

УДК 621.039.6; 533.9.08; 621.039.66

КАРБИДИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА В ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ**Жанболатова Г.К., Бакланов В.В., Туленбергенов Т.Р., Миниязов А.Ж., Соколов И.А.***Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан**E-mail: kaiyrdy@nnc.kz*

В данной работе рассматривается метод карбидизации поверхности вольфрама с применением пучково-плазменного разряда, который был осуществлен на плазменно-пучковой установке для выявления особенностей данного подхода карбидизации. Отличительной особенностью реализованного метода является то, что он наиболее близок к процессам, которые могут вызвать карбидизацию поверхности при эксплуатации термоядерных установок. Данный метод позволяет изменять параметры эксперимента для получения конкретного покрытия с заданными характеристиками. В результате проведенных экспериментальных работ установлено, что при температуре 1500 °С при времени экспозиции 600 с образуется полукарбид W_2C , а при увеличении времени до 3600 с образуется монокарбид WC вольфрама.

Ключевые слова: метан, карбид вольфрама, покрытие, плазменное напыление, плазма, пучково-плазменный разряд.

ВВЕДЕНИЕ

Высокая температура плавления, высокий порог распыления и низкое накопление трития создают предпосылки для использования вольфрама в качестве материала, обращенного к плазме, и структурных компонентов термоядерных реакторов [1, 2]. Однако интенсивное воздействие тепловых потоков на материал могут привести к значительному накоплению поверхностных повреждений. В связи с этим, улучшение физических, тепловых и механических характеристик поверхности вольфрама является одной из главных задач в области термоядерной энергетики.

Образование соединений вольфрама и углерода, а также взаимодействие их с плазмой изначально изучалось, поскольку предполагалось использовать графит и вольфрам в качестве кандидатных материалов для дивертора термоядерного реактора [3–5]. Образование тонкого поверхностного слоя карбида вольфрама (WC) можно рассматривать как альтернативный способ улучшения его эксплуатационных характеристик при контакте с плазмой, в частности его эрозивной стойкости. Карбид вольфрама (WC) обладает более низкой теплопроводностью, чем вольфрам, при этом имеет аналогичные характеристики теплового расширения, с достаточной электропроводностью и высокой температурой плавления [6].

В настоящее время существует много различных методов получения покрытий на рабочих поверхностях конструкционных материалов. Их можно разделить на три основные группы с учетом специфики протекания процессов формирования покрытий [7–8]. К первой группе относятся химико-термические методы, при которых формирование покрытий осуществляется преимущественно за счет диффузионных реакций между насыщающими элементами и структурами инструментального материала. Во вторую группу входят методы химического осаждения покрытий из газовой фазы, в которых формирование покрытий происходит за счёт реакций между парогазовыми смеша-

ми, состоящими из соединения металлоносителя, носителя второго компонента, служащего, как газом-транспортёром, так и восстановителем. К третьей группе можно отнести методы физического осаждения покрытий из газовой фазы, где формирование покрытий идет за счет испарения тугоплавкого металла-образователя соединения покрытий, его частичной или полной ионизации, распыления, подачи реакционного газа, химических и плазмохимических реакций, конденсации покрытия на рабочих поверхностях металлов [9–12].

Методы плазменного напыления покрытий считаются одними из эффективных методов, так как осаждение можно проводить с помощью низкотемпературной плазмы. Данные методы позволяют использовать различные материалы: металлы, сплавы, окислы, карбиды, нитриды, бориды, пластмассы и их различные комбинации; наносить их в несколько слоев, получая покрытия со специальными характеристиками; улучшить качество покрытий. К основным недостаткам метода можно отнести малую эффективность и неэкономичность процесса напыления. В плазменных методах используют микроволновую плазму, высокочастотную плазму и газоразрядную плазму.

В данной работе рассматривается метод карбидизации поверхности вольфрама с применением пучково-плазменного разряда, который был осуществлен на плазменно-пучковой установке (ППУ) для выявления особенностей данного подхода карбидизации.

