

МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ РК
Республиканское государственное предприятие
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
(РГП ИЯФ РК)

УДК 621.38.049.77

Ларионов Александр Сергеевич

**Разработка и исследование нейтронно-поглощающего покрытия из борида
титана**

**Работа, представленная на конференцию - конкурс НИОКР
молодых ученых и специалистов
Национального ядерного центра Республики Казахстан**

(Прикладные исследования)

Руководитель: Чекушина Людмила Васильевна, СНС лаборатории ПБАЭ РГП ИЯФ

Курчатов 2020

АВТОР

Ларионов Александр Сергеевич

Младший научный сотрудник, РГП ИЯФ РК

14.10.1984,

образование высшее (КазНУ им. аль-Фараби),

специальность – физика,

квалификация по диплому – бакалавр,

работает с 2008 г. в лаб. Прикладного и теоретического материаловедения РГП ИЯФ РК,

общий стаж работы – 12 лет.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

СНС лаб. ЛПБАЭ



Чекушина Л.В.

подпись, дата

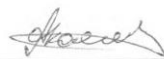
МНС. лаб. ПТМ



Ларионов А.С.

подпись, дата

инж. лаб. ПТМ



Акаев С.О

подпись, дата

инж. лаб. ПТМ



Сатпаев Д.А.

подпись, дата

РЕФЕРАТ

Работа: 20 страниц, 7 рисунков, 5 таблиц, 11 источников литературы.

Объект исследования: Тонкопленочные нейтронно-поглощающие покрытия с системой В-Тi, нанесенные методом магнетронного распыления композитной катодной мишени.

Актуальность: Повышение безопасности хранения отработавшего ядерного топлива, работа выполнена в рамках проекта ГФ МО РК AP05134758.

Цель работы: Разработка технологии получения защитных радиационно-стойких нейтронно-поглощающих покрытий повышенной эффективности.

Задачи исследований:

Отработка технологии нанесения покрытий с системой В-Тi с повышенным содержанием бора;

Определить нейтронно-поглощающие характеристики полученных покрытий;

Изучить структурно-фазовый состав полученных покрытий.

Методика исследований: DC-магнетронное напыление, компьютерное моделирование массопереноса с помощью программного кода MSU, комплексные материаловедческие исследования.

Результаты работы: Проведены эксперименты, в результате которых была разработана методика нанесения нейтронно-поглощающего покрытия из борида титана. Применённый метод формирования покрытия позволил получить напыленный слой, характеризующийся как смесь двух фаз: гексагональная фаза Ti_2B_5 и орторомбической фазой TiB_{12} . Первая является матрицей, вторая представлена в качестве фазы внедрения – равномерно распределённые в матрице частицы диаметром до 0,5 мкм. Матрица имеет зёрненную структуру с размером зерна ~100 - 200 нм. Суммарное содержание бора ~ 80 ат.%, что в 4 раза превышает концентрацию бора в покрытиях, полученных плазменным напылением порошка B_4C .

Моделирование с помощью программного кода MCU показало большую эффективность уменьшения потока тепловых нейтронов покрытием из борида титана по сравнению с существующими аналогами.

Подана заявка в НИИС РК на получение патента на полезную модель, в которой заявлен способ синтеза нейтронно-поглощающего покрытия из борида титана. На заявку было получено положительное решение, согласно которому 24 апреля 2020 года будет выдан охранный документ.

Научная новизна: Впервые в качестве нейтронно-поглощающих покрытий рассмотрено соединение В-Ті, так же впервые соединение борид титана Ti_2B_5 синтезировано методом магнетронного напыления.

Личный вклад автора: Проведение экспериментов, обработка и анализ полученных результатов, написание работы.

Публикации: 28. Из них 10 в базе данных Scopus.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ, УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ И
ТЕРМИНОВ

ВВР-К – водо-водяной реактор Казахстана

ОЯТ – отработанное ядерное топливо

РАО – радиоактивные отходы

ТВС – тепловыделяющая сборка

DC – постоянный ток

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

УКП-2.1 – ускоритель тяжелых ионов РГП ИЯФ РК

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	7
Исследуемый материал, методы исследования	8
1. <i>Расчет эффективности нейтронного поглощения</i>	8
2. <i>Методика напыления покрытия</i>	9
3. <i>Исследование структурно-фазового состава</i>	9
Экспериментальные результаты	10
1. <i>Расчет эффективности нейтронного поглощения</i>	10
2. <i>Напыление покрытия</i>	11
3. <i>Структура и фазовый состав покрытия борида титана на стальной подложке</i>	14
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	199

ВВЕДЕНИЕ

Поиском решения проблемы безопасного хранения отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) занимается большое количество исследователей [1]. На сегодняшний день атомная энергетика вырабатывает более 10 % электроэнергии в мире. Объем накопленного в мире ОЯТ составляет более 310 тысяч тонн. Эти факты заставляют принимать меры для повышения уровня безопасности при хранении ОЯТ. Одним из факторов риска является повышение радиационной опасности в результате регенерации части топлива при облучении термализованными нейтронами. Чтобы ослабить нейтронный поток контейнеры для транспортировки и уплотненного хранения ОЯТ изготавливаются с использованием нейтронно-поглощающих материалов. Основным является бор, поскольку имеет высокое сечение реакции захвата тепловых нейтронов.

