расходы (3 – 5 % от цены).

Таблица 4.6 – Сырье, материалы и комплектующие изделия

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб	Цена за единицу, руб
Баллон Кислорода	O ₂ , 99,99%	1	13000	13000
Баллон Аргон	Ar, 99,99%	1	9000	9000
Всего за материалы				22000
Транспортно-заготовительные расходы (3–5%)				1760
Итого по статье				23760

4.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных работ

При выполнении исследования дополнительное оборудование для проведения исследований не было приобретено. Все использованное оборудование являлось собственностью отделения экспериментальной физики НИИ ТПУ. Необходимо рассчитать амортизационные отчисления для использованного оборудования.

Таблица 4.7 – Затраты на оборудование

№	Наименование оборудования	Кол-во, шт.	Срок полезного использования, лет	Цены единицы оборудования, тыс. руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.
1	ВЧ – генератор COMDEL CB 5000	1	7	1000	1000
2	Генератор плазмы РПГ128	1	10	2000	2000
Итого:					3000 тыс. руб.

Расчет амортизации проводится следующим образом:

Норма амортизации:

$$H_A = \frac{1}{n}$$

где n – срок полезного использования в количестве лет.

Амортизация:

$$A = \frac{H_A \cdot N}{12} \cdot t$$

где I – итоговая сумма, тыс. руб.; t – время использования, мес.

Таким образом, для источника питания Applied Electronics APEL-M5HPIMS-1k амортизация будет составлять:

$$A = \frac{100000}{7 \cdot 12 \cdot 30} \cdot 2 = 793,65 \text{ руб.}$$

Сканирующий электронный микроскоп:

$$A = \frac{2000000}{10 \cdot 12 \cdot 30} \cdot 1 = 555,55 \text{ руб.}$$

Суммарные затраты амортизированных отчислений:

$$A = 793,65 + 555,55 = 1349,2$$

4.5 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата; $Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (12-15 % от $Z_{\text{осн}}$).

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы (на стадии проектирования принимается равным 0,12 – 0,15).

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя, инженера от рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p,$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. Дн; $Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года; при отпуске в 24 раб. дней $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней	104	104
- выходные дни	14	14
- праздничные дни		
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни		
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Таблица 4.9 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Оклад	$k_{пр}$	k_d	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб.	T_r , раб. Дн.	$Z_{осн}$, руб.	$Z_{доп}$, руб.
Руководитель	37700	0,3	0,3	1,3	78416	3938,4	33	129966	16895
Инженер	23800	0,3	0,3	1,3	49504	2483,8	91	226253	29412
Итого								356219	46307

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p$$

где $Z_{тс}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от $Z_{тс}$);

k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5;

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томской области).

4.6 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Отчисления во внебюджетные фонды (таблица 4.10) определяется по формуле:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}})$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд ОМС и социальное страхование). Общая ставка взносов составляет в 2022 году – 30% (ст. 425, 426 НК РФ).

Таблица 4.10– Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.	Отчисления во внебюджетные фонды
Руководитель проекта	129966	16895	51133,2
Инженер	226253	29412	29372,4
Итого			80505,7

4.7 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 5) \cdot k_{\text{нр}}$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы. Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

$$З_{\text{накл}} = 52395,6 \text{ руб.}$$

4.8 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Рассчитанный бюджет затрат НИИ

Наименование статьи	Сумма, руб.
Материальные затраты НИИ	23760
Амортизация оборудования	1349
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	356219
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	46307
Отчисления во внебюджетные фонды	80505
Накладные расходы	52395
Бюджет затрат НИИ	560535

4.9 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

В качестве вариантов исполнения были выбраны ближайшие аналоги напыления метода магнетронного распыления ($\Phi_{p1}=560535$), ионного осаждения ($\Phi_{p2}=420000$) и ионно – плазменного осаждения ($\Phi_{p3}(=510000)$). Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}},$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}1} = \frac{\Phi_{p1}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{560535}{560535} = 1;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}2} = \frac{\Phi_{p2}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{420000}{560535} = 0,75;$$

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}3} = \frac{\Phi_{p3}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{510000}{560535} = 0,91.$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в размах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в размах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности

Оценка ресурсоэффективности проекта определялась посредством расчета интегрального критерия по формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i,$$

где: I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности;

a_i – весовой коэффициент проекта;

b_i – бальная оценка проекта, устанавливаемая опытным путем по выбранной шкале оценивания.

Расставляем бальные оценки и весовые коэффициенты в соответствии с приоритетом характеристик проекта, рассчитываем конечный интегральный показатель и сводим полученные результаты в таблицу 4.12.

Таблица 4.12 – Сравнительная оценка характеристик проекта

	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
Возможность получения покрытий сложного состава	0,25	5	3	4
Однородность покрытия	0,15	5	4	3
Адгезия покрытия	0,15	3	4	3
Скорость осаждения покрытия	0,2	4	3	5
Низкие температуры подложки	0,13	4	2	4
Управляемость процесса	0,12	4	4	4
	1	4,25	3,29	3,9

$$I_{p-ucn1} = 5 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,13 + 4 \cdot 0,12 = 4,25;$$

$$I_{p-ucn2} = 3 \cdot 0,25 + 4 \cdot 0,15 + 4 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,2 + 2 \cdot 0,13 + 4 \cdot 0,12 = 3,29;$$

$$I_{p-ucn3} = 4 \cdot 0,25 + 3 \cdot 0,15 + 3 \cdot 0,15 + 5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,13 + 4 \cdot 0,12 = 3,9.$$

Текущий проект по интегральному показателю ресурсоэффективности вариантов является выгодным и превосходит аналоги.

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{ИП 1} = \frac{I_{риск1}}{I_{фин.р 1}} = 4,25$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность

проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных (табл. 4.14). Сравнительная эффективность проекта (Θ_{cp}):

$$\Theta_{cp} = \frac{I_{исп1}}{I_{исп2}} = \frac{3,29}{4,25} = 0,77$$

Таблица 4.13 – Сводная таблица показателей оценки ресурсоэффективности

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1	0,71	0,82
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,25	3,29	3,9
3	Интегральный показатель эффективности	4,25	4,63	4,76
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,92	0,89

В результате выполнения изначально сформулированных целей раздела, можно сделать следующие выводы:

1. Результатом проведенного анализа конкурентных технических решений является выбор одного из вариантов реализации травления плёнок углерода, как наиболее предпочтительного и рационального, по сравнению с остальными;

2. Составлен бюджет проектирования, позволяющий оценить затраты на реализацию проекта, которые составляют 560535 руб;

3. По факту оценки эффективности ИР, можно сделать выводы:

3.1 Значение интегрального финансового показателя ИР составляет 1, что является показателем того, что ИР является финансово выгодной, по сравнению с аналогами;

3.2 Значение интегрального показателя ресурсоэффективности ИР составляет 4,25, по сравнению с 3,29 и 3,9;

3.3 Значение сравнительной эффективности ИР составляет 1, по сравнению с 0,92 и 0,89, и является наиболее высоким, что означает, что техническое

решение, рассматриваемое в ИР, является наиболее эффективным вариантом исполнения.

4.10 Выводы по разделу «Финансовый менеджмент, ресурсосбережение и ресурсоэффективность»

Была проведена оценка коммерческого потенциала и перспективности научного исследования. Разработка была также рассмотрена с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения в сравнении с существующими на рынке конкурентами. С помощью SWOT-анализа были определены сильные и слабые стороны проекта, а также изучены рыночные возможности и угрозы. Результатом анализа стала разработка стратегия использования внутренних ресурсов для эффективного пребывания поведения во внешней среде. Помимо этого, в данном разделе разработан поэтапный план проведения научноисследовательских работ с привязкой к исполнителю. На основе этого плана был разработан график работы, спланирован бюджет проекта.

Глава 5. Социальная ответственность

В современных условиях одним из основных направлений коренного улучшения всей профилактической работы по снижению производственного травматизма и профессиональной заболеваемости является повсеместное внедрение комплексной системы управления охраной труда, то есть объединение разрозненных мероприятий в единую систему целенаправленных действий на всех уровнях и стадиях производственного процесса.

