

# Синтез многокомпонентного поверхностного сплава Fe-Cr-Al на циркониевой подложке с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка

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

*Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия*

*\*yakovev@lve.hcei.tsc.ru*

**Аннотация.** Представлены результаты исследований по формированию многокомпонентного Fe-Cr-Al-Zr поверхностного сплава на Zr подложке с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка (НСЭП). Сплав формировался путем напыления пленки Fe-Cr-Al заданного состава на подложку с последующей НСЭП обработкой с различной плотностью энергии полученной системы пленка/подложка в едином вакуумном цикле. Исследована морфология и элементный состав образцов с поверхностным сплавом. Показано, что при плотности энергии НСЭП равной 2.3 Дж/см<sup>2</sup> происходит плавление в основном только напыленной Fe-Cr-Al пленки, при этом содержание циркония в поверхностном слое минимально и составляет 4.1 ат.%. На поверхности сплава наблюдались дефекты типа трещин и раковин. Увеличение плотности энергии приводит к более интенсивному перемешиванию материала пленки с подложкой и формированию бездефектной поверхности. При этом происходит увеличение содержания циркония в поверхностном сплаве до 54 ат. %, однако относительное содержание Fe, Cr и Al в сформированном поверхностном сплаве сохраняется и аналогично содержанию этих элементов в напыляемой пленке.

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

## 1. Введение

Сплавы Fe-Cr-Al были предложены в качестве материалов-кандидатов для покрытия оболочек тепловыделяющих элементов легководных реакторов из-за их превосходной радиационной стойкости [1, 2] и стойкости к окислению при высоких температурах [3, 4]. Эти сплавы показывают скорость окисления на 2–3 порядка ниже, чем у сплавов на основе циркония при 1200°C в паре [5], что может оказать существенное влияние на повышение запаса прочности легководных реакторов при запроектных ситуациях. Однако, как известно, адгезия является ключевым вопросом при эксплуатации покрытий. Особенно в агрессивных условиях запроектных ситуаций, когда тепловое расширение, резкое окисление, радиационное разбухание и сильная деформация оболочек могут вызвать отслоение покрытия. Одним из способов повышения адгезии покрытия к подложке является метод формирования поверхностных сплавов с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка (НСЭП). Такой способ нанесения покрытия приводит к “размытию” границы раздела между покрытием и подложкой и формированию переходного слоя, что положительно сказывается на адгезионных характеристиках [6, 7]. Кроме того, наличие переходного слоя может оказать барьерный эффект на взаимную диффузию материалов покрытия и подложки, что является еще одной серьезной проблемой при эксплуатации покрытий в условиях высоких температур. В работах [8, 9] авторы обнаружили, что скорость диффузии атомов Cr в интерметаллическом соединении Zr(Cr,Fe)<sub>2</sub> на пять порядков меньше, чем в подложке Zr, а это означает, что наличие Zr(Cr,Fe)<sub>2</sub> может эффективно ограничивать диффузию Cr из покрытия в Zr подложку.

В настоящей работе исследуются закономерности формирования многокомпонентного поверхностного сплава Fe-Cr-Al на циркониевой подложке с помощью низкоэнергетического сильноточного электронного пучка, а именно влияние плотности энергии электронного пучка на морфологию и элементный состав формируемого поверхностного сплава с целью определения оптимальных режимов синтеза.

## 2. Методика эксперимента

Поверхностный сплав формировался с использованием электронно-пучковой машины «РИТМ-СП», которая объединяет на одной вакуумной камере магнетронную распылительную систему и источник низкоэнергетических (10–30 кэВ) сильноточных (до 25 кА) электронных пучков с длительностью импульса 2–4 мкс и диаметром пучка 60–80 мм. [6, 7]. Сплав формировался путем напыления Fe-Cr-Al пленки на подложку с последующей НСЭП обработкой полученной системы пленка/подложка в едином вакуумном цикле. Толщина напыляемой пленки составляла  $\approx 1$  мкм, НСЭП обработка осуществлялась при плотности  $E_s \approx 2.3, 3.5$  и  $4.5$  Дж/см<sup>2</sup> и количестве импульсов облучения равном 4. В качестве подложек использовались образцы из циркония (99.95 вес. %) размерами  $20 \times 20 \times 3$  мм<sup>3</sup>. Перед осаждением пленок подложки облучали НСЭП (30 импульсов при плотности энергии  $\approx 3.5$  Дж/см<sup>2</sup>), для очистки и гомогенизации поверхности.

