

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-3-105-114>

УДК 533.9.03: 621.039.53: 539.261: 537.533.35

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОГО ЖИДКОФАЗНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ

А. Е. Рыскулов¹, Б. С. Аманжолов^{1,2*}, И. А. Иванов^{1,2}, В. В. Углов³, С. В. Злоцкий³, А. М. Темир^{1,2},
А. Е. Курахмедов^{1,2}, А. Д. Сапар^{1,2}, Е. О. Унгарбаев^{1,2}, М. В. Колобердин^{1,2}

¹ РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

² НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

³ Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

* E-mail для контактов: amanzholovb96@gmail.com

Настоящее исследование посвящено изучению влияния плазменного жидкофазного легирования на физико-механические свойства приповерхностного слоя вольфрама и его сплавов. Экспериментальные образцы вольфрама с покрытиями из меди и циркония подвергались воздействию компрессионными плазменными потоками (КПП). Элементный состав образцов определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), а деформация кристаллической решетки и остаточные напряжения оценивались методом рентгеновской дифракции. Результаты ЭДС показали, что плазменное воздействие приводит к формированию однородного сплава вольфрама и циркония в приповерхностном слое. Обработка вольфрама КПП вызывает увеличение уровня деформации решетки. В приповерхностном слое W-КПП обнаружены растягивающие напряжения величиной до 6 ГПа, тогда как для системы легированной медью W-Cu наблюдаются сжимающие напряжения, стремящиеся к нулю. Для системы W-Zr максимальные растягивающие напряжения достигают около 5–6 ГПа. Установлено, что введение меди в вольфрам существенно снижает уровень остаточных внутренних напряжений по сравнению с легированием цирконием. Полученные результаты могут способствовать разработке новых сплавов вольфрама с улучшенными эксплуатационными характеристиками для применения в термоядерной энергетике и других областях.

Ключевые слова: сплавы вольфрама, радиационная стойкость, компрессионные плазменные потоки, плазменное жидкофазное легирование, остаточные механические напряжения, рентгеновская дифракция.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых перспективных и многообещающих направлений развития «чистой» энергии является термоядерная энергетика, основанная на управляемой ядерной реакции синтеза тяжелых элементов в результате слияния легких ядер, например, дейтерия (^2H) и трития (^3H). Для осуществления этой реакции, в токамаке (тороидальная камера с магнитными ловушками) плазма удерживается магнитным полем в вакуумной камере. Однако удержание плазмы несовершенно, и из-за магнитной конфигурации плазмы, потери энергии направлены к первой (внутренней) стенке и устройству в нижней части камеры для удаления внешних слоев плазменного шнура, называемому дивертором. Следовательно, материалы покрытия первой стенки и дивертора, обращенные к плазме (PFM, Plasma Facing Materials), должны выдерживать высокую тепловую нагрузку ($10\text{--}20\text{ МВт}\cdot\text{м}^{-2}$), большой поток водородно-гелиевой плазмы ($10^{20}\text{--}10^{24}\text{ м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$) и облучение высокоэнергетическими ($14,1\text{ МэВ}$) нейтронами. Поэтому одной из актуальных задач, решаемых на Казахском Материаловедческом Токамаке (КТМ), физический пуск которого был осуществлен в 2019 году, является изучение воздействия облучения заряженными частицами и плазмы на распыление и тепловую эрозию поверхности, накопление газовых примесей и изменение механических свойств перспективных материалов защиты первой стенки токамака [1].

Наиболее перспективным кандидатом в качестве PFM является вольфрам, благодаря сочетанию таких уникальных теплофизических свойств, как высокая температура плавления, низкий коэффициент распыления и теплового расширения, достаточно высокая теплопроводность и низкая активация при облучении нейтронами с энергией $14,1\text{ МэВ}$. Тем не менее, вольфрам имеет несколько существенных недостатков, которые ограничивают его применение в термоядерной энергетике, а именно: высокая температура вязко-хрупкого перехода, охрупчивание после рекристаллизации, а также охрупчивание, вызванное нейтронным облучением. Радиационные эффекты блистеринга и флекинга, связанные с накоплением в поверхностных слоях вольфрама нерастворимых примесей (водорода, дейтерия, гелия), подтверждаются недавними исследованиями, которые показали, что облучение низкоэнергетическими ионами гелия и дейтерия приводит к значительной эволюции морфологии поверхности вольфрама. На поверхности вольфрама наблюдается блистеринг в результате низкоэнергетического дейтериевого облучения при температуре поверхности ниже 700 К [2]. Облучение низкоэнергетическими ионами гелия также вызывает образование пузырей [3], пор [4] и, в конечном итоге, «пуха» (fuzz) [5, 6] при температуре поверхности вольфрама от 800 до 2000 К . Такое изменение морфологии поверхности значительно ухудшает эксплу-

атационные характеристики RFM. Поэтому актуальной представляется задача разработки материалов на основе вольфрама, обладающих низкотемпературной пластичностью, высокой температурой рекристаллизации и повышенной радиационной стойкостью.