В основе законодательства Российской Федерации об охране труда лежит конституция Российской Федерации и трудовой кодекс Российской Федерации. Обязанности по обеспечению безопасных условий и охраны труда в организации возлагаются на работодателя. Согласно Федеральному закону от 17 июля 1999 г. №181–ФЗ "Об основах охраны труда в Российской Федерации" (с изменениями от 20 мая 2002 г., 10 января 2003 г., 9 мая, 26 декабря 2005 г.).

Настоящая магистерская диссертация посвящена осаждению многослойного защитного покрытий на оболочки тепловыделяющих элементов. Данное исследование предполагает работу с высоким напряжением и различными газами. Объектом исследования являются многослойные плёнки, а предметом исследования служат различные соотношения параметров напыления.

Научно-технической базой для проведения исследований стала лаборатория научно-образовательного центра Б.П. Вейнберга.

5.1 Производственная безопасность

5.1.1 Отклонение показателей микроклимата в помещении

Микроклимат – комплекс физических факторов внутренней среды помещений, оказывающий влияние на тепловой обмен организма и здоровье человека. К микроклиматическим показателям относятся температура,

влажность и скорость движения воздуха, температура поверхностей ограждающих конструкций, предметов, оборудования, а также некоторые их производные.

В таблице 5.1 представлены оптимальные и допустимые значения температуры, влажности и скорости движения воздуха согласно ГОСТ 12.1.005-88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

Таблица 5.1 – Оптимальные и допустимые нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений

Период года	Категория работ, Вт	Параметр микроклимата	Допустимая величина
Холодный	I _б (140-174)	Температура воздуха в помещении	15-28 °С
		Относительная влажность	20 – 80%
		Скорость движения воздуха	< 0,5 м/с
Теплый	I _б (140-174)	Температура воздуха в помещении	21-28 °С
		Относительная влажность	20 – 80%
		Скорость движения воздуха	0,1-0,5 м/с

При работе установки включены охлаждающие системы и одновременно с этим процессом происходит, нагрев вакуумной камеры, что приводит к изменению микроклимата в помещении.

Выполняемые работы относятся к I_б категории работ. К данной категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121–150 ккал/ч (140–174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Температура наружных поверхностей технологического оборудования, ограждающих устройств, с которыми соприкасается в процессе труда человек, не превышает 45 °С. Для создания оптимальных метеорологических условий применяется кондиционер, который поддерживает оптимальные параметры

микроклимата автоматически, независимо от меняющихся условий. В холодное время года для поддержания в помещении оптимальной температуры воздуха применяется отопление.

5.1.2 Превышение уровней шума

Напыления многослойных покрытий осуществлялось на вакуумной установке, одними из основных частей которой являются форвакуумный и турбомолекулярный насосы, создающие производственный шум. Воздействие шума в первую очередь влияет на органы слуха, нервную и сердечнососудистую системы. В соответствии с ГОСТ 12.1.003-83 допустимый уровень шума при сосредоточенной умственной работе составляет дБА. Зоны с уровнем звука или эквивалентным уровнем звука выше 82 дБА обозначены знаками безопасности по ГОСТ 12.4.026. Рекомендуется использовать следующие средства коллективной защиты: акустические экраны, выгородки, объемные поглотители звука, виброизолирующие опоры; средства индивидуальной защиты: специальные наушники, вкладыши в ушную раковину, противошумные каски.

В качестве материалов для шумозащитных экранов применяют минеральную вату, композитные материалы, пластмассы, поликарбонаты, древесина, металлы, кирпичную кладку, бетон.

5.1.3 Повышенный уровень электромагнитных излучений

Источником электромагнитных излучений в нашем случае являются дисплеи ПЭВМ. Монитор компьютера включает в себя излучения рентгеновской, ультрафиолетовой и инфракрасной области, а также широкий диапазон электромагнитных волн других частот. Согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 напряженность электромагнитного поля по электрической составляющей на расстоянии 50 см вокруг ВДТ не должна превышать 25 В/м в диапазоне от 5 Гц до 2 кГц, 2,5 В/м в диапазоне от 2 до 400кГц. Плотность

магнитного потока не должна превышать в диапазоне от 5 Гц до 2 кГц 250 нТл, и 25нТл в диапазоне от 2 до 400 кГц. Поверхностный электростатический потенциал не должен превышать 500 В. В ходе работы использовалась ПЭВМ типа Acer VN7-791 со следующими характеристиками: напряженность электромагнитного поля 2,5 В/м; поверхностный потенциал составляет 450 В (основы противопожарной защиты предприятий ГОСТ 12.1.004 и ГОСТ 12.1.010 – 76.).

При длительном постоянном воздействии электромагнитного поля (ЭМП) радиочастотного диапазона при работе на ПЭВМ у человеческого организма сердечно-сосудистые, респираторные и нервные расстройства, головные боли, усталость, ухудшение состояния здоровья, гипотония, изменения сердечной мышцы проводимости. Тепловой эффект ЭМП характеризуется увеличением температуры тела, локальным селективным нагревом тканей, органов, клеток за счет перехода ЭМП на теплую энергию.

Предельно допустимые уровни облучения (по *ОСТ 54 30013-83*):

а) до 10 мкВт/см², время работы (8 часов);

б) от 10 до 100 мкВт/см², время работы не более 2 часов;

в) от 100 до 1000 мкВт/см², время работы не более 20 мин. при условии пользования защитными очками;

г) для населения в целом ППМ не должен превышать 1 мкВт/см².

Защита человека от опасного воздействия электромагнитного излучения осуществляется следующими способами:

СКЗ

1. защита временем;

2. защита расстоянием;

3. снижение интенсивности излучения непосредственно в самом источнике излучения;

4. экранирование источника;

5. защита рабочего места от излучения;

СИЗ

1. Очки и специальная одежда, выполненная из металлизированной ткани (кольчуга). При этом следует отметить, что использование СИЗ возможно при кратковременных работах и является мерой аварийного характера.

2. Ежедневная защита обслуживающего персонала должна обеспечиваться другими средствами.

3. Вместо обычных стекол используют стекла, покрытые тонким слоем золота или диоксида олова (SnO_2).

5.1.4 Освещенность

Согласно СП 52.13330.2016, в лаборатории, где происходит периодическое наблюдение за ходом производственного процесса при постоянном нахождении людей в помещении освещенность при системе общего освещения не должна быть ниже 300 лк.

Правильно спроектированное и выполненное освещение обеспечивает высокий уровень работоспособности, оказывает положительное психологическое действие на человека и способствует повышению производительности труда.

На рабочей поверхности должны отсутствовать резкие тени, которые создают неравномерное распределение поверхностей с различной яркостью в поле зрения, искажает размеры и формы объектов различия, в результате повышается утомляемость и снижается производительность труда.

Для защиты от слепящей яркости видимого излучения (факел плазмы в камере с катализатором) применяют защитные очки, щитки, шлемы. Очки не должны ограничивать поле зрения, должны быть легкими, не раздражать кожу, хорошо прилегать к лицу и не покрываться влагой.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения

$A = 7$ м, ширина $B = 6$ м, высота = 3,5 м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 1,0$ м.

Согласно СП 52.13330.2016 необходимо создать освещенность не ниже 300 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения:

$$S = A \cdot B$$

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_c = 50\%$, свежепобеленного потолка $\rho_{\text{п}} = 70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_z = 1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z = 1,1$.

Выбираем лампу дневного света **ЛД-30**, световой поток которой равен $\Phi_{\text{ЛД}} = 1650$ лм. К ней выберем светильники с люминесцентными лампами типа **ОДОР-2-40**. Этот светильник имеет две лампы мощностью 30 Вт каждая, длина светильника равна 1227 мм, ширина - 265 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda = 1,1$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,3$ м.

Высота светильника над рабочей поверхностью определяется по формуле:

$$h = h_n - h_p$$

где h_n – высота светильника над полом, высота подвеса, h_p – высота рабочей поверхности над полом. Высота светильника над полом, высота подвеса:

$$h_n = H - h_c = 3500 - 300 = 3200$$

Высота рабочей поверхности над полом: $h_{\text{рп}} = 800$.

