

**FORMATION OF AN INTERMEDIATE Mo-Zr ALLOY
USING BY LOW-ENERGY HIGH-CURRENT ELECTRON BEAM**

*Evgeniy Alexandrovich Pesterev^a, Andrey Veniaminovich Solovyov, Evgeniy Vitalievich Yakovlev,
Alexei Borisovich Markov, Vsevolod Ivanovich Petrov*

Tomsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Akademichesky prosp. 10/4, 634055,
Tomsk, Russia

^a E.pesterev@hq.tsc.ru

ABSTRACT

The paper presents the results of a study of the Cr-Mo-Zr system in two modes. Mode 1 was obtained by layer-by-layer deposition of Mo and Cr films on a Zr substrate. Mode 2 was obtained by alternating the operations of sputtering a Mo film onto the substrate and electron beam processing, followed by deposition of an external Cr film. Using scanning electron microscopy (SEM) methods on the cross section of the samples, it was shown that the thickness of the intermediate Mo layer in mode 1 is $\sim 1 \mu\text{m}$. While the formation of an intermediate Mo-Zr alloy leads to the presence of Mo at a depth of up to $\sim 4 \mu\text{m}$. It is assumed that this is due to the lifetime of the sublayer in the molten state, which, together with the high temperature, promotes intensive mass transfer processes of both the Mo layer into the substrate and the Zr substrate to the surface. Regions enriched in Mo were also found in the alloy. The formation of an intermediate Mo-Zr alloy using a low-energy high-current electron beam (LEHCEB) leads to a change in surface morphology with the presence of defects in the form of single cracks. It is assumed that such defects are caused by the relaxation of internal stresses during the formation of the alloy by an electron beam.

KEYWORDS

Low-energy high-current electron beam; surface alloy; chromium; molybdenum; zirconium.

**ФОРМИРОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО Mo-Zr СПЛАВА ПРИ ПОМОЩИ
НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СИЛЬНОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА**

*Евгений Александрович Пестерев^а, Андрей Вениаминович Соловьев,
Евгений Витальевич Яковлев, Алексей Борисович Марков, Всеволод Иванович Петров*

Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, Томск,
Академический пр., 10/4

^a E.pesterev@hq.tsc.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования системы Cr-Mo-Zr в двух режимах. Режим 1 получен методом послойного напыления пленок Mo и Cr на Zr подложку. Режим 2 получен

путем чередования операций напыления пленки Мо на подложку и электронно-пучковой обработкой с последующим нанесением внешней пленки Cr. При помощи методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) на поперечном сечении образцов показано, что толщина промежуточного слоя Мо в режиме 1 равна ~1 мкм. Тогда как формирование промежуточного Мо-Zr сплава приводит к наличию Мо на глубине до ~4 мкм. Предполагается, что это связано со временем жизни подслоя в расплавленном состоянии, который в совокупности с высокой температурой способствует интенсивному протеканию процессов массопереноса как слоя Мо в подложку, так и Zr подложки на поверхность. Также в сплаве обнаружены области, обогащенные по Мо. Формирование промежуточного Мо-Zr сплава при помощи низкоэнергетического сильнофокусированного электронного пучка (НСЭП) приводит к изменению морфологии поверхности с наличием дефектов в виде одиночных трещин. Предполагается, что такие дефекты вызваны релаксацией внутренних напряжений во время формирования сплава электронным пучком.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Низкоэнергетический сильнофокусированный электронный пучок; поверхностный сплав; хром; молибден; цирконий.

Введение

Молибден (Мо) является одним из представителей тугоплавких металлов, который имеет высокую теплопроводность и температуру плавления в совокупности с приемлемым сечением захвата тепловых нейтронов [1–4]. Наряду с другими тугоплавкими металлами, Мо рассматривается как кандидат для использования в качестве термодиффузионного барьерного слоя, предотвращающего взаимную диффузию между хромовым (Cr) покрытием и циркониевой (Zr) подложкой при высоких температурах [5]. Причина заключается в том, что и сам Мо (2893 °C) и эвтектика в системе Мо-Zr имеет более высокую температуру плавления (1550 °C) по сравнению с системой Cr-Zr (1330 °C) [6–8].