Многообещающим направлением дальнейших исследований представляется формирование вольфрамовых сплавов, обладающих улучшенными теплофизическими и физико-механическими свойствами по сравнению с чистым вольфрамом. Так, в работах [7, 8] сообщается, что добавление 5 атомных процентов (ат.%) Re снижает низкотемпературное охрупчивание вольфрама, однако коэффициент теплопроводности при этом уменьшается почти в два раза. Авторы [9, 10] показывают, что введение 5 ат.% Ta снижает образование пузырей на поверхности и уменьшает удержание дейтерия в вольфраме, но не улучшает пластичность материала. В работе [11] авторы указывают на улучшение механических свойств вольфрама при добавлении 10 ат.% Cr. Авторами в [12] показано значительное улучшение стойкости сплава WTi (2 ат.% Ti) к окислению в сравнении с чистым вольфрамом. Zr также улучшает сопротивление вольфрама к окислению за счет возможности образования оксидной пленки, и является малоактивируемым элементом [13]. Таким образом, дальнейшая разработка новых компонентов для сплавов на основе вольфрама, исследование элементного состава и пространственного распределения элементов в таких сплавах, а также изучение их физико-механических свойств представляет огромный научный и технологический интерес для развития термоядерной энергетики, радиационного материаловедения и плазменных методов обработки материалов.

Принципиально новым является предложение по использованию меди в качестве легирующего элемента и созданию сплава W-Cu. Известно, что медь и вольфрам абсолютно несмешиваемы как в жидком, так и в твердом состояниях, поэтому создание медь-вольфрамовых композитов происходит в виде многослойных покрытий при послойном их нанесении [14–16]. В настоящем исследовании предлагается осуществить легирование вольфрама атомами меди вследствие неравновесных скоростных процессов жидкофазного перемешивания и кристаллизации. В этом случае ожидается частное растворение компонентов друг в друге с образованием метастабильных твердых растворов, а также образованием дополнительных межфазных границ между несмешиваемыми фазами. Помимо этого, сплавы на основе вольфрама и меди склонны к аморфизации, протекание которой в приповерхностном слое также позволит повысить сопротивление материала радиационным нагрузкам.

Компрессионные плазменные потоки (КПП) представляют собой высокоэнергетические потоки плазмы, созданные в условиях высоких температур и давлений. При разряде в плазменном ускорителе поток плазмы движется к поверхности образца, и так

как электроны имеют значительно большую скорость по сравнению с ионами, электронная волна достигает поверхности в первую очередь. Это приводит к испарению тонкого поверхностного слоя легированного покрытия. Испаряемые продукты, а также нейтральные атомы и ионы легированного металла, остаются у поверхности благодаря высокому давлению плазменной струи. Этот процесс создаёт газовое состояние испаряемых атомов, которое формирует ударно-сжатый слой, играющий роль переходной зоны между потоком плазмы и поверхностью обрабатываемого материала. Ударно-сжатый слой проводит тепловую энергию от плазмы к материалу, что приводит к нагреву поверхности образца. В частности, в случае вольфрама, основная часть энергии плазменного потока передается на нагрев его поверхности. Из-за теплопроводности материала, максимальная температура достигается на поверхности и постепенно снижается в глубину материала. В течение времени воздействия плазменного потока, составляющего 100 микросекунд, температура поверхности вольфрама постепенно увеличивается.