Расчетная высота, высота светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{\text{рп}} = 3200 - 800 = 2400 = 2,4 \text{ м}$$

Расстояние между соседними светильниками или рядами определяется по формуле:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2,4 = 2,64$$

Число рядов светильников в помещении:

$$Nb = \frac{B}{L} = \frac{6}{2,64} = 2,27$$

Число светильников в ряду:

$$Na = \frac{A}{L} = \frac{7}{2,64} = 2,65$$

Общее число светильников:

$$N = Na \cdot Nb = 2,27 \cdot 2,65 = 6$$

Расстояние от крайних светильников или рядов до стены определяется по формуле:

$$l = \frac{L}{3} = \frac{2,64}{3} = 0,88$$

Размещаем светильники в три ряда. На рисунке изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

Однако необходимо провести дополнительные расчеты:

$$\begin{aligned} 7000 &= L_2 + \frac{2}{3}L_3 + 3 \cdot 265 \\ L_2 &= \frac{(7000 - 795) \cdot 3}{8} = 2326 \\ I &= \frac{L_2}{3} = \frac{2326}{3} = 775 \end{aligned}$$

Аналогичные расчеты проводим для длины комнаты:

$$\begin{aligned} 6000 &= L_1 + \frac{2}{3}L_1 + 2 \cdot 1227 \\ L &= \frac{(6000 - 2454) \cdot 3}{5} = 2127 \\ I &= \frac{L_1}{3} = \frac{2127}{3} = 709 \end{aligned}$$

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{A \cdot B}{h \cdot (A + B)} = \frac{7 \cdot 6}{2,4 \cdot (6 + 7)} = 1,35$$

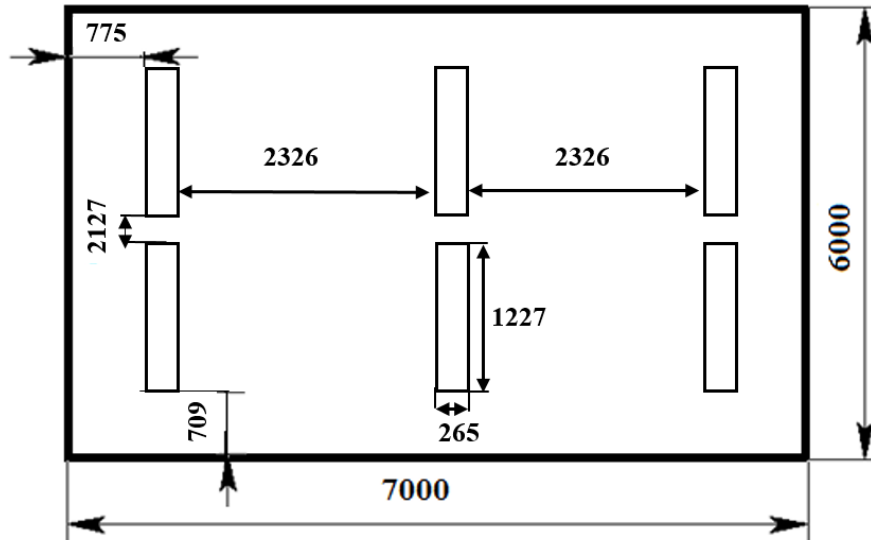


Рисунок 5.1 – Схема размещения светильников в помещении

Для коэффициентов отражения берутся приблизительные значения: стены = 50% и потолка = 30%. Значения коэффициента использования светового потока светильников с люминесцентными лампами примем равным 53 %.

Потребный световой поток одной люминесцентной лампы светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\text{п}} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{150 \cdot 6 \cdot 7 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{6 \cdot 0,53} = 3168,86 \text{ лм}$$

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% \leq 20\%$$

$$\frac{\Phi_{\text{лд}} - \Phi_{\text{п}}}{\Phi_{\text{лд}}} \cdot 100\% = \frac{3200 - 3168,86}{3200} \cdot 100\% = 0,97\%$$

Таким образом: $-10\% \leq 0,97\% \leq 20\%$, необходимый световой поток светильника не выходит за пределы требуемого диапазона.

Теперь рассчитаем мощность осветительной установки:

$$P = 6 \cdot 30 \cdot 2 = 360 \text{ Вт}$$

5.1.5 Пожарная опасность

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1-В4, Г и Д.

Согласно НПБ 105-03 лаборатория относится к категории В –горючие и трудно горючие жидкости, твердые горючие и трудно горючие вещества и материалы, вещества и материалы, способные при взаимодействии с водой, кислородом воздуха или друг с другом только гореть, при условии, что помещения, в которых находится, не относятся к категории наиболее опасных А или Б. Также в данном помещении расположены баллоны с инертными газами (азот, аргон), которые не относятся к категории А, Б или В. Наличие деревянных столов, стульев с горючим материалом относят помещение к категории В.

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНиП 2.01.02-85 (выполнено из кирпича, которое относится к трудносгораемым материалам).

Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

Причины возникновения пожара неэлектрического характера:

а) халатное неосторожное обращение с огнем (курение, оставленные без присмотра нагревательные приборы, использование открытого огня);

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под

напряжением до 1000В. Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

Для предупреждения пожара и взрыва необходимо предусмотреть:

1. специальные изолированные помещения для хранения и разлива легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), оборудованные приточно-вытяжной вентиляцией во взрывобезопасном исполнении - соответствии с ГОСТ 12.4.021-75 и СНиП 2.04.05-86;
2. специальные помещения (для хранения в таре пылеобразной канифоли), изолированные от нагревательных приборов и нагретых частей оборудования;
3. первичные средства пожаротушения на производственных участках (передвижные углекислые огнетушители ГОСТ 9230-77, пенные огнетушители ТУ 22-4720-80, ящики с песком, войлок, кошма или асбестовое полотно);
4. автоматические сигнализаторы (типа СВК-3 М 1) для сигнализации о присутствии в воздухе помещений предвзрывных концентраций горючих паров растворителей и их смесей.

Лаборатория полностью соответствует требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана эвакуации, изображенного на рисунке 1, порошковых огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу.

Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, находящихся под высоким давлением описаны. В целях безопасности, выполнены общие правила эксплуатации баллонов:

1. Баллоны установлены вертикально и надежно закреплены в таком положении металлическим хомутом, а также защищены от падения на них сверху каких-либо предметов.

2. Баллоны с газом, устанавливаемые в помещении, находятся от радиаторов отопления и других отопительных приборов на расстоянии не менее 1 метра и от печей и других источников тепла с открытым огнем не менее 5 метров. При невозможности выдержать необходимое расстояние, необходимо применять защитные экраны, предохраняющие баллоны от местного разогрева, располагая баллон не ближе 0.1 м от экрана. Установленные баллоны также необходимо предохранять от действия солнечных лучей.

3. Выпуск газов из баллона производится через редуктор, предназначенный исключительно для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет.



Рисунок 5.2 – План эвакуации

Лаборатория полностью соответствует требованиям пожарной безопасности, а именно, наличие охранно-пожарной сигнализации, плана

эвакуации, изображенного на рисунке 1, порошковых огнетушителей с поверенным клеймом, табличек с указанием направления к запасному (эвакуационному) выходу.

5.2 Электробезопасность

В производственном помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены.

Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений (кожухов, крышек, сеток и т.д.), расположения токоведущих частей на недоступной высоте.

Каждому работнику необходимо знать основы медицинской помощи при поражении электрическим током. В любом рабочем помещении необходимо иметь медицинскую аптечку для оказания первой медицинской помощи.

Поражение электрическим током чаще всего происходит при небрежном обращении с приборами, при неисправности электроустановок.

Для освобождения, пострадавшего от токоведущих частей необходимо использовать непроводящие материалы. После освобождения пострадавшего из-под напряжения необходимо вызвать бригаду скорой медицинской помощи и оказать пострадавшему доврачебную медицинскую помощь:

- обеспечить доступ свежего воздуха (снять с пострадавшего стесняющую одежду, расстегнуть ворот);
- очистить дыхательные пути;
- при отсутствии дыхания приступить к искусственной вентиляции легких (искусственное дыхание);
- в случае необходимости приступить к непрямому массажу сердца. Любой электроприбор должен быть немедленно обесточен в случае:
- возникновения угрозы жизни или здоровью человека;

- появления запаха, характерного для горячей изоляции или пластмассы; - появления дыма или огня;

- появления искрения;

- обнаружения видимого повреждения силовых кабелей или коммутационных устройств.