Однако Мо в чистом виде проявляет недостаточную пластичность и прочность при комнатной температуре. Рекристаллизационное охрупчивание и охрупчивание, вызванное облучением, также сильно ограничивает его широкое применение [9, 10]. В последнее время большой интерес стали вызывать сплавы на основе Мо, которые широко используются в машиностроительной, аэрокосмической и оборонной промышленности. Мо интересен в качестве легирующего компонента Zr и его сплавов, поскольку он

является стабилизатором β -Zr фазы [11–14]. Кроме того, его внедрение приводит к повышению прочностных свойств Zr и его сплавов еще и потому, что формируются интерметаллические частицы, обладающие высокой прочностью. Наличие Мо в сплавах Zr делает их более коррозионностойкими, повышая стойкость к гидрированию и узловую коррозию при взаимодействии Zr деталей с водой и паром в ядерных реакторах при высоких температурах.

Одним из способов повышения комплекса свойств металлов является формирование поверхностных сплавов при помощи НСЭП [15–17]. Обработка НСЭП является привлекательной, поскольку даже облучение чистого материала приводит к улучшению физических свойств за счет гомогенизации поверхности и ее сглаживания. Поэтому целью данной работы является исследование морфологии поверхности и элементного анализа промежуточного слоя, состоящего из Мо-Zr сплава, сформированного при помощи НСЭП.

1. Материалы и методы исследования

Система Cr-Mo-Zr формировалась с использованием электронно-пучковой машины «РИТМ-СП», которая объединяла

на одной вакуумной камере магнетронную распылительную систему и источник низкоэнергетических (10–30 кэВ) высокоточных (до 25 кА) электронных пучков с длительностью импульса 2–4 мкс и диаметром пучка 60–80 мм [18]. В качестве подложки использовались образцы из Zr (99,95 вес.%) размерами 15×15×2 мм. Режимы формирования системы Cr-Mo-Zr, указаны в табл. 1. Для описания режимов использована нотация: $[M_{Mo}(d)+EB(N;E_s)] \times n + M_{Cr}(d)$ [19]. Здесь $M_x(d)$ обозначает этап (I и III) – магнетронное напыление пленки толщиной d (мкм) на образец; $EB(N;E_s)$ это этап (II) – облучение полученной системы НСЭП N импульсами с плотностью энергии E_s (Дж/см²); n – количество итераций, т.е. повторений этапов I и II. Перед осаждением пленок подложки облучали НСЭП в режиме $EB(30;3,0)$ для очистки и гомогенизации поверхности.

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

2. Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены РЭМ изображения образцов, сформированных в режиме 1 (а) и 2 (б). Установлено, что поверхность образца, сформированного в режиме 1, однородная и повторяет рельеф Zr подложки после НСЭП обработки (рис. 1, а), наблюдается пластинчатая структура мартенситных

образований [20]. Формирование в режиме 2 (рис. 1, б) приводит к изменению морфологии поверхности. Внешний слой Cr повторяет рельеф промежуточного подслоя, состоящего из Mo-Zr сплава. На поверхности появляются одиночные трещины, предположительно вызванные релаксацией внутренних напряжений во время формирования промежуточного Mo-Zr сплава электронным пучком. Также предполагается, что причиной образования трещин может являться подогрев Mo-Zr сплава во время последующей операции напыления слоя Cr.

Растровые изображения микроструктуры поперечного сечения образцов, сформированных в режиме 1 (а) и 2 (б), представлены на рис. 2. В случае режима 1, на Zr подложку нанесено покрытие из слоев Mo и Cr. Общая толщина этого магнетронного покрытия составила ~5 мкм (внешний слой Cr ~4 мкм, подслоя Mo ~1 мкм). Оба осаждаемых слоя однородны и имеют одинаковую толщину вдоль поперечного сечения. В случае формирования в режиме 2 происходит перемешивание подслоя Mo с материалом подложки Zr (рис. 2, б). НСЭП существенно повлиял на структуру промежуточного слоя. Формирование сплава приводит к наличию Mo на глубине до ~4 мкм, так как время жизни подслоя в расплавленном состоянии в совокупности с высокой температурой плавления способствуют интенсивному протеканию процессов массопереноса как слоя Mo в подложку, так и Zr подложки на поверхность [21]. Также наблюдаются области, обогащенные по Mo (рис. 2, б).