Таким образом, КПП вызывают значительные изменения в кристаллической решетке материала, включая внедрение дефектов, таких как вакансии и межузельные атомы. Эти дефекты приводят к образованию остаточных напряжений и деформаций, что оказывает влияние на механические свойства материала. Оценка радиационной стойкости материалов под воздействием КПП включает измерение остаточных напряжений и изменений в механических свойствах, а также сравнительный анализ с другими условиями облучения, например, с плазменным облучением токамаков. Плазменное облучение токамаков, хотя и представляет собой другой тип плазменного воздействия, также вызывает значительные изменения в материалах. Основные отличия включают интенсивность и длительность облучения, а также состав и температуру плазмы, что влияет на типы образующихся дефектов и их распределение. Сравнение КПП в среде азота и плазменного облучения токамаков помогает глубже понять процессы радиационной стойкости и поведение материалов под воздействием различных типов плазменного облучения.

Ключевая идея настоящего исследования заключается в возможности повышения радиационной стойкости вольфрама путем плазменного жидкофазного легирования приповерхностного слоя атомами переходных металлов, позволяющего контролировать его физико-механические свойства. Длительное воздействие (до 100 мкс) плазменного потока с высокой плотностью энергии на материал мишени приводит к разогреву до сверхвысоких температур и последующей скоростной кристаллизации расплавленного слоя, в результате чего происходит формирование дисперсной структуры, стабилизация метастабильных фаз и пересыщенных твердых растворов. В совокупности, все отмеченные структурные пре-

вращения способствуют положительному изменению с точки зрения радиационной стойкости физико-механических параметров приповерхностного слоя вольфрамовых сплавов.

Методы

Экспериментальные образцы представляли собой пластины технически чистого сплава вольфрама размером 10×10 мм и толщиной 2 мм. На поверхность предварительно отполированных и обезжиренных пластин наносились покрытия Cu и Zr методом вакуумно-дугового осаждения. Толщина сформированных покрытий варьировалась в диапазоне 2–3 мкм.

Впоследствии сформированные системы «вольфрам/металлическое покрытие» подвергались воздействию компрессионными плазменными потоками (КПП), которые генерировались в магнетоплазменном компрессоре компактной геометрии, в котором генерация плазмы осуществлялась при газовом разряде между электродами в среде остаточной атмосферы азота [17]. Давление остаточной атмосферы составляло 400 Па. Обработка проводилась серией по 3 импульса, следующих друг за другом через интервал времени 10–12 с, длительность одного импульса составляла 80–100 мкс. За счет трехкратной обработки достигалась однородность воздействия плазменного потока на поверхность материала, что приводило к однородному распределению легирующего материала в приповерхностном слое. Газовый разряд происходил в системе электродов при напряжении на накопительных конденсаторах 4,0 кВ. Расстояние между срезом электродов и образцом составляло 8 см. Согласно ранее проведенным калориметрическим исследованиям указанные режимы позволяют обеспечить плотность энергии, поглощаемой поверхностью образца, 55 Дж/см² [18]. Предварительные оценки показывают, что данный уровень энергии достаточен для плавления предварительно нанесенного металлического покрытия и части подложки вольфрама. Причем дальнейшее увеличение плотности энергии будет приводить к существенному испарению и абляции покрытия, снижая эффект жидкофазного легирования.

Плазменное воздействие позволяет сформировать в приповерхностном слое толщиной 5–8 мкм сплав однородного состава, включающего в себя вольфрам и элемент металлического покрытия.

Элементный состав указанных образцов был измерен с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM3030. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, использовался энергодисперсионный кремниевый детектор. Относительная погрешность ЭДС составляла менее 5%.

Исследование структуры и качественный фазовый анализ проводились методом рентгеновской дифракции на дифрактометрах Rigaku Ultima IV для первой группы и Bruker D8 ADVANCE ECO для вто-

рой группы образцов, с использованием CuK α -излучения с длиной волны $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$. Рентгенограммы были получены в диапазоне 2θ от $20,000^\circ$ до $99,968^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0,050^\circ \pm 0,025^\circ$. Величины деформации кристаллической решетки ($\Delta d/d$) и остаточных напряжений (σ) были определены из соответствующих рентгенограмм. Программное обеспечение Bruker AXS DIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2 использовались для идентификации фаз и изучения кристаллической структуры.