1 ПОВЕРХНОСТНАЯ КАРБИДИЗАЦИЯ ВОЛЬФРАМА НА ПЛАЗМЕННО-ПУЧКОВОЙ УСТАНОВКЕ**1.1 Понятие о ППР**

Генерация газоразрядной плазмы осуществляется с использованием тлеющего, дугового, искрового и др. разрядов. К этому ряду также можно добавить пучково-плазменный разряд (ППР). По сравнению с другими типами разрядов основные характеристики ППР (плотность плазмы, ее состав и электронный

энергетический спектр) можно варьировать в широком диапазоне, изменяя режим работы электронной пушки, а также распределение магнитного поля, состав и плотность рабочего газа.

Пучково-плазменным разрядом принято называть явление, связанное с образованием плазмы при прохождении через газ достаточно мощного электронного пучка, причем концентрация и площадь поперечного сечения образующейся плазмы могут значительно (на несколько порядков) превышать концентрацию электронов и площадь поперечного сечения первичного пучка. Характерным для пучково-плазменного разряда является передача значительной энергии электронов пучка плазме, что реализуется при бесстолкновительном режиме распространения электронов и связано с коллективными взаимодействиями в системе плазма-пучок. В представляемой работе ППР используется для поверхностной карбидизации вольфрама.

2.1 Описание установки

Эксперименты по получению карбидизированного слоя на поверхности W проводились на ППУ [13, 14]. Данная установка предназначена для тестирования методик измерения параметров ППР при исследовании взаимодействия плазмы КТМ с материалами, для проведения испытаний диагностического оборудования и материалов КТМ, а также для развития существующих и разработки новых методов моделирования нагрузок на конструкционные материалы, изучения свойств и поведения материалов после взаимодействия с плазмой.

Основными узлами ППУ являются: электронная пушка, газоразрядная камера ППР, электромагнитная система для создания продольного магнитного поля, вакуумная камера взаимодействия ППР с материалом и диагностическая система плазмы. Общая схема установки приведена на рисунке 1.

Принцип работы установки состоит в следующем. Электронная пушка формирует аксиально-симметричный электронный пучок. Катод пушки подогревается электронной бомбардировкой с нити подогревателя.

Мощность пушки регулируется мощностью подогрева катода и подачей ускоряющего напряжения на катод. Автономная откачка ППУ с системой диафрагм обеспечивает вакуумный перепад между камерой электронной пушки и камерой взаимодействия. Электронный пучок взаимодействует с рабочим газом в разрядной камере, образуя ППР. Электромагнитная система создает продольное магнитное поле на оси установки до 0,1 Тл и позволяет управлять геометрией ППР. В итоге, в камере взаимодействия ППР происходит взаимодействие низкотемпературной плазмы с материалом, размещенного на мишенном устройстве.

2.2 Физические и химические процессы, происходящие при поверхностной карбидизации вольфрама при плазменном воздействии

Взаимодействие плазмы с поверхностью материалов является важным направлением исследований в области развития управляемого термоядерного синтеза, а также лежит в основе многочисленных технологических процессов, связанных с модификацией поверхности материалов для улучшения прочностных, антикоррозионных свойств и т.д. Так как поверхность, обращенная к плазме, подвергается воздействию ионов, электронов, нейтральных атомов, молекул и их фрагментов в различных состояниях возбуждения, а также электромагнитного излучения.

При воздействии ионов с поверхностью возможны следующие виды процессов: обратное рассеяние иона атомом или группой атомов; атомная и внутренняя дислокация; физическое распыление, т.е. удаление с поверхности атомов при передаче большого импульса иона; отражение ионов от поверхности в виде нейтральных частиц в результате оже-нейтрализации; вторичная ион-электронная эмиссия; адсорбция; образование на поверхности новых химических соединений, что имеет отражение в данной работе. Некоторые элементарные процессы при взаимодействии плазмы с поверхностью твердого тела показаны на рисунке 2.