Таблица 1. Режимы формирования системы Cr-Mo-Zr

Table 1. Modes of formation of the Cr-Mo-Zr system

Обозначение / Designation	Режим формирования / Formation mode
Режим 1 / Mode 1	$M_{Mo}(1)+M_{Cr}(4)$
Режим 2 / Mode 2	$[M_{Mo}(0,25)+EB(8;23)] \times 4 + M_{Cr}(4)$

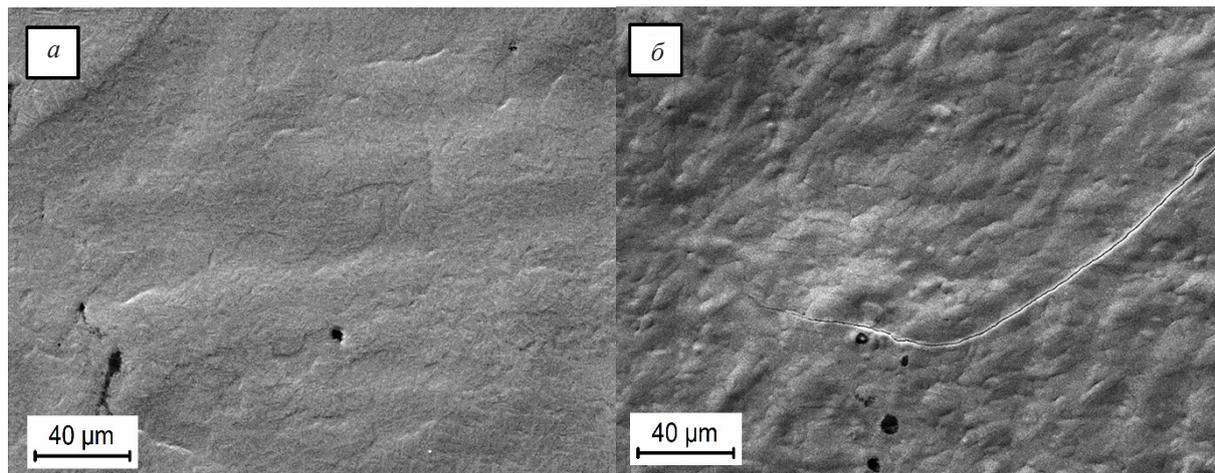


Рис. 1. Морфология поверхности образцов, сформированных в режиме 1 (а) и 2 (б)

Fig. 1. Morphology of the surface of samples formed in mode 1 (a) and 2 (b)

Качественное исследование распределения Cr, Mo и Zr по глубине образца проводили на поперечном шлифе с помощью ЭДС анализа вдоль линии. На рис. 3 представлен характерный ЭДС-профиль для образца, сформированного в режиме 1. Высокая интенсивность Cr наблюдается на глубине

до ~4 мкм, что соответствует рис. 2, а. Далее на глубине от ~4 мкм начинается прослойка Mo (рис. 2, а), на рис. 3 видно перераспределение интенсивностей, т.е. снижение Cr и рост Mo. После чего на глубине от ~5 мкм происходит снижение Mo и начинает расти интенсивность Zr.