Для формирования многокомпонентного поверхностного сплава на основе литературных данных был выбран следующий состав напыляемой пленки Fe<sub>74</sub>Cr<sub>20</sub>Al<sub>6</sub> в вес. % (или Fe<sub>69</sub>Cr<sub>20</sub>Al<sub>11</sub> в ат. %). Со-осаждение пленок Fe-Cr-Al проводили тремя независимыми магнетронами в режиме постоянного тока с катодами диаметром 75 мм из Fe (толщина 1.5 мм), Cr и Al (99.95 вес. %, Гирмет, Россия), в среде рабочего газа Ar при давлении 0.1 Па. Во время со-осаждения подложка вращалась со скоростью 20 об/мин для получения однородного состава и толщины пленки на подложке. Для совместного осаждения пленки требуемого состава была определена мощность, подаваемая на Fe, Cr и Al катоды магнетрона, которая составляла  $\approx 300, 110$  и  $50$  Вт, соответственно, а скорость со-осаждения пленки при этом составила  $V = 4.9 \pm 0.7$  мкм/ч.

Исследование морфологии поверхностных слоев образцов осуществлялось с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и оптической профилометрии, соответственно. Элементный анализ поверхности образцов проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

## 3. Результаты и обсуждения

На Рис.1 представлены РЭМ изображения поверхности образца с Fe-Cr-Al покрытием толщиной 1 мкм без последующего НСЭП облучения. Из рисунка видно, что поверхность образца с Fe-Cr-Al покрытием имеет глобулярную (пластинчатую) морфологию.

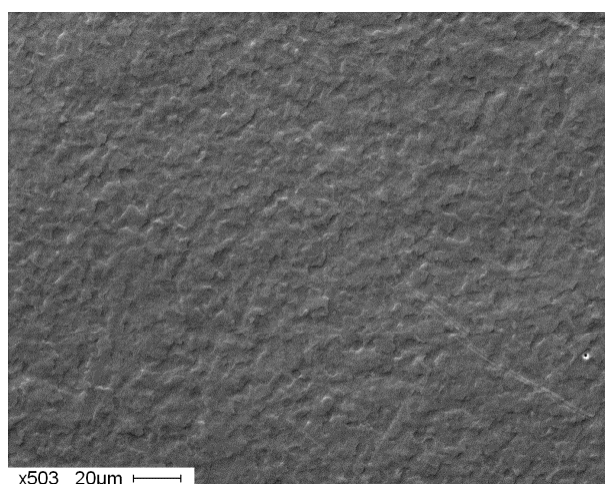


Рис.1. РЭМ изображения поверхности образца с Fe-Cr-Al покрытием.

Такая морфология характерна для ГПУ металлов обработанных НСЭП и наследуется от предварительно обработанной циркониевой подложки. Сформированный Fe-Cr-Al поверхностный сплав такой морфологии поверхности уже не имел, это говорит о плавлении поверхностного слоя для всех рассматриваемых плотностей энергии НСЭП. Элементный состав поверхностного слоя представлен в Таблице 1. Анализ элементного состава пленки Fe-Cr-Al толщиной 1 мкм показал что, содержание элементов, в пересчете без циркония, составило Fe  $\approx$  68, Cr  $\approx$  22, Al  $\approx$  10 ат. %, что соответствует запланированному составу в допустимых пределах. Наличие циркония в данном случае говорит о том, что при ЭДС анализе захватывается часть подложки.