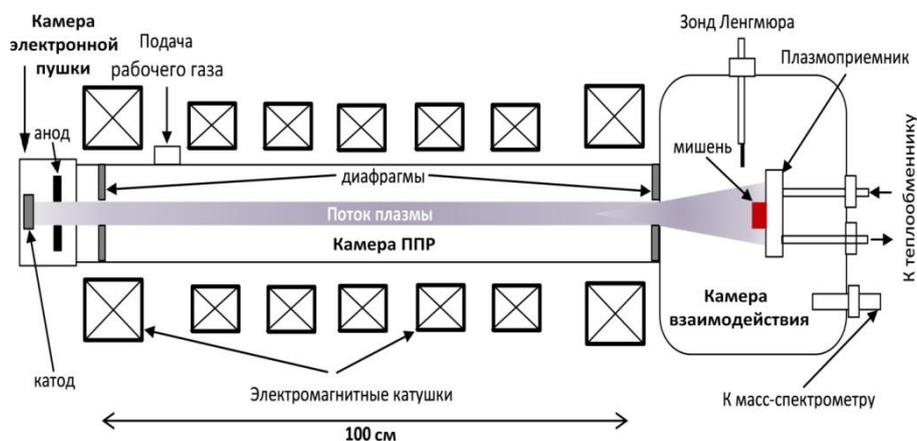
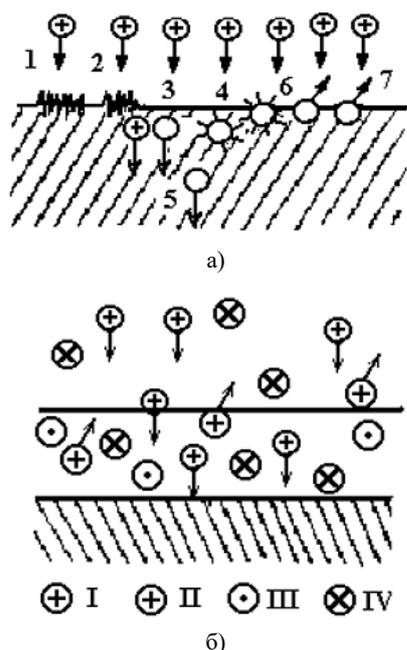


Рисунок 1. Принципиальная схема ППУ



1 – химические реакции; 2 – изменение топографии поверхности; 3 – сорбция атомов и ионов; 4 – дефектообразование; 5 – имплантация; 6 – десорбция; 7 – распыление. I – первичные ионы; II – вторичные ионы; III – вторичные электроны; IV – распыляемые частицы

Рисунок 2. Элементарные процессы при взаимодействии плазмы с поверхностью твердого тела: на поверхности и в приповерхностной зоне (а), у поверхности (б) [15–17]

Вероятность каждого из процессов зависит от свойств ионов, попадающих на поверхность: масса, величина заряда, скорость движения ионов и угол столкновения с поверхностью. Немаловажную роль в таких процессах играет состав, температура, физико-энергетические свойства и топография поверхностного слоя материала.

На рисунке 3 показана диаграмма, показывающая возможность осуществления различных технологических процессов в зависимости от основных параметров процесса – энергии E_i и плотности тока n ускоренных ионов [17, 18].

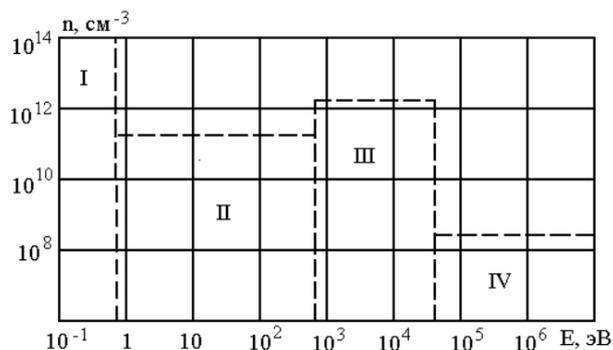


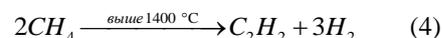
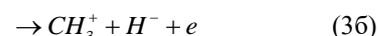
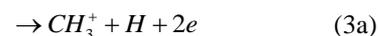
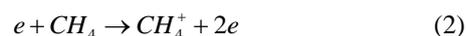
Рисунок 3. Диаграмма основных параметров плазмы – энергия E_i и плотность тока ускоренных ионов n , определяющие вид технологического процесса [17, 18]