Применяется как объемное, так и поверхностное легирование поглощающими материалами. Наибольшее распространение при использовании защитных покрытий имеет структурно аморфный карбид бора [2]. На сегодняшний день известно несколько видов нейтронно-поглощающих покрытий, синтезированных методом плазменного распыления порошка В₄С. Это покрытия марок SAM 2×5, Boraltm, и Metamictm, содержащие от 6 до 15 ат. % бора. Коэффициент поглощения нейтронов в этих покрытиях составляет 0,46 - 0,54 при толщине покрытия около 2 мм [3-5].

В нашей работе речь пойдет о нейтронно-поглощающих покрытиях из боридов титана, нанесенных методом магнетронного напыления. Отличие применённой нами технологии от существующих методов порошково-плазменного нанесения обусловлено тем, что плотность распределения бора зависит не от размеров гранул порошка и расстояния между ними (порядка 100 нанометров), а от параметров кристаллической структуры образующегося соединения (несколько ангстрем). Такой подход позволит добиться повышения нейтронно-поглощающих характеристик при снижении толщины покрытий. Помимо этого, магнетронное напыление позволит добиться лучшей адгезии покрытий без изменения структуры и свойств материала подложки, а также оптимизации физико-механических характеристик.

В настоящее время существуют методики нанесения упрочняющих покрытий на основе боридов металлов применительно к режущему инструменту и в микроэлектронике [6]. В качестве нейтронно-поглощающих материалов, синтезированных магнетронным способом покрытия на основе боридов металлов, ранее не рассматривались. В связи с этим технология нанесения, определение нейтронно-поглощающей способности и физико-механические характеристики таких покрытий требуют детального рассмотрения. Данная работа была проделана в рамках проекта грантового финансирования МО РК AP05134758.

Материал, методы исследования

1. Расчет эффективности нейтронного поглощения

Перед проведением экспериментов был сделан расчет нейтронного поглощения для модельного покрытия. Это позволило получить подтверждение гипотезы о большей эффективности покрытия из борида титана.

Для определения коэффициента ослабления пучка тепловых нейтронов в системе В - Ti использовалось моделирование процесса переноса частиц методом Монте-Карло, реализованном в программе MCU-REA с библиотекой ядерных констант DLC/MCUDAT-2.1 [7]. В качестве подложки для синтеза покрытий выбрана аустенитная нержавеющая конструкционная сталь 12X18H9T [8]. Данная сталь, как и её аналог 12X18H10T, широко используется в качестве конструкционной стали атомной промышленности. Поскольку в методе DC-магнетронного напыления покрытий распыляемая мишень является катодом, она должна состоять из токопроводящего элемента. Бор является диэлектриком, поэтому было принято решение использовать карбид бора В₄С для создания борсодержащей мишени. Исходный материал – порошок карбида бора – содержит некоторое количество BN. Таким образом, полученная мишень может содержать следующие элементы: В, С, N. Эти элементы способны образовывать следующие основные соединения: TiB_x, BN, В₄С, TiC, TiN. Количественно определить фазовый состав покрытия можно только экспериментально, при этом метод магнетронного напыления позволяет регулировать элементный состав изменением параметров распыления. Так как целевой фазой является борид титана со структурой близкой к TiB₂, для модельного расчета коэффициента ослабления пучка тепловых нейтронов эмпирически подобрано следующее соотношение фаз [вес. %]: TiB₂ - 50; BN - 12,5; В₄С - 12,5; TiC - 12,5; TiN - 12,5. В таблице 1 приведена расчётная плотность распределения каждого элемента в модельном покрытии, согласно которому покрытие может содержать ~ 60 % бора.

Таблица 1 – Плотность распределения элементов в модельном покрытии

Элемент	В	Ti	N	С
Плотность, $\times 10^{22}$ ат/см ³	6,4484	2,561	1,598	0,51136

Плотность потока тепловых нейтронов была выбрана исходя из нейтронных характеристик активной зоны ядерного реактора ВВР-К и составила 2×10^{14} [н/см²×с].

Для расчета степени ослабления потока нейтронов была определена плотность потока нейтронов в стали 12X18H9T без покрытия (f_1) и с учетом покрытия различной толщины ($f_{1,2,\dots,n}$).

Согласно формуле (1) для каждого значения толщины покрытия рассчитано ослабление потока тепловых нейтронов в К раз [%].

$$K = [(f_1 - f_{1,2, \dots, n}) / f_1] \times 100\% \quad (1)$$

2. Методика напыления покрытия

В качестве подложки для нанесения покрытий использовалась аустенитная нержавеющая сталь 12Х18Н9Т. Элементный состав, согласно РФА-анализу на спектрометре S1 TITAN (Bruker AXS) и ЭДС-анализу на сканирующем электронном микроскопе PHENOM XL (Phenom-World), представлен в таблице 2. Образцы изготавливались в форме параллелепипеда размерами 20×2×0,3 мм³. Поверхность образцов подвергалась шлифовке (тонкая шлифовка, полировка), шероховатость не хуже Ra = 150 нм.