**Таблица 1.** Элементный состав образцов с Fe-Cr-Al покрытием и Fe-Cr-Al-Zr поверхностным сплавом сформированный при различной плотности энергии

Плотность энергии НСЭП, Дж/см <sup>2</sup>	Состав поверхностного слоя, в ат. %			
	Fe	Cr	Al	Zr
Покрытие	68.0	19.6	10.8	1.7
2.3	63.4	18.6	13.9	4.1
3.5	43.2	13.9	6.7	36.2
4.5	30.9	9.9	5.0	54.2

На Рис.2 представлены РЭМ изображения поверхности образца с многокомпонентным Fe-Cr-Al-Zr поверхностным сплавом сформированный при плотности энергии НСЭП 2.3 Дж/см<sup>2</sup>. Стоит отметить, что данная плотность энергии являлась пороговой в том смысле, что при НСЭП облучении системы пленка/подложка с плотностью энергии ниже этого значения плавления не наблюдалось. На поверхности сплава, сформированного в этом режиме, наблюдались широкие трещины и раковины. Области внутри этих дефектов обогащены по цирконию, что говорит об оголении подложки. За исключением этих дефектов поверхность имеет гладкую и однородную морфологию.

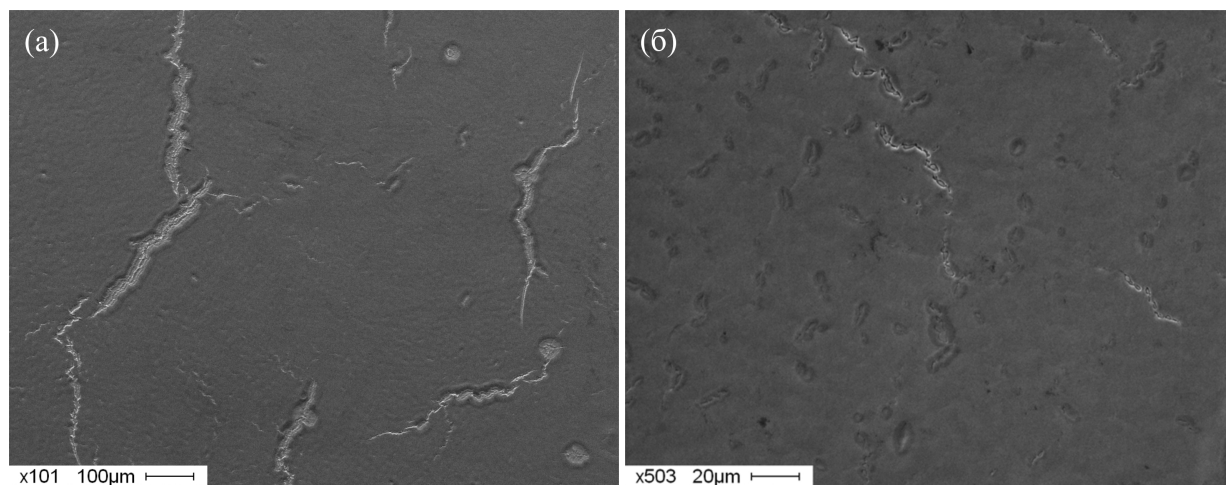


Рис.2. РЭМ изображения поверхности образца с Fe-Cr-Al-Zr поверхностным сплавом сформированный при плотности энергии НСЭП 2.3 Дж/см<sup>2</sup> при увеличении а –  $\times$ 100 и б –  $\times$ 500.

Элементный состав поверхностного сплава очень близок к составу покрытия (Таблица 1), содержание циркония в анализируемом слое увеличилось всего до 4.1 ат. %. Полученные результаты позволяют предположить, что при данной плотности энергии происходит плавление практически только напыленной Fe-Cr-Al пленки. А дефекты образуются под действием сил поверхностного натяжения в жидкой фазе или под действием внутренних напряжений после кристаллизации.

Морфология поверхности образца с Fe-Cr-Al-Zr поверхностным сплавом сформированный при плотности энергии НСЭП  $3.5 \text{ Дж/см}^2$  представлена на Рис.3. Из рисунка видно, что морфология поверхности имеет вид апельсиновой корки, присутствуют дефекты в виде пор и мелких трещин. Вид трещин отличается от предыдущего образца. Такой вид поверхности свидетельствует о более интенсивном перемешивании напыляемой пленки с подложкой. Содержание циркония в поверхностном слое существенно увеличилось и составляет 36.2 ат. %. При этом, если пересчитать элементный состав без циркония, то в результате видно, что сформированный поверхностный сплав сохраняет стехиометрию исходной напыляемой Fe-Cr-Al пленки ( $\text{Fe} \approx 68$ ,  $\text{Cr} \approx 22$ ,  $\text{Al} \approx 10$  ат.%).