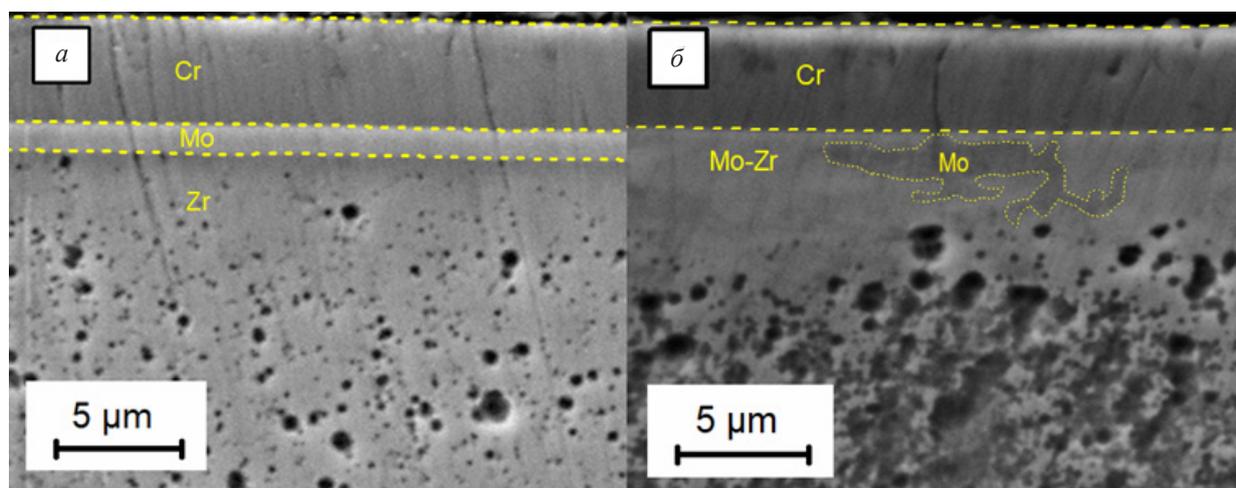


Рис. 2. РЭМ изображение поперечного шлифа образцов, сформированных в режиме 1 (а) и 2 (б)

Fig. 2. SEM image of a transverse section of samples formed in mode 1 (a) and 2 (b)

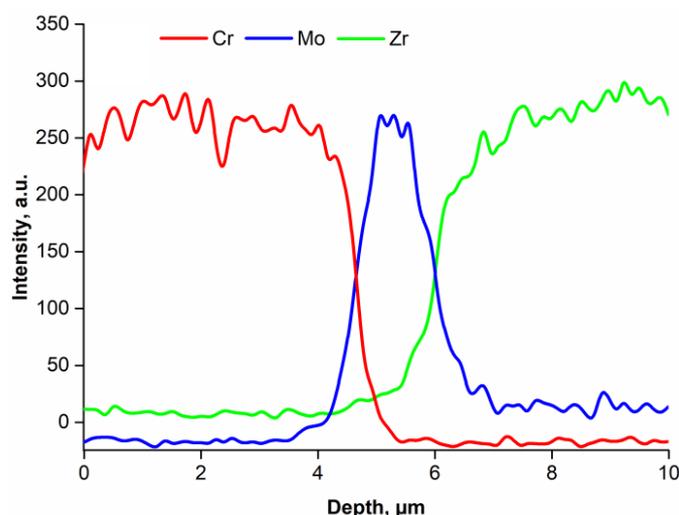


Рис. 3. Распределение элементов по глубине образца, сформированного в режиме 1

Fig. 3. Distribution of elements over the depth of the sample formed in mode 1

Заключение

Формирование промежуточного Mo-Zr сплава при помощи НСЭП приводит к изменению морфологии поверхности с наличием дефектов в виде одиночных трещин. НСЭП обработка способствует интенсивному протеканию процессов массопереноса, что приводит к частичному переносу твердофазного Mo на глубину до ~4 мкм. В подслое, состоящем из Mo-Zr сплава, наблюдаются области обогащенные по Mo.

Благодарности / Acknowledgments

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

The work was carried out within the framework of state task for Tomsk Scientific Center of Siberian branch of the Russian Academy of Sciences, project No. FWRF-2021-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Молибден и вольфрам. М.: Наука, 1968. 441 с.

2. Савицкий Е. М., Бурханов Г. С. Редкие металлы и сплавы. Физико-химический анализ и металлургия. М.: Наука, 1980. 255 с.

3. Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. 4-е изд. М.: МИСиС, 2005. 432 с.

4. Jing K., Cheng X., Liu R., Xie X. F., Xie Z. M., Wu X. B., Wang H., Li G., Fang Q. F., Liu C. S., Wang X. P. Enhanced mechanical properties and thermal stability of hot-rolled Mo-0.5%ZrC alloy // *Materials Science and Engineering: A*. 2022. V. 854. Article number 143803. DOI: 10.1016/j.msea.2022.143803.

5. Isayev R., Dzhumaev P. Interaction of a diffusion barrier from the refractory metals with a zirconium alloy and a chrome coating of an accident tolerant fuel // *Nuclear Engineering and Design*. 2023. V. 407. Article number 112307. DOI: 10.1016/J.NUCENGDES.2023.112307.

6. Kashkarov E., Afornu B., Sidelev D., Krinitcyn M., Gouws V., Lider A. Recent advances in protective coatings for accident tolerant Zr-based fuel claddings // *Coatings*. 2021. V. 11, Iss. 5. P. 1–31. DOI: 10.3390/coatings11050557.