Таблица 2 – Элементный состав стали 12Х18Н9Т

Эл-т	Fe	Cr	Ni	C	Si	Mg	In	Ru	Cu	Ti	Mo	V	W
Ат.%	71.46	16.88	8.74	4,23	1.38	0.49	0.43	0.38	0.26	0.14	0.04	<<0.08	<<0.08

При изготовлении катодной мишени для магнетрона использовался карбид бора В₄С. Для большего увеличения электропроводности в мишень был добавлен титан. Таким образом, магнетронная мишень представляла собой спеченную смесь порошков В₄С и Ti с соотношением по массе 1:1. Фракция порошков от 10 до 200 мкм. Получение катодной мишени для магнетронной установки проводилось путем горячего прессования смеси порошков В₄С и Ti в вакууме при давлении ~ 300 МПа и температуре ~ 800 °С с последующим отжигом при температуре 1250 °С. Диаметр мишени 40 мм, толщина 4 мм. Такая конфигурация мишени позволяет не только повысить электропроводность, но и сократить время нанесения покрытия.

Напыление мишени проводили на двухканальной магнетронной установке ВУП-5М (DC). В рабочей камере создавался вакуум ~ 10⁻⁵ Па, затем нагнетался плазмообразующий газ (Ar), давление которого составляло ~ 2×10⁻³ Па. На магнетрон подавалось напряжение 600 В и ток 70 мА (мощность 42 Вт). Время распыления составляло 30 минут.

3. Исследование структурно-фазового состава

Контроль элементного состава полученной мишени осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа PHENOM XL (Phenom-World). Рентгенофазовый анализ

(XRD) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения медной трубки CuK α . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных Crystallography Open Database (COD). Условия съемки рентгеновских дифрактограмм: Voltage – 40 kV, Current – 25 mA, $2\theta = 20-82^\circ$, шаг, 0.03° , время стояния в точке – 1 сек., в качестве поглотителя использовался никелевый коллер. Толщина плёнки определялась методом резерфордского обратного рассеяния (ROP) на протонах с энергией 1 МэВ на ускорителе тяжёлых ионов УКП-2-1 (ИЯФ, Казахстан). Морфология поверхности полученного покрытия исследовалась методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), реализованном в сканирующем микроскопе – нанотвердомере Наноскан - компакт (Россия).

Экспериментальные результаты

1. Расчет эффективности нейтронного поглощения

Расчеты параметров ослабления нейтронного потока показали, что длина релаксации тепловых нейтронов в покрытии, на которой поток нейтронов ослабляется в e раз ($\sim 36,76\%$), составляет ~ 90 мкм. В таблице 3 приведены расчетные значения поглощения для разной толщины модельного покрытия.

Таблица 3 – Ослабление потока тепловых нейтронов в покрытии различной толщины

Толщина, мкм	1	3	5	90	100	350
Ослабление, %	1,14	4,5	5,5	37	39	67
Толщина, мм	0,65	1	2	2,5	3	6
Ослабление, %	74	78	80	80,4	82,5	84,2
Толщина, мм	9	25	199	400		
Ослабление, %	86	89,7	90,8	90,8		

На рисунке 1 приведена зависимость степени ослабления потока тепловых нейтронов от толщины нейтронно-поглощающего покрытия. Из рисунка видно, что ослабление потока зависит от толщины покрытия только до значения толщины ~ 1 мм. Далее увеличение толщины покрытия не оказывает значительного влияния на степень ослабления потока тепловых нейтронов. Следовательно, решающее значение для эффективного поглощения тепловых нейтронов защитным покрытием имеет концентрация бора.

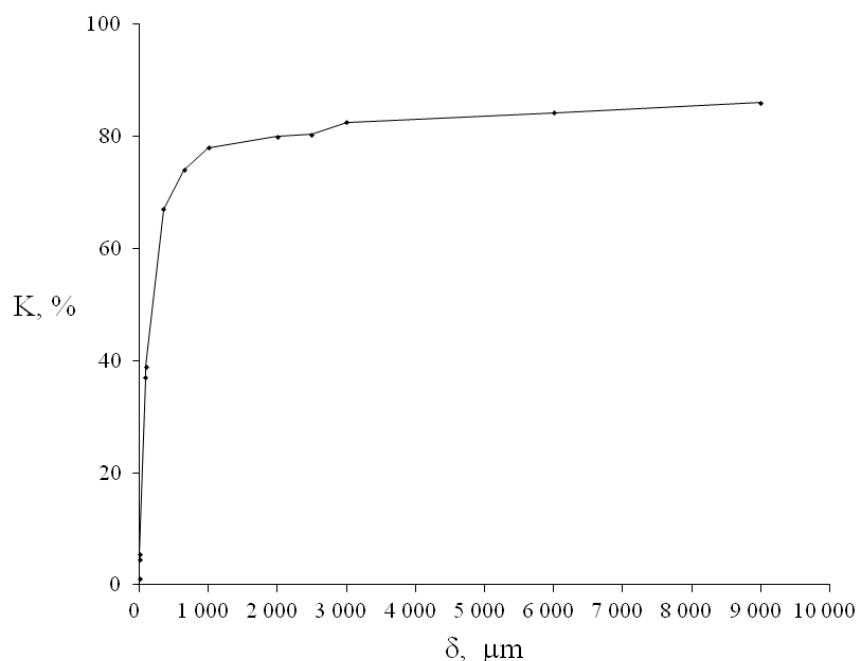


Рисунок 1 – Зависимость степени ослабления потока тепловых нейтронов от толщины нейтронно-поглощающего покрытия

Значение плотности потока тепловых нейтронов в отработанном ядерном топливе в зависимости от выгорания ниже на 3-5 порядков. Таким образом, приведенные выше результаты модельных расчетов подтверждают перспективность создания нейтронно-поглощающих покрытий с системой В-Ті.