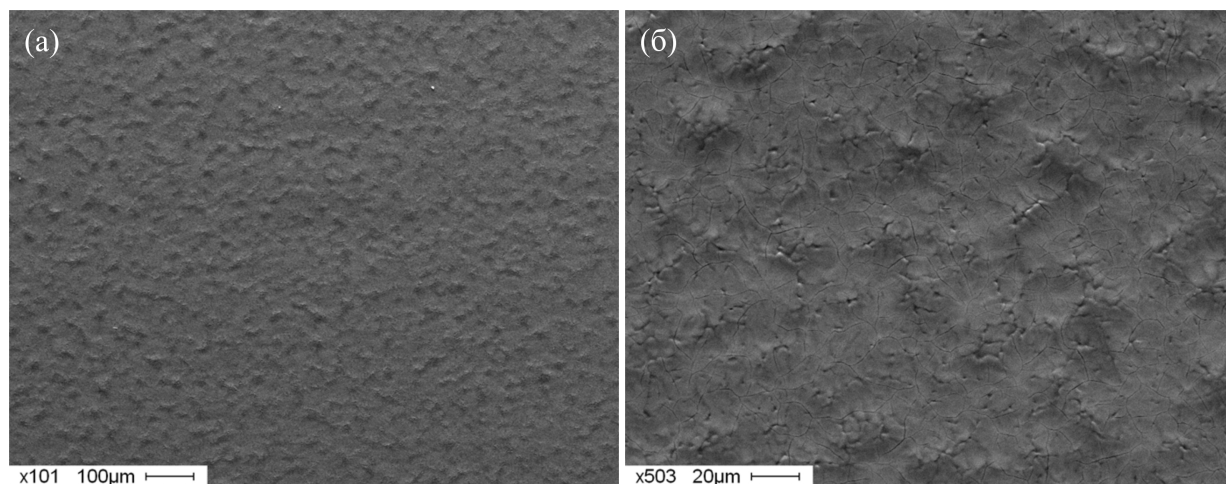


Рис.3. РЭМ изображения поверхности образцов с Fe-Cr-Al-Zr поверхностным сплавом сформированный при плотности энергии НСЭП  $3.5 \text{ Дж/см}^2$  при увеличении а –  $\times 100$  и б –  $\times 500$ .

На Рис.4 представлены РЭМ изображения поверхности образца с Fe-Cr-Al-Zr поверхностным сплавом сформированный при плотности энергии НСЭП  $4.5 \text{ Дж/см}^2$ . Морфология поверхности для данного образца является однородной, дефекты типа пор и трещин отсутствуют. Исследование элементного состава показало, что формирование поверхностного сплава при рассматриваемой плотности энергии приводит к еще более интенсивному перемешиванию материала пленки и подложки, в результате содержание циркония в поверхностном слое составляет 54.2 ат. %.