Для защиты от поражения электрическим током используют средства индивидуальной защиты (диэлектрические перчатки, изолирующие инструменты, калоши, коврики) и средства коллективной защиты (заземление источников электрического тока, использование щитов, барьеров, специальных знаков и плакатов).

Неисправность проводки установки может стать причиной поражения электрическим током. Прохождение тока может вызывать у человека раздражение и повреждение различных органов. Пороговый не отпускающий ток составляет 50 Гц (6–16мА). Защита от воздействия электрического тока осуществляется путем проведения организационных, инженерно-технических и лечебно-профилактических мероприятий.

Электробезопасность должна обеспечиваться конструкцией электроустановок, техническими способами и средствами защиты. Электроустановки и их части выполнены таким образом, чтобы работающие не подвергались опасным и вредным воздействиям электрического тока и электромагнитных полей, и соответствовать требованиям электробезопасности.

Помещения разделяются на три класса опасности.

1. Помещение без повышенной опасности (сухое, хорошо отапливаемое, помещение с токонепроводящими полами, с температурой 18—20°, с влажностью 40—50%, U 1000 В).

2. Помещение с повышенной опасностью (где имеется один из следующих признаков: повышенная температура, влажность 70—80%, токопроводящие полы, металлическая пыль, наличие заземления, большого количества оборудования, U <1000 В).

3. Помещения особо опасные, в которых имеется наличие двух признаков

из второй группы или имеются в помещении едкие или ядовитые взрывоопасные вещества, а также $U > 1000$ В.

Используемое помещение относится к классу с повышенной опасностью, так как в данном помещении возможно одновременное прикосновения человека к имеющей соединение с землей металлоконструкцией здания с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования, с другой стороны.

Для предотвращения поражения электрическим током следует проводить следующие мероприятия:

1. Содержать оборудование в работоспособном состоянии и эксплуатировать его в соответствии с нормативно-техническими документами;
2. Своевременно проводить техническое обслуживание;
3. Соблюдать технику безопасности при работе с оборудованием;
4. Проводить инструктаж для работников. В качестве мероприятий по обеспечению безопасности работы с электрооборудованием могут быть использованы:

1. Изоляция токоведущих частей;
2. Малое напряжение в электрических цепях;
3. Защитное заземление, зануление, защитное отключение;
4. Применение разделяющих трансформаторов;
5. Использование оболочек и блокировок для предотвращения возможности случайного прикосновения к токоведущим частям и ошибочных действий или операций;
6. Защитные средства и предохранительные приспособления.

Индивидуальные защитные средства подразделяются на основные и дополнительные. К основным защитным изолирующим средствам в установке до 1000 В относятся изолирующие штанги, клещи изолирующие и электроизмерительные указатели напряжения, диэлектрические перчатки, слесарно-монтажный инструмент с изолирующими рукоятками. К дополнительным изолирующим защитным средствам относятся средства, которые дополняют основные средства защиты, а также могут служить для

защиты от напряжения прикосновения и шагового напряжения. Дополнительными защитными средствами в установках до 1000 В служат диэлектрические галоши, диэлектрические коврики, изолирующие подставки.

Безопасным для организма человека можно считать переменный ток силой не выше **0,1 А**. Безопасными номиналами являются: $R_{\text{зазем}} < 4 \text{ Ом}$. Безопасным напряжением для человека считается напряжение **42 В** в нормальных условиях и **12 В** в условиях повышенной опасности (сырость, высокая температура, металлические полы и др.) в соответствии с ГОСТ 12.1.038-82* ССБТ .

5.3 Экологическая безопасность

В компьютерах огромное количество компонентов, которые содержат токсичные вещества и представляют угрозу, как для человека, так и для окружающей среды.

К таким веществам относятся:

- свинец (накапливается в организме, поражая почки, нервную систему);
- ртуть (поражает мозг и нервную систему);
- никель и цинк (могут вызывать дерматит);
- щелочи (прожигают слизистые оболочки и кожу);

Поэтому компьютер требует специальных комплексных методов утилизации. В этот комплекс мероприятий входят:

- отделение металлических частей от неметаллических;
- металлические части переплавляются для последующего производства;
- неметаллические части компьютера подвергаются специально переработке;

Исходя из сказанного выше перед планированием покупки компьютера необходимо:

- Побеспокойтесь заранее о том, каким образом будет утилизирована имеющаяся техника, перед покупкой новой.

- Узнать насколько новая техника соответствует современным эко-стандартам и примут ее на утилизацию после окончания срока службы.

Утилизировать оргтехнику, а не просто выбрасывать на «свалку» необходимо по следующим причинам:

Во-первых, в любой компьютерной и организационной технике содержится некоторое количество драгоценных металлов. Российским законодательством предусмотрен пункт, согласно которому все организации обязаны вести учет и движение драгоценных металлов, в том числе тех, которые входят в состав основных средств. За несоблюдение правил учета, организация может быть оштрафована на сумму от 20000 до 30000 руб. (согласно ст. 19.14. КоАП РФ);

Во-вторых, предприятие также может быть оштрафовано за несанкционированный вывоз техники или оборудования на «свалку»;

Стадия утилизации, утилизируя технику мы заботимся об экологии: количество не перерабатываемых отходов минимизируется, а такие отходы, как пластик, пластмассы, лом черных и цветных металлов, используются во вторичном производстве. Электронные платы, в которых содержатся драгметаллы, после переработки отправляются на аффинажный завод, после чего чистые металлы сдаются в Госфонд, а не оседают на свалках.

Таким образом утилизацию компьютера можно провести следующим образом:

- отделить металлические детали от неметаллов;
- разделить углеродистые металлы от цветмета;
- пластмассовые изделия (крупногабаритные) измельчить для уменьшения объема;

- кофир-порошок упаковать в отдельную упаковку, точно также, как и все проклассифицированные и измельченные компоненты оргтехники, и после накопления на складе транспортных количеств отправить предприятиям и фирмам, специализирующимся по переработке отдельных видов материалов.

Люминесцентные лампы утилизируют следующим образом. Не работающие лампы немедленно после удаления из светильника должны быть упакованы в картонную коробку, бумагу или тонкий мягкий картон, предохраняющий лампы от взаимного соприкосновения и случайного механического повреждения. После накопления ламп объемом в 1 транспортную единицу их сдают на переработку на соответствующее предприятие. Недопустимо выбрасывать отработанные энергосберегающие лампы вместе с обычным мусором, превращая его в ртутьсодержащие отходы, которые загрязняют ртутными парами

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

При подготовке к зиме следует предусмотреть:

- а) газобаллонные калориферы (запасные обогреватели),
- б) дизель- или бензоэлектрогенераторы;
- в) запасы питьевой и технической воды на складе (не менее 30 л на 1 человека);
- г) теплый транспорт для доставки работников на работу и с работы домой в случае отказа муниципального транспорта.

Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на производстве не прекратилась.

К техногенной ЧС относится несанкционированное проникновение посторонних на рабочее место.

Для недопущения несанкционированного проникновения на рабочее место на предприятии следует применять систему контроля и управления доступом, каждый сотрудник должен иметь ключ – карту для прохода через пропускной пункт. На лицевой стороне такой карты размещается фотография и ФИО сотрудника, на задней стороне ключ – карты должен быть указан номер пропуска.

Пропускные пункты следует располагать на входе и внутри предприятия. Контроль на них следует осуществлять, помимо прочего, визуально на соответствие фотографии. Для попадания в искомое помещение нужно преодолеть не менее 2-х пропускных пунктов, что практически исключает несанкционированный доступ.

Для предупреждения вероятности осуществления диверсии предприятие должно быть оборудовано системой видеонаблюдения, круглосуточной охраной, пропускной системой, надежной системой связи. Кроме того, требуется исключить распространение информации о системе охраны объекта, расположении помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве.

Перечень нормативных документов

1. ГОСТ 54 30013-83 Электромагнитные излучения СВЧ. Предельно допустимые уровни облучения. Требования безопасности
2. ГОСТ 12.4.154-85 "ССБТ. Устройства экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты"
3. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны
4. СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 "Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (ЭМИ РЧ)".
5. СанПиН 2.2.4.548-96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
6. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.
7. ГОСТ 12.4.123-83. Средства коллективной защиты от инфракрасных излучений. Общие технические требования.
8. ГОСТ Р 12.1.019-2009. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
9. ГОСТ 12.1.030-81. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление.