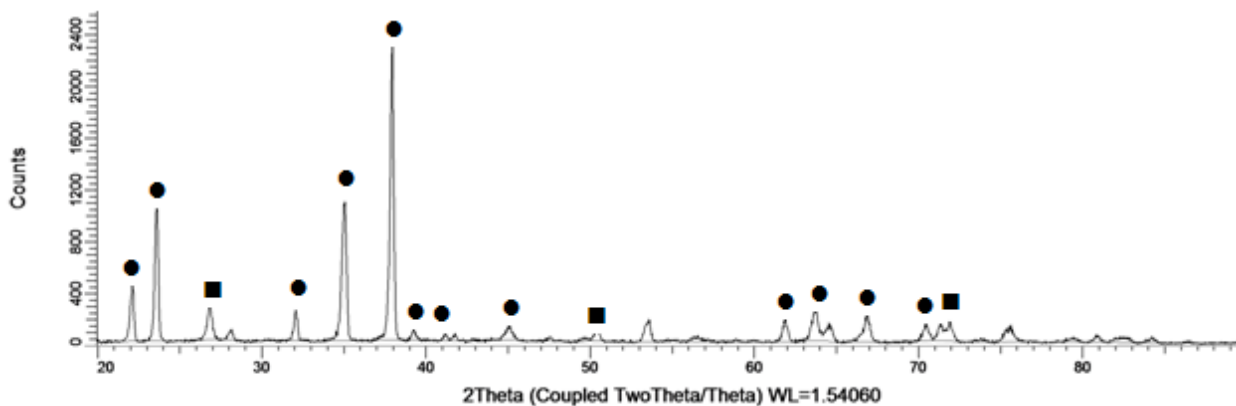
Следовательно, для достижения поставленных целей необходимо синтезировать методом магнетронного распыления покрытие составом, близким к TiB_2 , толщина которого должна быть не менее 1 мкм, что является оптимальным значением толщины для изучения ослабления потока тепловых нейтронов.

2. Напыление покрытия

При планировании эксперимента предполагалось проводить синтез бориды титана по стандартной схеме, путём распыления двух магнетронных мишеней – борсодержащей и титановой. Поскольку чистый бор, как было сказано выше, является диэлектриком, был использован порошок карбида бора B_4C . На рисунке 2 приведена рентгеновская дифрактограмма полученной катодной мишени.

Материал мишени обладает достаточной степенью кристалличности, низким содержанием дефектов. Согласно базе данных COD в структуре содержатся две основные фазы – B_4C (COD 4124697) и BN (COD 2016170). Материал достаточно плотный для использования в качестве магнетронной мишени.

В процессе проведения эксперимента по распылению данной мишени не удалось создать стабильный тлеющий разряд. Было сделано предположение, что недостаточно высока электропроводность материала мишени.

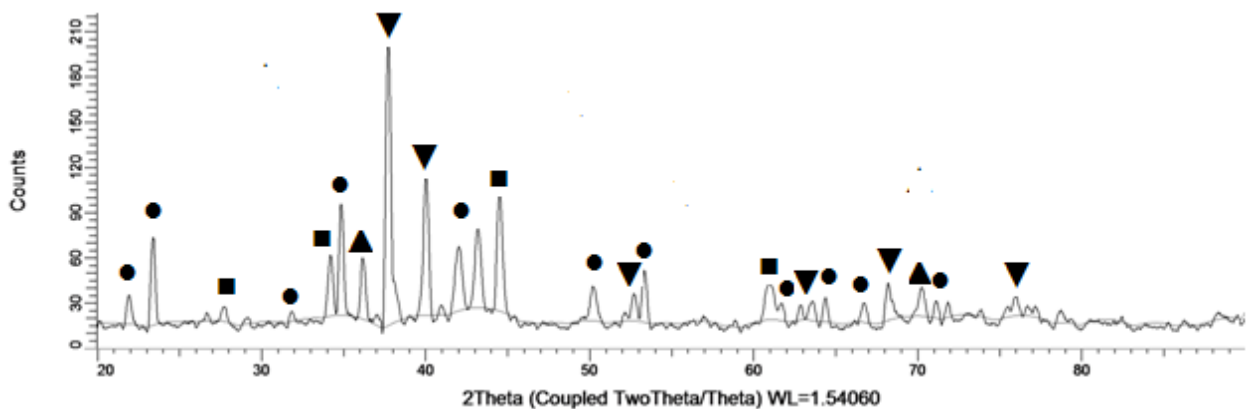


● – B_4C , ■ – BN .