Область I диаграммы ($E_i < 1$ эВ) соответствует процессам с тепловой природой (традиционные методы химии и металлургии, включая низкотемпературные плазменные процессы). Для вакуумно-плазменной технологии нанесения покрытий эта область соответствует вакуумному испарению и конденсации. Основным эффектом для области II диаграммы ($E_i \sim 100\text{--}10^3$ эВ) является конденсация из ускоренного ионного потока. Эти процессы соответствуют ионному осаждению (иногда называемые конденсацией с ионной бомбардировкой). При энергиях, входящих в III область диаграммы ($E_i \sim 10^3\text{--}10^4$ эВ), возрастает распыление поверхности, и начинают проявляться эффекты внедрения ионов вглубь кристаллической решетки. Эта область энергии соответствует процессам ионного травления, катодного распыления, ионной очистки. Область IV диаграммы ($E_i \sim 5 \cdot 10^4\text{--}5 \cdot 10^7$ эВ) соответствует процессам ионного внедрения или имплантации ионов.

Для проведения поверхностной карбидизации вольфрама на ППУ используется плазмообразующий газ в виде метана (CH_4). В основе процесса получения карбида вольфрама лежит прямая реакция:



Процесс карбидизации на ППУ идет с участием углеводородов, образующихся при запуске метана в разрядную зону в результате ионизации электронным пучком. Особенности строения молекулы метана при взаимодействии с электронами приводят к довольно большому разнообразию возможных реакций: реакция (2) описывает процесс однократной ионизации, в результате которой образуется молекулярный ион, реакция (3а)-(3б) соответствуют процессам диссоциативной ионизации с образованием фрагментных ионов и нейтральных осколков, а реакция (4) соответствуют разложению метана [18].



Во время проведения экспериментов по карбидизации вольфрама данные реакции протекают в камере взаимодействия, о чем свидетельствует диаграмма остаточных газов, приведенная на рисунке 4. На диаграмме видно, что в камере взаимодействия преобладают молекулы водорода, радикалы метана и ацетилена.

Для проведения поверхностной карбидизации вольфрама был реализован режим, соответствующий области II диаграммы на рисунке 3. Энергия ионов CH_4 составляла 500 эВ и выдерживалась длительность облучения 600 и 3600 секунд исходя из ранее полученных результатов [19]. Условия проведения эксперимента показаны в таблице.