Результаты и обсуждение

Результаты анализа элементного состава методом ЭДС образцов чистого вольфрама W, а также его сплавов W-Cu и W-Zr, предварительно обработанных компрессионными плазменными потоками с плотностью поглощенной энергии 55 Дж/см², представлены на рисунках 1–4. Рисунок 2 показывает отсутствие каких-либо примесей в образце чистого вольфрама, обработанного КПП. На рисунке 3 отчетливо видна граница между областями с преимущественным содержанием меди и вольфрама, что обусловлено частичным жидкофазным перемешиванием вольфрама и покрытия из меди, нанесенной методом вакуумно-дугового осаждения. На рисунке 3 также видны трещины на поверхности W-Cu (КПП), которые в композитах W-Cu могут образовываться из-за разницы в модуле Юнга и коэффициента теплового расширения между элементами, [19], а также быстрого охлаждения [20]. Из рисунка 4 ясно видно равномерное распределение вольфрама и циркония в результате полного жидкофазного перемешивания подложки из вольфрама и покрытия из циркония. Таблица 1 показывает элементный состав W, W-Cu, W-Zr, обработанных КПП, полученный с помощью ЭДС.

Таблица 1. Элементный состав W, W-Cu, W-Zr, обработанных КПП, согласно анализу ЭДС

Система	Концентрация элементов, ат.%		
	W	Cu	Zr
W	100	—	—
W-Cu	92,1±2.8	7,9±0.1	—
W-Zr	66,4±2.7	—	33,6±0.8

Данные рентгеноструктурного анализа образцов W, W-Cu, W-Zr, обработанных КПП с плотностью поглощенной энергии 55 Дж/см², а также исходного (необработанного) вольфрама ($W_{\text{исх.}}$) представлены на рисунке 5. Наиболее интенсивные дифракционные линии соответствуют фазе α -W. Сопоставление интенсивностей рентгеновских линий от исходного вольфрама $W_{\text{исх.}}$ и W-КПП свидетельствуют о формировании преимущественной ориентации (211) в обработанных образцах. Данная ориентация плоскостей сохраняется и в случае сплава W-Zr, но не наблюдается в сплаве W-Cu, обработанных КПП.

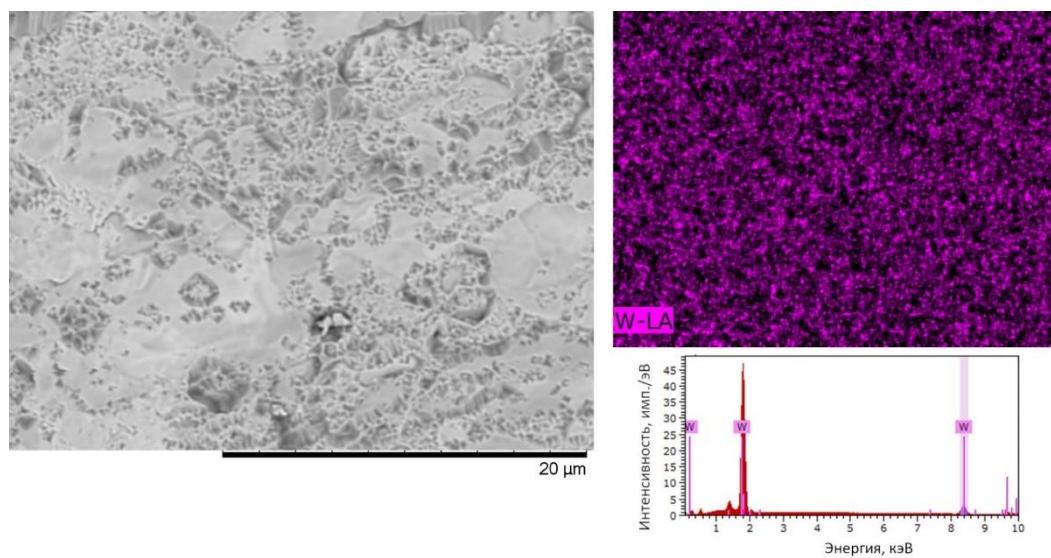


Рисунок 1. Снимок РЭМ и карта распределения элементов в образце необработанного W, полученная с помощью ЭДС