Рисунок 2 – Рентгеновская дифрактограмма экспериментальной мишени из карбида бора

В связи с этим, было предложено повысить электропроводность добавлением в мишень порошка титана. Помимо повышения электропроводности, это позволит отказаться от использования второй мишени, так как фактически две мишени объединяются в одну композитную мишень. Ещё одним плюсом является то, что отпадёт необходимость перемещения подложки в процессе напыления. При одновременном напылении из двух магнетронных мишеней подложка крепится в держателе на боковую поверхность вращающегося барабана, что обеспечивает попеременное осаждение элементов каждой из мишеней. Отсутствие вращения сократит время синтеза, снизит нецелевой расход исходного материала и позволит стабильно получать плёнки с устойчивой структурой даже при многократном использовании мишени. Благодаря данной особенности значительно упрощается методика синтеза покрытия.

На рисунке 3 приведена рентгеновская дифрактограмма полученной магнетронной мишени сложного состава. Фазовый состав материала мишени следующий: B_4C (COD 4124697), BN (COD 2016170), TiB_2 (COD 2002799) и OTi_6 (COD 1529955).



● – B_4C , ■ – TiB_2 , ▼ – Ti_6O , ▲ – BN .

Рисунок 3 – Рентгеновская дифрактограмма экспериментальной композитной мишени

На рисунке 4 приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности мишени. Можно видеть, что порошки B_4C (темные гранулы) и Ti (светлые гранулы) равномерно распределены в мишени. Сопоставляя с данными дифрактограммы, можно сказать, что на границах гранул начался процесс взаимной диффузии, что обеспечило достаточную спекаемость и, как следствие, однородность состава.

При экспериментальном магнетронном распылении удалось получить стабильный пучок плазмы при мощности магнетрона в диапазоне 20 - 45 Вт. В результате были синтезированы экспериментальные образцы покрытия, исследование структуры которых приведено ниже.

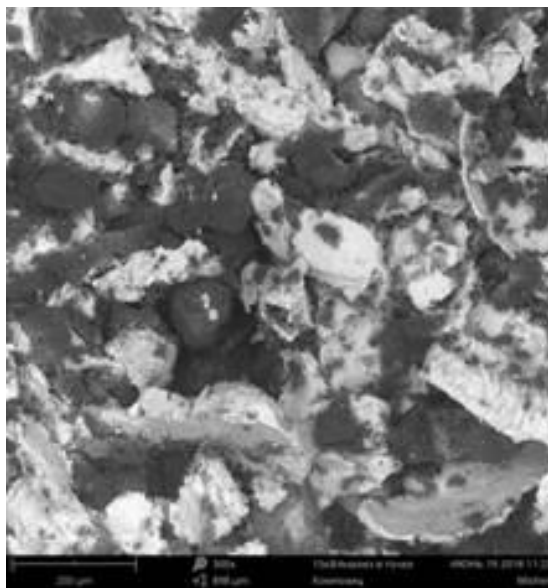


Рисунок 4 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности экспериментальной магнетронной мишени

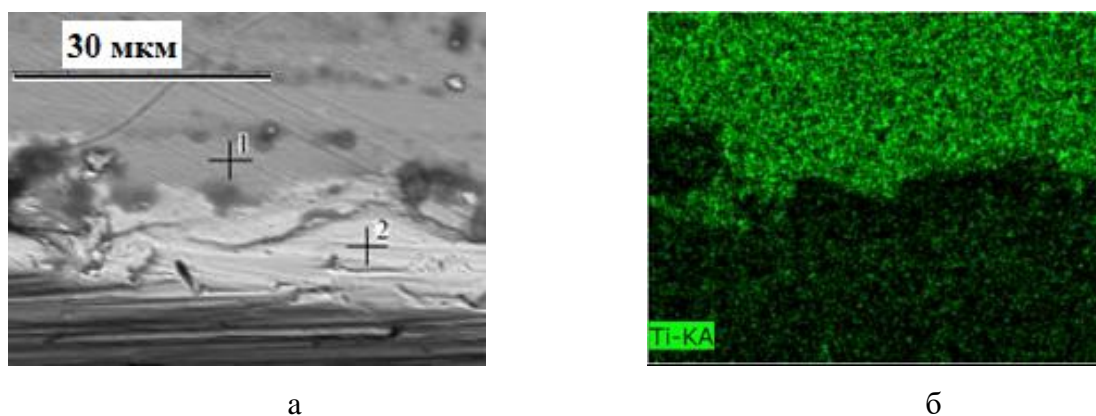
3. Структура и фазовый состав покрытия борида титана на стальной подложке

Согласно РОР-анализу толщина покрытия составляет 370 нм. Глубина проникновения электронов в материал при ЭДС-анализе составляет ~ 1 мкм, что превосходит толщину полученной плёнки. Полученный спектр содержит данные по составу, как покрытия, так и подложки. Для уточнения соотношения элементов в покрытии анализ проводился на участке с покрытием и без него (таблица 4). Для этого образец при исследовании располагался под углом ~45° к детектору. Такой ракурс обеспечил возможность наблюдать край образца с видимым контрастом между подложкой и покрытием.