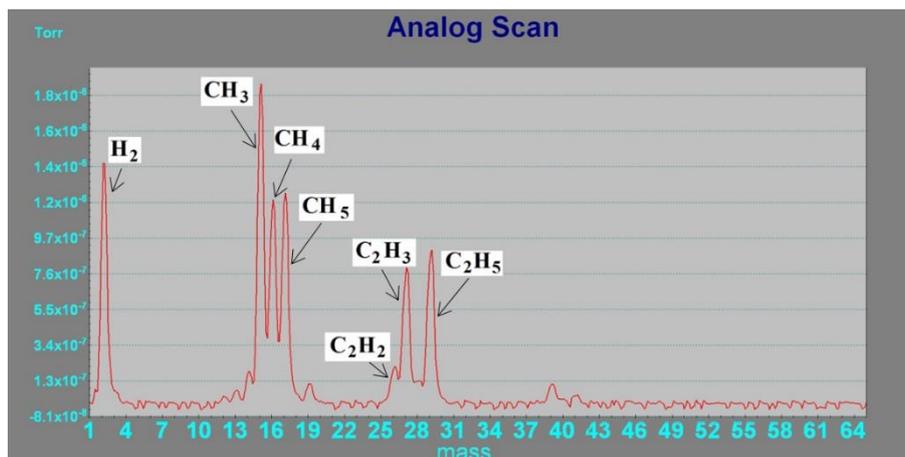


Рисунок 4. Состав остаточных газов в камере взаимодействия во время эксперимента

Таблица. Основные параметры и результаты экспериментов на установке ППУ

Давление рабочего газа, Торр		1·10 ⁻³
Энергия ионов, эВ		500
Температура поверхности образца, °С		1500±10
Длительность облучения, с:	НР-1	600
	НР-3	
	НР-2	3600
	НР-4	
Состав поверхности образцов вольфрама	НР-1	W – 2 %, WC – 7 %, W ₂ C – 91 %
	НР-3	WC – 1 %, W ₂ C – 99 %
	НР-2	WC – 94 %, W ₂ C – 6 %
	НР-4	WC – 99 %, W ₂ C – 1 %

Рентгено-фазовый анализ показал, что основной фазового состава после облучения длительностью 600 секунд является W₂C с процентным содержанием более 90 масс. %, при облучении с длительностью 3600 секунд основной фазой является WC с процентным содержанием более 90 масс. %.

Образование монокарбида WC происходит на поверхности вольфрама, из которого внутрь частицы диффундирует углерод и образует нижележащий слой полукарбида вольфрама W₂C.

Сложность детального исследования элементарных процессов на поверхности тел и в их объемах, происходящих в результате воздействия плазмы, заключается в том, что из-за различной энергии и плотности частиц, в частности, ионов т.к. они имеют большую массу, различные процессы бывают взаимосвязанными. Вследствие этого, изучение физических процессов карбидизации на ППУ является од-

ной из важных задач для отработки методик нанесения вакуумных покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были проведены исследования по карбидизации вольфрама с применением метода, основанного на использование ППР. Преимущества такого метода, реализованного на ППУ заключается в создании условий для химических реакций и физических процессов, максимально приближенных к возможным в термоядерных установках.

В результате проведенных экспериментальных работ установлена закономерность, что карбиды W₂C и WC образуются при температуре около 1500 °С. Также было выявлено, что с увеличением флюенса ионов в зависимости от времени облучения при длительности эксперимента 600 секунд преобладает полукарбид W₂C, а при продолжительности воздействия метановой плазмы на вольфрам в течение 3600 секунд преобладает карбид WC.

Масс-анализ во время проведения экспериментов по карбидизации вольфрама показал, что переносчиком углерода к поверхности вольфрама являются радикалы метана и ацетилена

Результаты исследования процесса поверхностной карбидизации вольфрама в ППР могут применяться для разработки технологии нанесения покрытий.

Данная работа выполнена в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан № AP08955992 «Исследование формирования карбидизированного слоя на поверхности вольфрама при плазменном облучении».

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Pintsuk., A. Hasegawa. Tungsten as a plasma-facing material // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11696-0>
2. Escourbiac F. et al. Effort on Design of a Full Tungsten Divertor for ITER // 24th, IAEA Fusion Energy Conference, San Diego, 2012.
3. H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, K. Sato. Plasma facing and high heat flux materials-needs for ITER and beyond // J. Nucl. Mater. – 2002. – V.307. – P. 43–52.