10. ГОСТ 12.1.004-91. Пожарная безопасность. Общие требования.
11. СанПиН 2.1.6.1032-01. Гигиенические требования к качеству атмосферного воздуха
12. ГОСТ 30775-2001 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Классификация, идентификация и кодирование отходов.
13. СНиП 21-01-97. Противопожарные нормы.
14. ГОСТ 12.4.154. Система стандартов безопасности труда. Устройства, экранирующие для защиты от электрических полей промышленной частоты. Общие технические требования, основные параметры и размеры

Заключение

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы.

1. Определены оптимальные режимы осаждения покрытий методом магнетронного распыления, при которых происходило формирование ZrO_2 покрытий при средней скорости осаждения $\sim 0,1$ нм/с на планетарно вращающуюся подложку.

2. Проведены *in situ* дифракционные исследования структурно-фазовых превращений в системе «Cr/ ZrO_2 /Cr и Zr сплав» при температурах до 1250 °C и последующей изотермической выдержкой в течение 20 мин. При данных условиях испытаний не наблюдалось образование фазы Cr_2Zr , тогда как данная фаза регистрируется для сплава с однослойным хромовым покрытием уже в первые минуты аналогичных испытаний.

3. Выполнен анализ трещиностойкости покрытий и их стойкости к тепловому удару. Получено, что до 20 циклов термоциклирования все многослойные покрытие ZrO_2 /Cr имеют одинаковый привес, при 50 циклах наибольшей стойкостью к термоудару обладает покрытие ZrO_2 /Cr-1500.

4. Результаты высокотемпературных (1200 - 1400 °C) испытаний в потоке водяного пара показали, что применение многослойных ZrO_2 /Cr покрытий увеличивают стойкость циркониевого сплава Э110 к окислению по сравнению с однослойным хромовым покрытием. Однако, при температуре выше 1250 °C – многослойное покрытие перестает выполнять свои защитные функции, происходит оплавление поверхности оболочки ТВЭЛа и последующее ускоренное окисление.

Список публикации студента

1. Sidelev D.V., Syrtanov M.S., Ruchkin S.E., Pirozhkov A.V., Kashkarov E.B. Protection of Zr Alloy under High-Temperature Air Oxidation: A Multilayer Coating Approach // Coatings. - 2021, Vol. 11, 227. <https://doi.org/10.3390/coatings11020227>.
2. Sidelev D.V., Ruchkin S.E., Syrtanov M.S., Kashkarov E.B., Shelepov I.A., Malgin A.G., Polunin K.K., Stoykov K.V., Mokrushin A.A. **Protective Cr coatings with CrN/Cr multilayers for zirconium fuel claddings** // Surface and Coatings Technology. - 2022. Volume 433, 128131. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128131>.
3. Sidelev D.V., Ruchkin S.E., Kashkarov E.B. **High-Temperature Oxidation of Cr-Coated Resistance Upset Welds Made from E110 Alloy** // Coatings. - 2021, Vol. 11, 577. <https://doi.org/10.3390/coatings11050577>.
4. Sidelev D.V., Ruchkin S.E., Yuriev Y.N., Lomygin A.D., Syrtanov M.S., Stolbovskaya G.N., Ukhanov, S. Stripping of carbon coatings in radio-frequency inductively coupled plasma of H₂/Ar // Surface and Coatings Technology. - 2021. – Vol. 427, 127837. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127837>.
5. Сиделёв Д.В., Ручкин С.Е., Юрьев Ю.Н., Уханов С.И. **Травление углеродных покрытий в плазме водорода** // Водород. Технологии. Будущее сборник тезисов докладов Всероссийской научно-практической конференции, г. Томск, 2020 г. 56 с.
6. Пирожков А.В., Ручкин С.Е. Пушилина Н.С., **Структурно-фазовые изменения в многослойных покрытиях на основе хрома при высокотемпературном окислении на воздухе** // Перспективы развития фундаментальных наук сборник научных трудов XVIII. Томск, 2021 г. 280-282 с.
7. Ручкин С.Е., Пирожков А.В. **Защитное многослойное покрытие CrN/Cr для циркониевых сплавов** // Перспективы развития фундаментальных наук сборник научных трудов XVIII. Томск, 2021 г 295-297 с.

8. Пирожков А.В., Ручкин С.Е. **Коррозионный привес и фазовый состав многослойных CrN/Cr покрытий на сплаве Э110 при высокотемпературном окислении на воздухе** // Современные проблемы машиностроения сборник трудов XIV. Томск, 2021 г. 174 с.

9. Ручкин С.Е., Пирожков А.В. **Высокотемпературное окисление контактных стыковых соединений из сплава Э110 с хромовыми покрытиями** // Современные проблемы машиностроения сборник трудов XIV. Томск, 2021 г. 181-182 с.

10. Ручкин С.Е., Пирожков А.В. **Защитные многослойные ZrO₂/Cr покрытия для циркониевого сплава Э110** // Современные проблемы машиностроения сборник трудов XIV. Томск, 2021 г. 183-184 с.

11. Рунц А.А., Ручкин С.Е., Жидик Ю.С. **Исследование влияния режимов осаждения пленок алмазоподобного углерода на их физико-механические характеристики** // Прикладная физика. - 2021. 58-62 с.

12. Сиделёв Д.В., Ручкин С.Е. **Травление углеродных покрытий в аргон-водородной плазме высокочастотного разряда** // Современные проблемы машиностроения сборник трудов XIII. Томск, 2020 г. 183-184 с.

13. Сиделёв Д.В., Ручкин С.Е., Кашкаров Е.Б., Кудияров В.Н., Сыртанов М.С., Мурашкина Т.Л. **Защитное многослойное покрытие для циркониевого сплава Э110** // X школа-конференция молодых атомщиков Сибири. Томск, 2020 г. 96 с.

14. Сиделёв Д.В., Ручкин С.Е., Кашкаров Е.Б., Кудияров В.Н., Сыртанов М.С. Сабуров Н.С., Шелепов И.А. **Хромовые покрытия для защиты циркониевых оболочек твэлов от окисления** // X школа-конференция молодых атомщиков Сибири, г. Томск, 2020 г. 41 с.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Hu X. et al. High-temperature oxidation of thick Cr coating prepared by arc deposition for accident tolerant fuel claddings // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019.
2. Sevecek M. et al. Development of Cr cold spray-coated fuel cladding with enhanced accident tolerance // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2018. – Т. 50. – №. 2. – С. 229-236.
3. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкоплёночной технологии. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.
4. Технология тонких плёнок (справочник). Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга, Нью-Йорк, 1970. Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т.1. – М.: «Сов. Радио», – 1977. – 644 с.
5. Feng Y.C., Laughlin D.E., Lambeth D.N. Formation of crystallographic texture in rf sputter-deposited Cr thin films // *J. Appl. Phys.* – 1994. – v. 76. – p. 7311–7316.
6. Sidelev D.V., Bestetti M., Bleykher G.A., Krivobokov V.P., Grudin V.A., Franz S. Vincenzo A., Shanenkova Y.L. Deposition of Cr films by hot target magnetron sputtering on biased substrates // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – v. 350. – p. 560–568.
7. Данилин Б.С., Сырчин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: Радио и связь, 1982. 72 с.
8. Духопельников Д.В. Магнетронные распылительные системы. Устройство, принцип работы, применение // Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана – Москва, 2009. – С. 4-49.
9. Минайчев В.Е. Нанесение тонких плёнок в вакууме. – М: Высшая школа, 1989. – 110 с.
10. Wang, F., Zhang F., Zheng L., Zhang H. Structure and corrosion properties of Cr coating deposited on aerospace bearing steel // *Applied Surface Science*. – 2017. – v. 423. – p. 695–703.

11. Kataria S., Goyal S., Dash S., Tyagi A.K. Nanomechanical characterization of thermally evaporated Cr thin films – FE analysis of the substrate effect // *Thin Solid Films*. – 2010. – v. 519. – p. 312–318.