Таблица 4 – Элементный состав образца в области с покрытием и без покрытия

Точка измерения	Элементный состав, ат.%							
	Fe	B	C	O	Cr	Ti	Ni	Si
1	29.0	25.6	16.9	13,6	7.8	4.3	2.3	0.5
2	53.3	2.9	24.3	0,2	13.3	0.1	5.6	0.3

На рисунке 5 показана поверхность образца с указанием точек, в которых проводился анализ (а) и распределение Ti на поверхности (б).



а – расположение точек проведения спектрального анализа (1 – на участке с покрытием, 2 – на участке без покрытия); б – карта распределения Ti на поверхности.

Рисунок 5 – Поверхность образца с покрытием системы В-Ti

Карта распределения Ti на поверхности, по контрасту его содержания в материале подложки и в покрытии, позволяет определить границу этого покрытия. В таблице 4 приведен элементный состав в точках 1 и 2. Сравнивая соотношение элементов в объёме материала на участке с

покрытием и без него, можно определить, что ~55% спектра в точке с покрытием отображает состав подложки. В связи с условиями эксперимента, покрытие не может содержать Fe, а подложка не может содержать В. Принимая во внимание, что содержание титана в подложке пренебрежимо мало, можно утверждать, что покрытие содержит преимущественно Ti и B с соотношением 1:6 соответственно и с присутствием O. Следовательно, содержание бора в полученном покрытии составляет в среднем порядка 80 ат. %.

Дифрактограмма исследуемого образца представлена на рисунке 6. Исследуемый образец представляет собой поликристаллическую структуру с высокой степенью текстурированности и кристалличности. Наиболее интенсивные дифракционные пики характерны для фазы аустенитной стали (PDF# 00-033-0397), которая использовалась в качестве подложки для напыления. Детальный анализ дифракционных пиков показал, что пики при $2\theta = 50 - 51^\circ$ и $2\theta = 64 - 65^\circ$ имеют уширение в область больших углов и дополнительные мало интенсивные максимумы, наличие которых может быть обусловлено наличием дополнительных фаз, характерных для напыленного слоя борида титана. На основе полученных дифрактограмм с применением метода Ритвельда был определен фазовый состав покрытия исследуемого образца.

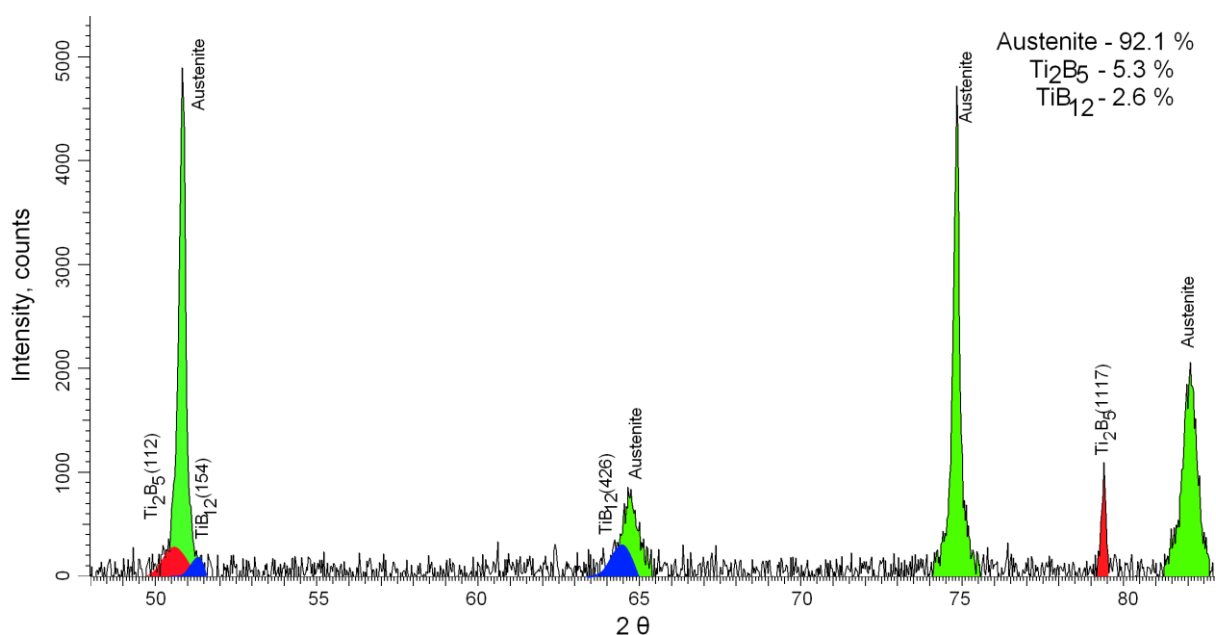


Рисунок 6 – Дифрактограмма исследуемого образца

Согласно полученным данным, покрытие характеризуется смесью двух фаз: гексагональной фазой Ti_2B_5 с пространственной сингонией $R(0)$, и орторомбической фазой TiB_{12} с пространственной сингонией I_{mma} (74). Определение объемной доли вклада фаз характерных для борида титана проводилось с помощью уравнения (2):

$$V_{\text{admixture}} = \frac{RI_{\text{phase}}}{I_{\text{admixture}} + RI_{\text{phase}}}, \quad (2)$$

Здесь I_{phase} – средняя интегральная интенсивность основной фазы дифракционной линии, $I_{\text{admixture}}$ – средняя интегральная интенсивность дополнительной фазы, R – структурный коэффициент, равный 1.45. Согласно полученным данным, вклад фаз, характерных для напыленного слоя, составляет 7.9%. При этом необходимо учитывать тот факт, что напылённый слой составляет 5-7% от общего исследуемого объема. Анализ содержания фаз без учета подложки показал следующее соотношение содержания фаз – 66.8% для фазы Ti_2B_5 и 33.2% для фазы TiB_{12} .