7. Houserová J., Vřešťál J., Šob M. Phase diagram calculations in the Co-Mo and Fe-Mo systems using first-principles results for the sigma phase // *Calphad Comput*. 2005. V. 29, Iss. 2. P. 133–139. DOI: 10.1016/j.calphad.2005.06.002..

8. Cheng B., Kim Y., Chou P. Improving Accident Tolerance of Nuclear Fuel with Coated Mo-alloy

Cladding // Nuclear Engineering and Technology. 2015. V. 48, Iss. 1. P. 16–25. DOI: 10.1016/j.net.2015.12.003.

9. Tsurekawa S., Tanaka T., Yoshinaga H. Grain boundary structure, energy and strength in molybdenum // Materials Science and Engineering: A. 1994. V. 176, Iss. 1–2. P. 341–348. DOI: 10.1016/0921-5093(94)90997-0.

10. Majumdar S., Raveendra S., Samajdar I., Bhargava P., Sharma I. G. Densification and grain growth during isothermal sintering of Mo and mechanically alloyed Mo-TZM // Acta Materialia. 2009. V. 57, Iss. 14. P. 4158–4168. DOI: 10.1016/j.actamat.2009.05.013.

11. Chun Y. B., Hwang S. K., Kim M. H., Kwun S. I., Kim Y. S. Effect of Mo on recrystallization characteristics of Zr-Nb-(Sn)-Mo experimental alloys // Journal of Nuclear Materials. 1999. V. 265, Iss. 1–2. P. 28–37. DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00651-5.

12. Zinkevich M., Mattern N. Thermodynamic assessment of the Mo-Zr binary phase diagram // Journal of Phase Equilibria. 2002. V. 23, Iss. 2. P. 156–162. DOI: 10.1361/1054971023604242.

13. Nikulina A. V., Konkov V. F., Peregud M. M., Vorobev E. E. Effect of molybdenum on properties of zirconium components of nuclear reactor core // Nuclear Materials and Energy. 2018. V. 14. P. 8–13. DOI: 10.1016/j.nme.2018.01.001.

14. King D. J. M., Knowles A. J., Bowden D., Wenman M. R., Capp S., Gorley M., Shimwell J., Packer L., Gilbert M. R., Harte A. High temperature zirconium alloys for fusion energy // Journal of Nuclear Materials. 2022. V. 559. Article number 153431. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153431.

15. Ahmad M., Akhter J. I., Ali G., Akhtar M., Choudhry M. A. Characterization of electron beam modified surface of Zircaloy-4 // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 426, Iss. 1–2. P. 176–179. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.02.022.

16. Yang S., Guo Z., Zhang M., Guan Q., Jin Y., Liu Y. Effect of high current pulsed electron beam surface irradiation on the microstructure and electrochemical behavior of zircaloy-4 // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2018. V. 434. P. 81–87. DOI: 10.1016/j.nimb.2018.08.042.

17. Yang S., Guo Z., Zhao L., Guan Q., Zhao L., Liu Y. Microstructures and corrosion resistance of Zircaloy-4 after surface alloying with copper by high-current pulsed electron beam // Applied Surface Science. 2020. V. 501. Article number 144222. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.144222.

18. Markov A. B., Mikov A. V., Ozur G. E., Pa-dei A. G. A PИTM-СП facility for the surface alloying // Instruments and Experimental Techniques. 2011. V. 54. P. 862–866. DOI: 10.1134/S0020441211050149.

19. Markov A., Solovyov A., Yakovlev E., Slobodyan M. Prediction of the composition of surface alloys formed via pulsed melting of preliminary deposited coatings // Materials Chemistry and Physics. 2022. V. 292. Article number 12682. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126821.

20. Pesterev E. A., Solovyov A. V., Yakovlev E. V., Markov A. B. Changes in the Surface Structure and Properties of Zirconium Upon Exposure to a Low-Energy High-Current Electron Beam // Russian Physics Journal. 2023. V. 65, Iss. 10. P. 1650–1656. DOI: 10.1007/s11182-023-02814-6.

21. Соловьев А. В., Марков А. Б., Пестерев Е. А., Яковлев Е. В., Петров В. И. Компьютерное моделирование тепловых полей системы Мо-Zr для формирования покрытий с помощью низкоэнергетического сильнооточного электронного пучка // Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. Томск: ТПУ, 2022. С. 1369–1373. DOI: 10.56761/EFRE2022.N1-P-025205.