12. Daub K., Persaud S.Y., Rebak R.B. et al. Investigating Potential Accident Tolerant Fuel Cladding Materials and Coatings. In: *Proceedings of the 18th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems – Water Reactors*. 13-17 August 2017, Portland. Vol. 2. Springer International Publishing, 2018. P. 215–234.

13. Bischoff J., Delafoy C., Vauglin C. et al. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding. In: *Nuclear Engineering and Technology*, 2018, vol. 50, pp. 223–228.

14. Lahoda E.J., Junker W.R., Congedo T.V., Lareau J.P. Method of applying a burnable poison onto the exterior of nuclear fuel rod cladding. In: US Patent 7815964 B2; № 2008/0237032 A1; fi l. 29.03.2007; publ. 19.10.2010. P. 7.

15. Mazzoccoli J.P., Xu P., Ray S. et al. Deposition of a protective coating including metal-containing and chromium-containing layers on zirconium alloy for nuclear power applications. In: US Patent 9721676 B2. № 2015/0348652 A1; fi l. 27.05.2014; publ. 03.12.2015. P. 11.

16. Martynov P.N., Askhadullin R.Sh., Ivanov K.D. [Method contour passivation of steel surfaces of a nuclear reactor]. In: pat. 2542329 S1 Ros. Federatsiya: MPK G21C 1/03. № 2013143712/07; fi l. 30.09.2013; publ. 20.02.2015, Bulletin no. 5. 9 p.

17. Kim H.-G., Kim I.-H., Jung Y.-I. et al. Chromium-aluminum binary alloy having excellent corrosion resistance and method of manufacturing thereof. In: KR Patent 101691916 B1. № 20140141522A; fi l. 20.10.2014; publ. 27.12.2016. P. 15.

18. Ivanova S.V., Glagovskii E.M., Khazov I.A. et al. [Modification of the surface of zirconium components of fuel assemblies of thermal-neutron reactors in order to increase their operational properties]. In: *Fizika i khimiya obrabotki materialov* [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2009, no. 3, pp. 5–17.

19. Nieuwenhove R. van, Andersson V., Balak J., Oberlander B. In-Pile Testing of CrN, TiAlN, and AlCrN Coatings on Zircaloy Cladding in the Halden Reactor. In: 18th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry. Hilton Head, USA, 2016. West Conshohocken, PA: ASTM International Publ., 2018. pp. 965–982.
20. Wu A., Ribis J., Brachet J.-C. et al. HRTEM and chemical study of an ion-irradiated chromium/Zircaloy-4 interface. In: Journal of Nuclear Materials, 2018, vol. 504, pp. 289–299.
21. Borisov V.M., Trofimov V.N., Sapozhkov A.Yu., Kuz'menko V.A., Mikhaylov V.B., Cherkovets V.Ye., Yakushkin A.A., Yakushin V.L., Dzhumaev P.S. Capabilities to Improve Corrosion Resistance of Fuel Claddings by Using Powerful Laser and Plasma Sources. In: Physics of Atomic Nucl, 2016, vol. 79, no. 14, pp. 1–7.
22. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Введение в физику и технику магнетронного распыления. – К.: Аверс, 2008.–277 с.
23. Pint B.A., Terrani K.A., Brady M.P., Cheng T., Keiser J.R. High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam-hydrogen environments // Journal of nuclear materials. – 2013. – V. 440, No. 1-3. – P. 420-427.
24. Brachet J.C., Le Saux M., Le Flem M., Urvoy S., Rouesne E., et al. On-going studies at CEA on chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWRs fuel // Proceedings of TopFuel 2015. – 2015. – P. 13-19.
25. Sidelev D.V., Syrtanov M.S., Ruchkin S.E., Pirozhkov A.V., Kashkarov E.B. Protection of Zr alloy under high-temperature air oxidation: a multilayer coating approach. Coatings, 11 (2) (2021), pp. 1-14.
26. Krejci J., Sevecek M., Kabatová J., Manoch F., Koci J., Cvrcek L., Malek J., Krum S., Sutta P., Bublikova P., Experimental behavior of chromium-based coatings. Proceedings of the TopFuel. – Prague, Czech Republic. (2018), pp. 1-13.
27. Bischoff J., Delafoy C., Vauglin C. et al. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding. In: Nuclear Engineering and Technology, 2018, vol. 50, pp. 223–228.

28. Ivanova S.V., Glagovskii E.M., Khazov I.A. et al. [Modification of the surface of zirconium components of fuel assemblies of thermal-neutron reactors in order to increase their operational properties]. In: Fizika i khimiya obrabotki materialov [Physics and Chemistry of Materials Treatment], 2009, no. 3, pp. 5–17.

29. Brachet J.-C., Billard A., Schuster F. et al. Nuclear fuel cladding, manufacturing processes and use against oxidation. In: FR patent 3025929 A1. № 1458933; fi l. 17.09.2014; publ. 21.10.2016. P. 43

30. Daniel R., Meindlhumer, M. Zalesak J., Sartory B., Zeilinger A., Mitterer C., Keckes J. Fracture toughness enhancement of brittle nanostructured materials by spatial heterogeneity: a micromechanical proof for CrN/Cr and TiN/SiO_x multilayers. Mater. Des. 104 (2016), pp. 227-234.

31. Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Rombaeva M., Syrtanov M.S., Bleykher G.A. Chromium coatings deposited by cooled and hot target magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 389. – Article number 125618.

32. Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N., Bryk V.V., Vasilenko R.L., et al. Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – V. 465. – P. 400-406.

33. Sidelev D.V., Bestetti M., Bleykher G.A., Krivobokov V.P., Grudin V.A., Franz S., Vincenzo A., Shanenkova Y.L. Deposition of Cr films by hot target magnetron sputtering on biased substrates. Surf. Coat. Technol., 350 (2018), pp. 560-568.

34. Zhong W., Mouche P.A., Heuser B.J. Response of Cr and Cr-Al coatings on Zircaloy-2 to high temperature steam. J. Nucl. Mater., 498 (2018), pp. 137-148

35. Brachet J.C., Idarraga-Trujillo I., Le Flem M., Le Saux M., Vandenberghe V., et al. Early studies on Cr-Coated Zircaloy-4 as enhanced accident tolerant nuclear fuel claddings for light water reactors // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 517. – P. 268-285.

36. Idarraga-Trujillo, I., Le Flem, M., Brachet, J. C., Le Saux, M., Hamon, D., et al. Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRs with increased

margins in LOCA and beyond LOCA conditions // Proceeding of LWR Fuel Performance Meeting, Top Fuel, Charlotte, USA, September 15-19, 2013. – 2013. – P. 860-867.

37. Brachet J.C., Rouesne E., Ribis J., Guilbert T., Urvoy S, et al. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process // Corrosion Science. – 2020. – V. 167. – Article number: 108537.

38. Wang X., Guan H., Liao Y., Zhu M. Enhancement of high temperature steam oxidation resistance of Zr–1Nb alloy with ZrO₂/Cr bilayer coating. Corrosion Science. – Vol. 187. – 2021. – 109494.

39. Wang X., Liao Y., Xu C., Guan H. Steam oxidation behavior of ZrO₂/Cr-coated pure zirconium prepared by plasma electrolytic oxidation followed by filtered cathodic vacuum arc deposition. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 883. – 2021. – 160798.

40. Wang X., Wei K., Guan H., Xu C. High temperature oxidation of Zr-1Nb alloy with plasma electrolytic oxidation coating in 900–1200 °C steam environment. Surface and Coatings Technology. – Vol. 407. – 2021. – 126768.

41. Ting I.-S., Huang J.-H. Evaluation of incipient oxidation behavior of ZrO₂-Coated Zircaloy-4 by thermogravimetric analysis. Materials Chemistry and Physics. – Vol. 262. – 2021. – 124317.

42. Depla D., Mahieu S. Reactive Sputter Deposition, Springer Series in Materials Science, 109, Springer, Berlin (2008).

43. Rezek J., et al. Enhancement of the deposition rate in reactive midfrequency ac magnetron sputtering of hard and optically transparent ZrO₂ films // Surf. Coat. Technol. – 2018. – V. 336. – P. 54 – 60.

44. Park J.H., Kim H.G., Park J., Jung Y.I., Park D.J., Koo Y.H. High temperature steam-oxidation behavior of arc ion plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings // Surface and Coatings Technology. – 2015. – V. 280. – P. 256-259.