Анализируя величину ширины и площади линии дифракционных максимумов, можно оценить вклад различных дефектов в изменение свойств материала. При этом увеличение ширины дифракционных линий может быть обусловлено микронапряжениями в структуре, которые связаны с накоплением дислокаций, а также дроблением кристаллитов, связанным с процессами кристаллизации. Анализ угловой зависимости физического уширения позволяет оценить влияние обоих факторов. Для оценки влияния был применен метод Williamson-Hall, в основе которого лежит соотношение (3):

$$\begin{aligned} \beta^2 &= W_{\text{size}}^2 + W_{\text{strain}}^2, \\ W_{\text{size}}^2 &= \left(\frac{\lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \right)^2, \\ W_{\text{strain}}^2 &= (4 \cdot \varepsilon \cdot \tan(\theta))^2, \end{aligned} \quad (3)$$

где β – физическое уширение дифракционного максимума, λ – длина волны рентгеновского излучения (1.54 Å), D – размер кристаллитов, θ – Брегговский угол дифракции, ε – величина микронапряжений в решетке. Согласно полученным данным, основной вклад в уширение и изменение формы дифракционных максимумов оказывают микронапряжения, возникающие в процессе кристаллизации при синтезе покрытия. Микронапряжения оценивались на основе анализа смещения дифракционных пиков, вычисленных согласно уравнению (4):

$$microstrain = \frac{d_{exp} - d_0}{d_0}, \quad (4)$$

где d_{exp} , d_0 – межплоскостные расстояния экспериментально измеренное, эталонное значение согласно базе данных PDF 2.

Коэффициент деформации структуры был вычислен при помощи уравнения (5):

$$\varepsilon = \left| \frac{a_0 - a}{a_0} \right|, \quad (5)$$

где a_0 и a – эталонное и экспериментально полученные значения параметра элементарной ячейки.

Изменение параметров кристаллической решетки, обусловленное возникающими искажениями и деформацией в структуре, приводит к изменению объема кристаллической решетки и, следовательно, плотности материала. Плотность материала рассчитывалась с помощью формулы (6):

$$P = \frac{1.6602 \sum AZ}{V_o}, \quad (6)$$

где V_0 – объем элементарной ячейки, Z – число атомов в кристаллической ячейке, A – атомный вес атомов. Интегральная пористость исследуемых образцов находилась согласно формуле (7):

$$P_{dil} = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) * 100\%, \quad (7)$$

где p_0 – плотность эталонного образца.

В таблице 5 представлены данные основных кристаллографических характеристик исследуемого образца. Отсутствие фазы, содержащей кислород, даёт основание предполагать, что кислород в основном располагается в дефектах (порах), а так же в виде окисной (боратной) пленки слишком малой для анализа толщины.

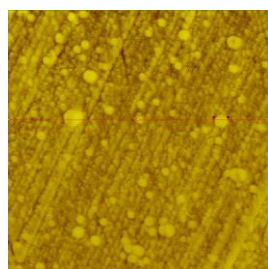
Приведенные выше результаты исследований структуры и состава синтезированного покрытия показали, что фазовый состав полученных методом магнетронного напыления покрытий представляет собой смесь фаз, состоящий из 66.8% ω – фазы гемипентаборида титана Ti_2B_5 с небольшим количеством (33.2%) примеси β – фазы додекаборида титана TiB_{12} . Среднее

содержание атомов бора в покрытии ~ 80%. Плотность распределения атомов бора в среднем составляет $\rho_B = 6.30168 \times 10^{22}$ ат/см³, для титана $\rho_{Ti} = 4.46825 \times 10^{22}$ ат./см³. Это существенно выше содержания бора в покрытиях синтезированных другими, широко используемыми в настоящее время методами, например, такими как плазменное напыление.

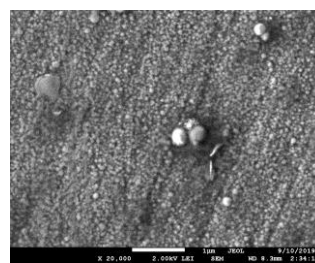
Таблица 5 – Данные кристаллографических характеристик

Фаза	Параметры кристаллической решетки, Å	Микронапряжения, %		Коэффициент деформации решетки	Плотность, г/см ³	Интегральная пористость, %
		(112)	0.036			
Ti ₂ B ₅	a _{exp} =3.63215	(112)	0.036	0.0012	3.971	0.75
	c _{exp} =27.41830	(1117)	0.16			
TiB ₁₂	a _{exp} =12.55430	(154)	0.142	0.01	2.703	1.27
	b _{exp} =12.81759	(426)	0.069			
	c _{exp} =10.16583					

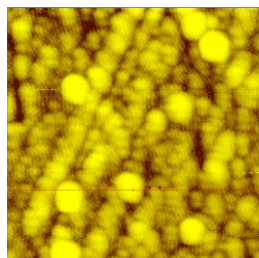
На рисунке 7 показана структура поверхности покрытия, полученная методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Покрытие состоит из частиц диаметром 10 - 200 нм, при небольшом увеличении видно, что оно повторяет рельеф подложки.