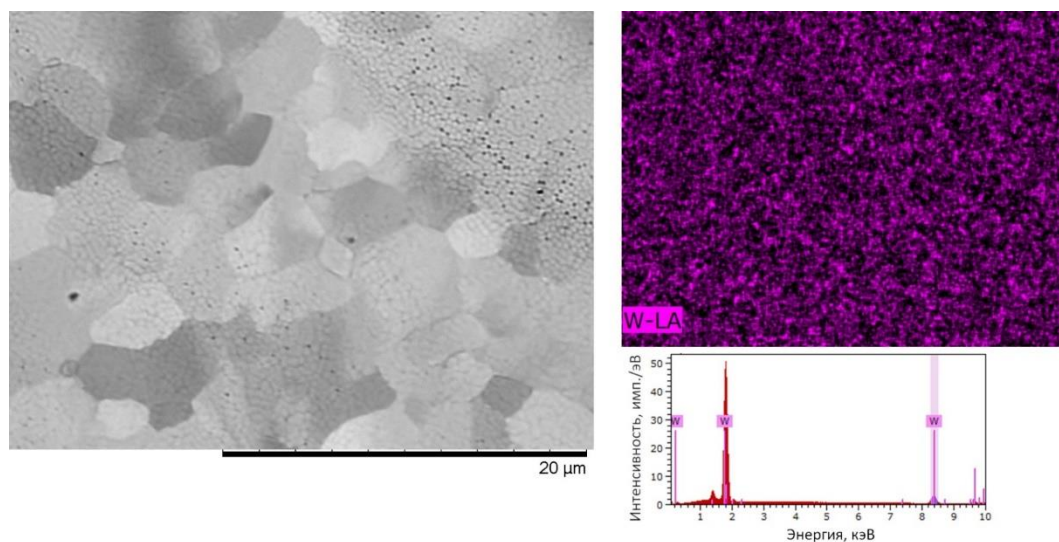


Рисунок 2. Снимок РЭМ и карта распределения элементов в образце W (КПП), полученная с помощью ЭДС

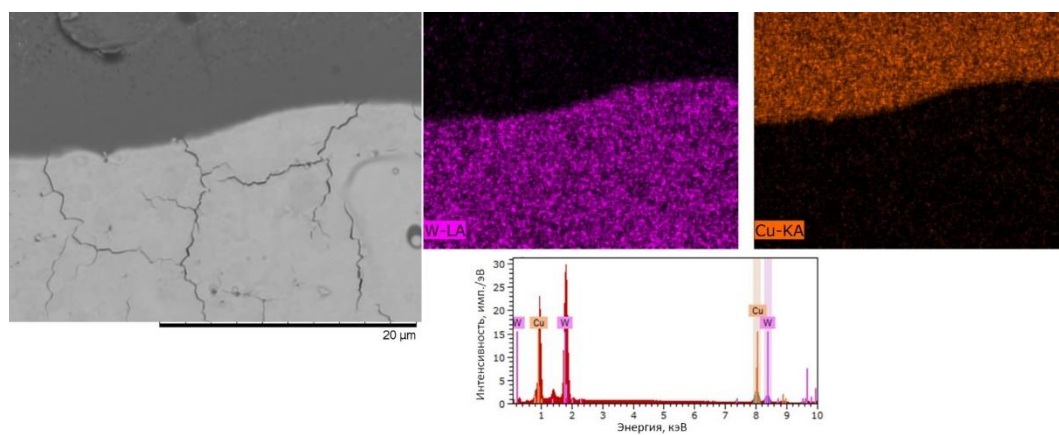


Рисунок 3. Снимок РЭМ и карта распределения элементов в образце W-Cu (КПП), полученная с помощью ЭДС

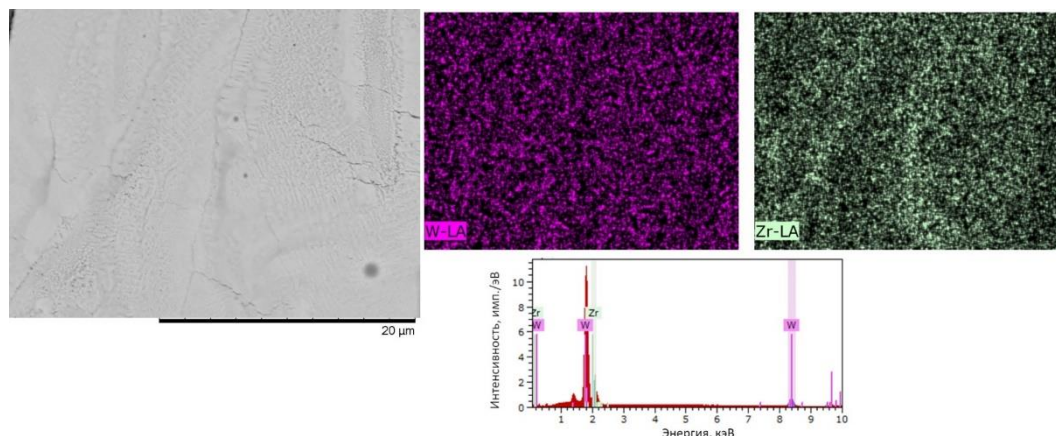


Рисунок 4. Снимок РЭМ и карта распределения элементов в образце W-Zr (КПП), полученная с помощью ЭДС