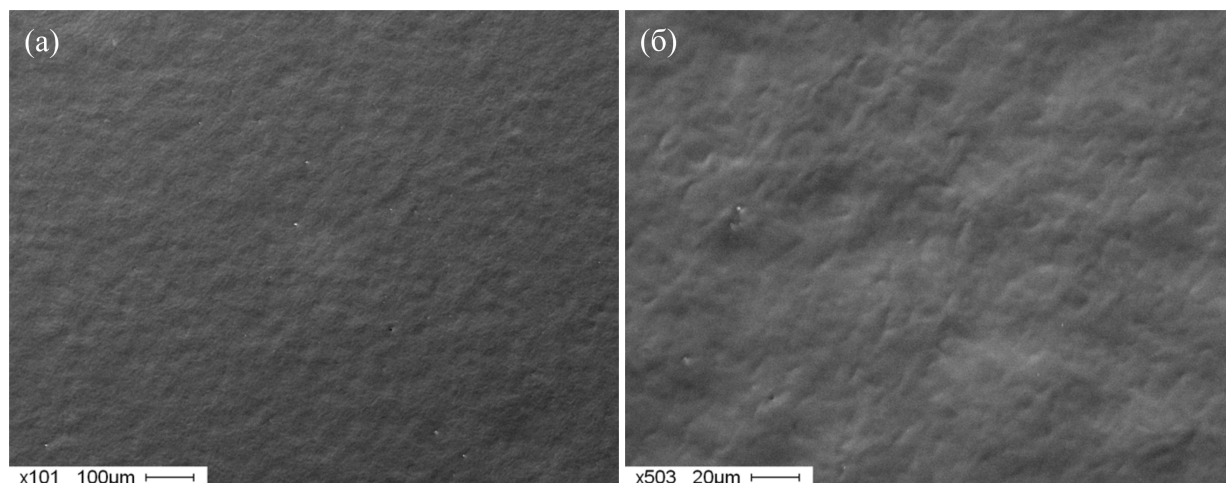


Рис.4. РЭМ изображения поверхности образцов с Fe-Cr-Al-Zr поверхностным сплавом сформированный при плотности энергии НСЭП  $4.5 \text{ Дж/см}^2$  при увеличении а –  $\times 100$  и б –  $\times 500$ .

Поверхностный сплав сформированный при данной плотности энергии так же сохраняет стехиометрический состав исходной напыляемой Fe-Cr-Al пленки ( $\text{Fe} \approx 68$ ,  $\text{Cr} \approx 21$ ,  $\text{Al} \approx 11$  ат.%). Увеличение плотности энергии приводит к увеличению толщины расплава системы пленка-подложка, времени его существования, а также увеличивает его температуру (градиент температурных полей). Увеличение толщины расплава увеличивает долю материала подложки, а время жизни расплава и температура способствует более интенсивному протеканию процессов массопереноса, что в комплексе приводит к формированию поверхностного сплава с более однородной, с точки зрения морфологии и распределения элементов, поверхности.

#### 4. Заключение

Проведены исследования морфологии и элементного состава многокомпонентного Fe-Cr-Al-Zr поверхностного сплава формируемого с помощью низкоэнергетического сильнофокусированного электронного пучка. Сплав формировался путем напыления Fe-Cr-Al пленки на подложку и последующей НСЭП обработки с различной плотностью энергии полученной системы пленка/подложка в едином вакуумном цикле. Показано, что при плотности энергии НСЭП равной  $2.3 \text{ Дж/см}^2$  происходит плавление в основном только напыленной Fe-Cr-Al пленки, при этом содержание циркония в поверхностном слое минимально и составляет 4.1 ат. %. На поверхности сплава наблюдались дефекты типа трещин и раковин. Увеличение плотности энергии приводит к более интенсивному перемешиванию материала пленки с подложкой и формированию более бездефектной поверхности. При этом происходит увеличение содержания циркония в поверхностном сплаве до 54 ат. %, однако относительное содержание Fe, Cr и Al в сформированном поверхностном сплаве сохраняется и аналогично содержанию этих элементов в напыляемой пленке.

#### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования (проект № 075-15-2021-1348) в рамках мероприятия № 2.1.9.

#### 5. Список литературы

- [1] Chen J., Jung P., Hoffelner W., Ullmaier H., *Acta Mater.*, **56**(2), 250, 2008; doi: 10.1016/j.actamat.2007.09.016
- [2] Field K.G., Hu X., Littrell K.C., Yamamoto Y., Snead L.L., *J. Nucl. Mater.*, **465**, 746, 2015; doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.06.023
- [3] Yamamoto Y., Pint B.A., Terrani K.A., Field K.G., Yang Y., Snead L.L., *J. Nucl. Mater.*, **467**, 703, 2015; doi: 10.1016/j.jnucmat.2015.10.019
- [4] Zinkle S.J., Was G.S., *Acta Mater.*, **61**(3), 735, 2013; doi: 10.1016/j.actamat.2012.11.004
- [5] Pan D., Zhang R., Wang H., Lu C., Liu Y., *J. Alloy. Comp.*, **684**, 549, 2016; doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.145
- [6] Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G., *Instrum. and Experim. Tech.*, **54**, 862, 2011; doi: 10.1134/S0020441211050149
- [7] Markov A., Yakovlev E., Shepel D., Bestetti M., *Results in Physics*, **12**, 1915, 2019; doi: 10.1016/j.rinp.2019.02.010
- [8] Xiang W., Ying S., China Nuclear Information Centre, CNIC-01562, 2001.
- [9] Nicolai L.I., de Tendier R.H., *J. Nucl. Mater.*, **82**(2), 439, 1979; doi: 10.1016/0022-3115(79)90027-8