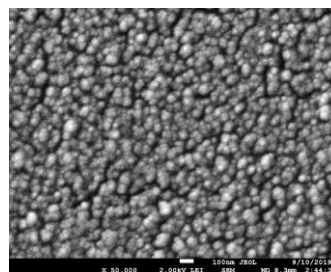
а



б



в



г

Рисунок 7 – Поверхность покрытия: а- СЗМ, увеличение $\times 8000$; б- СЭМ, увеличение $\times 20\,000$; в- СЗМ; увеличение $\times 40\,000$; г- СЭМ, увеличение $\times 50\,000$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применённый метод формирования покрытия позволил получить напыленный слой, характеризующийся как смесь двух фаз: гексагональная фаза Ti_2B_5 и орторомбической фазой TiB_{12} . Первая является матрицей, вторая представлена в качестве фазы внедрения – равномерно распределённые в матрице частицы диаметром до 0,5 мкм. Матрица имеет зёрненную структуру с размером зерна ~10 - 200 нм. Высокая плотность распределения бора в покрытии дает суммарное содержание бора ~ 80 ат.%, что в 4 раза превышает концентрацию бора в покрытиях, полученных плазменным напылением порошка B_4C .

Моделирование с помощью программного кода MCU показало большую эффективность уменьшения потока тепловых нейтронов покрытием из борида титана по сравнению с существующими аналогами. В настоящее время мы проводим исследования, целью которых является экспериментальное подтверждение эффективности покрытий из борида титана. В качестве источников нейтронов используется критический стенд Института ядерной физики РК и радиоизотопный источник нейтронов (Pu-Be).

Полученные результаты доложены на международных конференциях и опубликованы в журналах, индексируемых в базе Scopus [9-10].

Подана заявка в НИИС РК на получение патента на полезную модель, в которой заявлен способ синтеза нейтронно-поглощающего покрытия из борида титана [11]. На заявку было получено положительное решение, согласно которому до октября 2020 года будет выдан охранный документ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Н. С. Цебаковская, С. С. Уткин, И. В. Капырин (ИБРАЭ РАН), Н. В. Медянцева, А. В. Шамина (НО РАО), под редакцией И. И. Линге и Ю. Д. Полякова. *Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО*, М.: Изд-во «Комтехпринт», 2015. 208 с.
2. J. S. Choi, C. K. Lee, B. L. Anderson, M. Sutton, B. B. Ebbinghaus. *Applications of Neutron-Absorbing Structural-Amorphous Metal (SAM) Coatings for Criticality Safety Controls of Used Fuel Storage, Transportation, and Disposal*. ICNC 2015 Charlotte, NC, United States September 13-17, 2015.
3. Kalugin M.A., Oleynik D.S., Shkarovsky D.A. Overview of the MCU Monte Carlo Software Package / *Annals of Nuclear Energy*. – 2015. – V.82. – P.54-62.
4. В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин и др. *Марочник сталей и сплавов*. — М.: Машиностроение, 1989. — 640 с.
5. Sevryukov O. N., Fedotov V. T. and Polyansky A.A. Neutron-absorbing amorphous alloys for cladding coatings // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – V. 130. – P. 1-6.
6. Гальченко Н.К., Самарцев В.П., Колесникова К.А. и др. Принципы формирования защитных покрытий на основе диборида титана на поверхности металлических катодов при плазменном напылении // *Вестник ТГУ*. – 2013. – Т.18, вып.4. – С. 1815-1816.
7. Иванов В.Н., Конакова Р.В., Миленин В.В., Стовповой М.А. Контактующие пленки боридов и нитридов титана в арсенидгаллиевых СВЧ-приборах // *Технологии и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2002. – №6. – С. 54-56.
8. Разуваев Е.И., Капитаненко Д.В. Влияние термомеханической обработки на структуру и свойства аустенитных сталей // *Труды ВИАМ*. – 2013. – № 5. – С. 2
9. Larionov A.S., Zhakanbaeyev E.A., Kozlovski A.L., Dikov A.S., Kislitsin S.B., Chekushina L.V. Synthesis of boride-titanium coatings by magnetron sputtering of composite targetss. // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. – 2018. – Vol. 2(3). – P. 251-258.
10. Larionov A.S., Chekushina L.V., E.E. Suslov «Development and Investigation of High-Strength Neutron-Absorbing Composite Coatings Based on Borides of Metals» // *Materials Science Forum*. – 2019. – Vol. 945. – P. 660-664,.
11. Ларионов А.С., Суслов Е.Е., Диков А.С. Способ нанесения нейтронно-поглощающего покрытия из борида титана // *Заявка на патент РК – Полезная модель*. – 18.10.2019. – вход. № 2019 – 44317, штрих-код – 2105319. – 9 с.