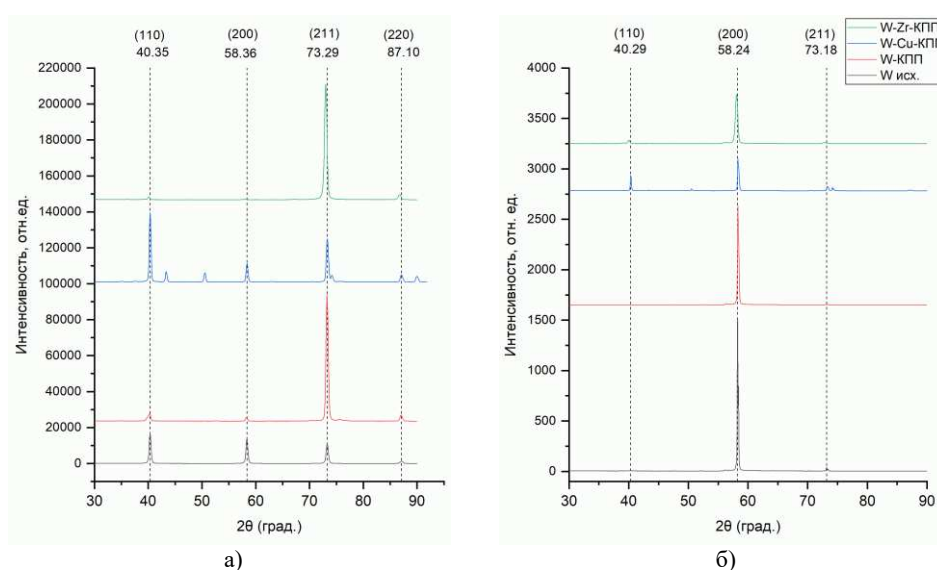


Рисунок 5. Рентгенограммы исходного вольфрама $W_{исх.}$ и W, W-Cu, W-Zr, обработанных КПП при плотности поглощенной энергии 55 Дж/см², для дифрактометров Rigaku (а) и Bruker (б)

Анализ рентгеновских спектров на рисунке 6 показал, что обработка образцов КПП с плотностью поглощенной энергии 55 Дж/см² приводит к образованию новых фаз. Выводы о присутствии оксидов и углеродных соединений, основывались на сравнении с картами из базы дифракционных данных ICDD PDF. Основные использованные карты: W (no. 00-004-0806), W₂C (no. 00-035-0776), WC (no. 00-025-1047), Cu (no. 00-004-0836), ZrO₂ (00-036-0420, 01-073-9894), W₂Zr (no. 01-072-3378), ZrN (no. 00-035-0753), WO₂ (no. 01-071-0614), WO₃ (no. 00-005-0388). Был проведен качественный анализ, где предполагалось наличие оксида или углеродного соединения, если были найдены два и более дифракционных пика подходящей интенсивности на одной рентгенограмме, или пики со схожей угловой позицией в двух рентгенограммах.

На рентгенограммах W-КПП и W-Cu-КПП были обнаружены пики соединения WO₃, которое может

образоваться в ходе облучения ионами азота [21]. WO₃ могут быть опасными для реакторов синтеза, так как образуются при контакте с воздухом, окислении и высоких температурах более 600–800 °С, и могут быть радиоактивными [22], поэтому разрабатываются сплавы вольфрама с большим сопротивлением окислению. Также в этих двух сплавах обнаружены фазы WO₂, которые могут возникать как при более низких температурах, чем для WO₃ [23], так и при спекании вольфрама при высокой температуре более 1000 °С [24]. На рисунке 6 в W-КПП и W-Cu-КПП есть пики, которые были определены как возможные пики WC, W₂C, которые, например, образуются при обработке вольфрама плазмой из метана начиная с 1000 °С [25]. При обработке образцов вольфрама и сплавов КПП с плотностью энергии 55 Дж/см² в данной работе, температура поверхности могла достигать 3500 К [20].