45. Maier B., Yeom H., Johnson G., Dabney T., Walters J., et al. Development of cold spray chromium coatings for improved accident tolerant zirconium-alloy cladding // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 519. – P. 247-254.

46. Wiklund U., Hedenqvist P., Hogmark S., Stridh B., Arbell M. Multilayer coatings as corrosion protection of Zircaloy // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – V. 86. – P. 530-534.

47. Khatkhatay F., Jiao L., Jian J., Zhang W.R., Jiao Z.J., Gan J., Zhang H.B., Zhang X.H., Wang H.Y., Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water. *J. Nucl. Mater.*, 451 (2014), pp. 346-351.

48. Hui R., Cook W., Sun C., Xie Y., Yao P., Miles J., Olive R., Li J., Zheng W., Zhang L. Deposition, characterization and performance evaluation of ceramic coatings on metallic substrates for supercritical water-cooled reactors. *Surf. Coat. Technol.* 2011, 205, 3512–3519.

49. Barrett F., Huang X., Guzonas, D. Characterization of TiO₂ -doped yttria-stabilized zirconia (YSZ) for supercritical water-cooled reactor insulator application. *J. Therm. Spray Technol.* 2013, 22, 734–743.

50. Khatkhatay F., Jiao L., Jian J., Zhang W., Jiao Z., Gan J., Zhang H., Zhang X., Wang H. Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water. *J. Nucl. Mater.* 2014, 451, 346–351.

51. Usui T., Sawada A., Amaya M., Suzuki A., Chikada T., Terai T. SiC coating as hydrogen permeation reduction and oxidation resistance for nuclear fuel cladding. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2015, 52, 1318–1322

Приложение А

(обязательное)

Protective ZrO_2/Cr multilayer coatings for zirconium alloys

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОДМ01	Ручкин Сергей Евгеньевич		

Консультант НОЦ Б.П. Вейнберга ИЯТШ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент, НОЦ Б.П. Вейнберга	Сиделёв Д.В.	к.т.н		

Консультант – лингвист отделения иностранных языков школы ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ОИЯ	Кабрышева О.П.			

Contents

1. Introduction	119
2. Experimental part	121
2.1. Coating deposition	121
2.2. Sample characterization	122
2.3. Thermal cycling.....	124
2.4. Steam oxidation.....	124
References	127

1. Introduction

Currently for the development of tolerant fuel of water-water power reactors, the search is underway for the optimal material science solution to improve the resistance of Zr claddings under normal operating conditions (360 °C, 18.6 MPa) and emergency situations (up to 1200 °C in the water steam flow). The key problem is search of optimal elemental and phase composition, structure of protective coating for zirconium claddings of fuel elements under corrosion and irradiation influence. The zirconium alloys (e.g. E110, E635, Zircaloy 4, M5, etc.) can interact with water vapor at high temperature (more than 860 °C), so intensive oxidation of zirconium can occur, it leads to embrittlement and causes additional heating of Zr claddings (because the zirconium oxidation is exothermic, $dH = -584.5$ kJ/mol at 1200 °C).

Scientific research were already performed by Russian and foreign groups (Novikov V.V. et al., Brachet J.-C. et al.), science organizations (JSC "VNIINM (Russia), CEA (France), MIT (USA), etc.). The results obtained by our research group showed that chromium is the most relevant material to fulfill the requirements for the protective coating out of those considered.

However, the maximum operation temperature of Cr-coated Zr alloys in water steam is limited by ~1200–1250 °C as Cr and Zr have high diffusion coefficients at such temperatures. The interdiffusion leads to a formation of eutectic Cr single bond Zr phase (with the melting point of ~1332 °C [1]) at the coating/alloy interface resulting in non-protective scale at temperatures higher than ~1300 °C. Nowadays, much attention is devoted to find a material for barrier sublayer to prevent Cr single bond Zr interdiffusion. Metallic barrier layers such as Mo, Ta, Nb and Re are suggested as one of the most promising interlayers due to high melting point and low diffusion coefficients in Zr alloys [2], [3]. However, Mo and Re can form a eutectic phase with Zr at ~1550–1600 °C [4], [5], [6], and even lower temperature for triple Cr-Mo-Zr and Cr-Re-Zr systems.

Ceramic compounds (e.g., CrN, ZrO₂, etc.) can be one of the promising barrier materials for interdiffusion of chrome and zirconium with single bond. The results

obtained by Krejci et al. demonstrate good barrier properties of thick CrN interlayer deposited by magnetron sputtering at high temperatures [7]. Wang et al. [8] showed the suppression of inward O and outward Zr diffusion by using the ZrO₂/Cr coating. According to Krejci et al., the ZrO₂ interlayer can effectively limit the high-temperature interdiffusion between FeCrAl coating and zirconium alloy [7].

To solve this problem it is necessary to develop a new coating structure with optimal elemental and phase composition in order to increase (1) corrosion and radiation resistance, (2) thermal shock resistance, (3) crack resistance and (4) wear resistance of the zirconium alloy under normal operating conditions and emergency conditions.

Therefore, in this work, it is planned to test the E110 zirconium alloy with chromium-based multilayer coatings, which includes the following.

1. Search for deposition modes of multi-layer coating by magnetron sputtering.
2. Testing of zirconium alloys with coatings simulating corrosive, thermal and radiation effects in the reactor core:
 - in water under pressure (360 °C, 18,6 MPa);
 - high-temperature tests (1200 and 1400 °C in water vapour flow).

As a result of the implementation of this work, regularities and mechanisms of oxidation of the E110 zirconium alloy with multilayer coatings based on chromium in water and steam, including those with radiation damage, will be established. Evaluation of changes in its physical, mechanical and functional properties under conditions of corrosion and radiation will be made.

We believe that the coating structure proposed by our scientific group may be one way to solve the material science problem of creating accident-free fuel for new generation nuclear reactors

2. Experimental part

2.1. Coating deposition

Coatings were prepared by a multi-cathode magnetron sputtering using the vacuum ion-plasma installation. (fig.1) The plates ($15 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$) and tubes ($\text{Ø}9.1 \text{ mm}$, wall thickness of 0.6 mm) made of E110 zirconium alloy were used as the substrates. The plate substrates were polished using a SiC paper (P2500), then rinsed with acetone in an ultrasonic bath, and dried by compressed air for 2 min. The base pressure in the vacuum chamber was $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. Before coating deposition, the substrates were etched by Ar^+ ions using an ion source with closed electron drift for 20 min. All substrates were planetary-rotated during etching and deposition processes for uniform coating deposition.



Figure 1 – External view of the experimental vacuum ion-plasma setup

2.2. Sample characterization

Scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-3400N) with energy dispersive spectroscopy (EDS) attachment Bruker XFlash 4010/5010 was used to measure a thickness of coatings and analyze a cross-section microstructure of the as-deposited and oxidized samples.



Figure 2 – Appearance of scanning electron microscopy

Additionally, optical microscopy (AXIOVERT 200MAT, Zeiss) was applied to analyze a cross-section microstructure of the samples after oxidation.



Figure 3 – Appearance of optical microscopy

The depth distribution of elements (Cr, Zr and N) in the as-coatings samples and after tests was investigated by a glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) using a GD-Profilier 2 (HORIBA Scientific).



Figure 4 – Appearance of optical emission spectroscopy

The crystal structure of the samples was studied using X-ray diffraction (Shimadzu XRD-7000S) in a Bragg–Brentano configuration using Cu-K α 1 radiation at 40 kV and 30 mA.



Figure 5 – External view of the X-ray diffraction setup

The phase composition of the samples was identified using PDF-4+ (ICDD, Newtown Township, PA, USA) software.

2.3. Thermal cycling

Thermal cycling was carried out in air using a muffle furnace. The samples placed in the furnace which had a temperature of 1000 °C and then the samples were kept for 2 min. After it, the samples were extracted from the furnace and cooled for 3 min. Two types of thermal cycling tests were done. The short-term thermal cycling consisted of 4 cycles. The long-term thermal cycling was continued up to 50 cycles for ZrO₂/Cr coatings. The weight of the samples was measured after each cycle and after 5 cycles in the cases of the short- and long-term thermal cycling.