4. Youchison, D., Gehrig, M., Lumsdaine, A., Klett, J., Greuner, H., & Böswirth, B. High heat-flux response of high-conductivity graphitic foam monoblocks // *Fusion Engineering and Design*. – 2019. – V. 146. – P. 417–420. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.12.081>
5. Humphry-Baker, S. A., Smith, G. D. W., & Pintsuk, G. Thermal shock of tungsten carbide in plasma-facing conditions // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 524. – P. 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.041>
6. R.C. Gassmann, *Mater. Sci. Tech.* – 1996. – V. 12. – P. 691–69.
7. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. Изд. 2-е, пер. и доп. М.: Металлургия, 1973, с. 400.
8. Самсонов Г.В., Латышева В.П. ФММ, 1956, т. 2, с. 309.
9. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Изд.: Машиностроение, 1965.
10. Осаждение из газовой фазы. Под ред. Л. Пауэлла и др. (пер. с англ.). Атом-издат., 1970.
11. Киреев В., Столяров А. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. – М.: Техносфера, 2006. – 192 с. – ISBN 5-94836-039-3.
12. Moers K.Z. *Chem.*, 1931. Bd 198, S. 233.
13. Патент РК на полезную модель № 2080. Имитационный стенд с плазменно-пучковой установкой / Колодешников А.А., Зуев В.А., Гановичев Д.А., Туленберген Т.Р. и др. – опублик. 15.03.2017, Бюл. № 5.
14. V. Kurnaev, I. Vizgalov, K. Gutorov, T. Tulenbergenov, I. Sokolov, A. Kolodeshnikov, V. Ignashev, V. Zuev, I. Bogomolova, N. Klimov. Investigation of plasma–surface interaction at plasma beam facilities. – *Journal of Nuclear Materials*, 2015, vol. 463, p. 228–232. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.12.076>
15. Власов В.В. Элементарные процессы в плазме газового разряда. – Х.: ХНУ, 2008. – 175 с.
16. Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах. – М.: Мир, 1967. – 832 с.
17. Гусева М. И., Мартыненко Ю. В. Взаимодействие частиц плазмы с поверхностью // *Итоги науки и техники. Сер. Физика плазмы*. Т. 2. – М.: ВИНТИ, 1990. – С. 150–190.
18. Б. А. Павлов, А. П. Терентьев. Курс органической химии. – Издание шестое, стереотипное. – М.: Химия, 1967. – С. 58.
19. Соколов И.А., Скаков М.К., Миниязов А.Ж., Туленберген Т.Р. Изучение процессов образования карбидов на поверхности дивертора термоядерного реактора. – *Вестник КазНАЕН*. – 2019. – Вып. 1.– С. 44–49.

ШОҚТЫҚ-ПЛАЗМАЛЫҚ РАЗРЯДТЫ ҚОЛДАНУ АРҚЫЛЫ ВОЛЬФРАМНЫҢ БЕТІН КАРБИДИЗАЦИЯЛАУ

Ғ.Қ. Жанболатова, В.В. Бакланов, Т.Р. Туленберген, А.Ж. Миниязов, И.А. Соколов

ҚР ҰАӨ РМК «Атом энергия институты» филиалы, Курчатова, Қазақстан

Бұл жұмыста плазмалық-шоқтық қондырғыда карбидизациялау тәсілінің ерекшеліктерін анықтау үшін жүргізілген шоқтық-плазмалық разрядты қолдана отырып вольфрамның бетін карбидизациялау әдісін қарастырамыз. Иске асырылған әдістің айрықша ерекшелігі термоядролық қондырғыларды пайдалану кезінде беткі карбидизацияны тудыруы мүмкін процестерге жақындығы болып табылады. Бұл әдіс эксперименттің параметрлерін көрсетілген сипаттамалары бар нақты жабынды алу үшін өзгертуге мүмкіндік береді. Эксперименттік жұмыстарының нәтижесінде 1500 °С температурада ұсталу уақыты 600 с болғанда вольфрам жарғылай карбиді W_2C , ал 3600 с уақытта вольфрам монокарбиді WC түзілетіндігі анықталды.

Түйінді сөздер: метан, вольфрам карбиді, жабын, плазмалы тозандату, плазма, шоқтық-плазмалық разряды.

CARBIDIZATION OF THE TUNGSTEN SURFACE IN A BEAM-PLASMA DISCHARGE

G.K. Zhanbolatova, V.V. Baklanov, T.R. Tulenbergenov, A.Zh. Miniyazov, I.A. Sokolov

Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

This paper considers the method of carbidization of tungsten surface with the use of beam-plasma discharge, which was carried out in plasma-beam installation to identify the characteristics of the carbide approach. A distinctive feature of the implemented method is that it is closest to the processes that can cause surface carbidization during the operation of thermonuclear installations. This method allows you to change the parameters of the experiment to obtain a specific coating with specified characteristics. As a result of experimental work, it was found that tungsten semi-carbide W_2C is formed at a retention time of 600 s at 1500 °C, and tungsten monocarbide WC at 3600 s.

Keywords: methane, tungsten carbide, coating, plasma spraying, plasma, beam-plasma discharge.