2.4. Steam oxidation

High-temperature oxidation tests in water steam at 1200 °C were performed in accordance with U.S. NRC guideline using a LOCA345 test facility (JSC VNIINM, Russia). The samples were held in the pre-heated zone at 300 °C for 300 s, then samples were moved to high-temperature zone of the furnace and heated up to 1200 °C with a rate of 20 °C/s. Oxidation time started since the samples were heated up to 1197 °C. During the tests, the steam flow rate was 4.0 mg/cm² and temperature of the samples was maintained at 1200 ± 3 °C. Since the oxidation time had been reached, the samples were water quenched. The duration of the tests was from 500 to 2000 s.

The deposition modes of multilayer ZrO₂/Cr coatings with individual layer thicknesses in the range from 50 nm to 1.5 μm and the main protective Cr layer on E110 zirconium alloy were selected by magnetron sputtering.

Autoclave tests of Zr alloy samples with protective ZrO₂/Cr coatings were performed that is simulated a normal operating conditions of a nuclear reactor, as well as high-temperature oxidation in a water steam that is simulated an accident with loss of coolant at temperatures in the range of 1200-1400 °C. Based on the experimental

data, a comparative analysis of the protective properties of multilayer ZrO_2/Cr coatings with single-layer chromium and multilayer CrN/Cr coatings was carried out.

The analysis of autoclave tests showed that dense chromium oxide film was formed on the surface of samples with Cr-based coatings, which can prevent diffusion of oxygen to the alloy and work as a protective layer. Nevertheless, the ZrO_2/Cr coating system can not effectively protect the zirconium alloy from oxidation under these conditions. Chips and delaminations of coatings from the alloy were observed, as well as peeling of coatings along the boundaries of the layers of the multilayer ZrO_2/Cr barrier layer. These is caused by the large difference in the coefficients of linear expansion of ZrO_2 and Cr layers, which can only be decreased using a multilayer structure of the barrier layer with a thickness step of 100 nm .

The kinetics of corrosion gain of samples with multilayer coatings is similar to the kinetics of samples with a single-layer chromium coating at the initial stage of thermal cycling tests (up to 20 cycles at $1000^\circ C$, holding time - 2 min – fig.6). However, an increase in the number of test cycles leads to the formation of cracks in multilayer coatings, which significantly reduces their protective properties. The crack formation is not observed for a greater number of cycles in single-layer coatings that demonstrates higher resistance to cracking and thermal shock of metal coatings compared to multilayer coatings. Nevertheless, the obtained results showed that the proposed method is promising for increasing the crack resistance of coatings under cyclic thermal loads.

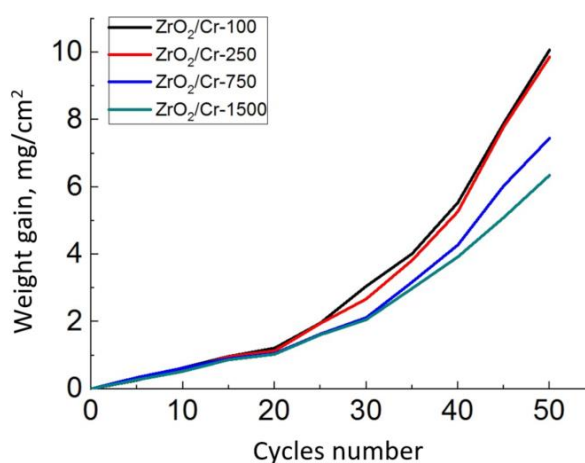


Figure 6 - The weight gain of the uncoated and coated E110 alloy samples after air oxidation

The results of high-temperature (1200-1400 °C) tests in a steam flow showed that the use of multilayer ZrO₂/Cr coatings increases the resistance of the E110 zirconium alloy to oxidation compared to single-layer chromium coatings.

When the temperature reaches 1250 °C, the Cr₂O₃ phase is formed on the surface of the coated samples (Fig. 6), which is due to the presence of residual oxygen in the experimental chamber. Exposure for 20 minutes at the above temperature does not lead to a significant redistribution of intensities, which indicates an insignificant change in the chromium oxide content in the sample. The subsequent increase in the exposure time to 20 minutes is accompanied by an increase in the intensity of the Cr₂Zr phase, which indicates an increase in its content in the sample. The formation of this intermetallic phase is associated with the active process of mutual diffusion of chromium and zirconium at high temperature.

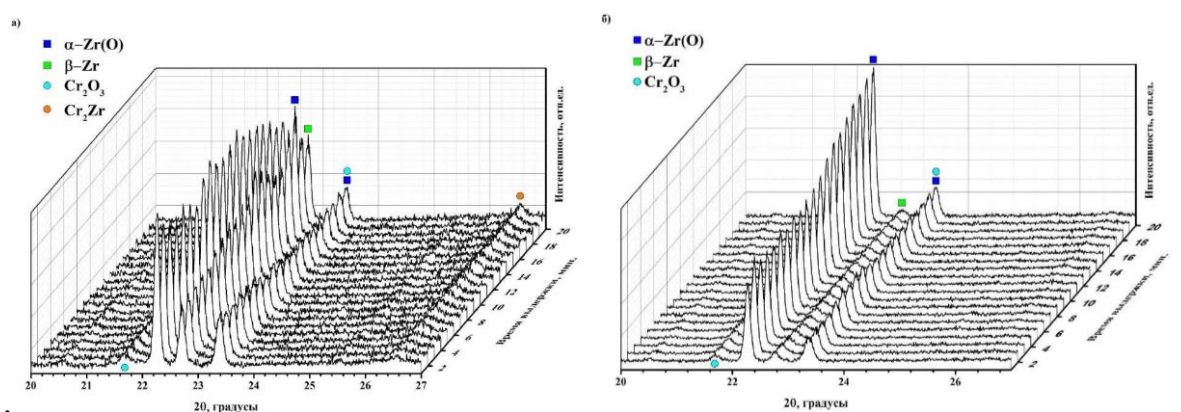


Figure 7 – Phase transformations in samples with multilayer coatings at 1250 °C for 20 minutes: a - ZrO₂ / Cr-50; b – ZrO₂/Cr-250

In situ diffraction studies of the zirconium alloy with coatings during linear heating to 1250°C and subsequent isothermal holding for 20 min were completed. The results showed that the formation of the Cr₂Zr phase is not observed for the multilayer ZrO₂/Cr coating, while this phase is found for the alloy with single-layer chromium coating even in the first minutes of testing with isothermal exposure. These results indicate a slowdown in the mutual diffusion of chromium and zirconium in the case of using multilayer ZrO₂/Cr coatings

References

1. Hu X. et al. High-temperature oxidation of thick Cr coating prepared by arc deposition for accident tolerant fuel claddings // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019.
2. Sevecek M. et al. Development of Cr cold spray-coated fuel cladding with enhanced accident tolerance // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2018. – T. 50. – №. 2. – C. 229-236.
3. Wu Z. et al. Al-Mg-B thin films prepared by magnetron sputtering // *Vacuum*. – 2010. – V. 85. – P.541-545.
4. Wu B.H. et al. Plasma characteristics and properties of Cu films prepared by high power pulsed magnetron sputtering // *Vacuum*. – 2017. – V. 135. – P. 93-100.
5. Boo J.-H., et al. High-rate deposition of copper thin films using newly designed high-power magnetron sputtering source // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – V. 188- 189. – P. 721-727.
6. N. Minin, T. Vlček, Post-Fukushima performance of the major global nucleartechnology providers, *Energ. Strat. Rev.* 21 (2018) 98–110.
7. C. Stan-Sion, Post Fukushima accident ¹²⁹I concentrations in the North Pacific Ocean, *Nucl. Instrum. Methods B* 438 (2019) 107–112.
8. Brachet J.-C., Billard A., Schuster F. et al. Nuclear fuel cladding, manufacturing processes and use against oxidation. In: FR patent 3025929 A1. № 1458933; fi l. 17.09.2014; publ. 21.10.2016. P. 43.
9. Donaghy R.E., Sherman A.H. Surface coating Zr or Zr alloy nuclear fuel elements. In: UK Patent 2024262 A. № 7908120; fi l. 07.03.1979; publ. 09.01.1980. P. 5.