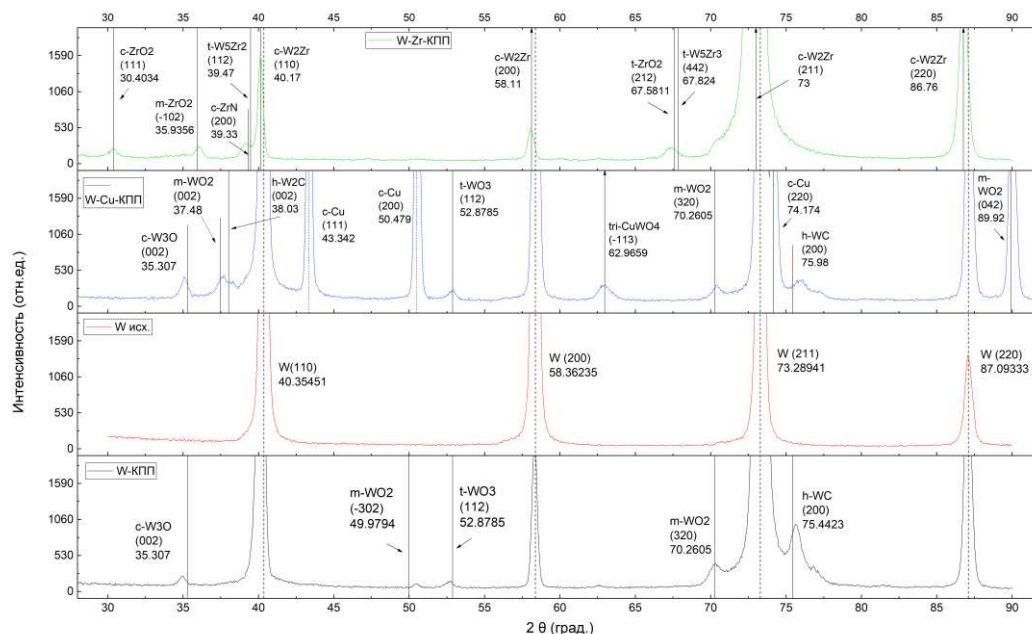


Рисунок 6. Рентгенограммы исходного вольфрама $W_{исх}$ и W , W -Cu, W -Zr, обработанных компрессионными плазменными потоками при плотности поглощенной энергии 55 Дж/см² в увеличенном масштабе по интенсивности, полученные из рентгенограмм Rigaku

Стоит отметить, что все пики оксидных и углеродных соединений с W , W -Cu, W -Zr, обработанных КПП на рисунке 6 имеют малую интенсивность относительно основной фазы W . Также, обработка КПП производилась в атмосфере азота. Таким образом, содержание подобных оксидов и карбидов мало, и возможно связано с диффузией углерода/кислорода и/или незначительным загрязнением образцов.

Таблица 2. Фазовый состав образцов W , W -Cu, W -Zr, обработанных КПП с плотностью энергии 55 Дж/см², а также исходного (необработанного) вольфрама ($W_{исх.}$) на основе рентгенограмм Rigaku

Система	Фазовый состав
$W_{исх.}$	W
W (КПП)	W , m - WO_2 , c - W_2O_3 , t - WO_3 , h - WC
W -Cu (КПП)	W , c -Cu, c - W_2O_3 , m - WO_2 , h - W_2C , h - WC , triclinic- $CuWO_4$, t - WO_3
W -Zr (КПП)	W , c - ZrO_2 , m - ZrO_2 , t - ZrO_2 , c - W_2Zr , c - ZrN , t - W_5Zr_3

На рисунке 6 в рентгенограмме системы W -Cu присутствуют пики чистой меди, что свидетельствует о неполном жидкофазном перемешивании вольфрама и меди. Для системы W -Zr с концентрацией Zr равной 34 ат.% обнаружено присутствие кубического W_2Zr ($W_{0.67}Zr_{0.33}$), что соответствует диаграмме состояния системы W -Zr [26]. W_5Zr_3 может образоваться из-за диффузии Zr и волокон W [27]. Также были указаны возможные пики фазы ZrO_2 , которая, например, наблюдалась при 1000 °C в сплаве W -11.2Cr-1.7Zr, где частицы ZrO_2 могут замедлять окисление сплава [22]. Таким образом, плазменная обработка, возможно, увеличит стойкость сплавов вольфрама к окислению.

Пик ZrN (200) совпадает с соответствующей фазой, которая образуется в покрытиях из Zr - W - N [28]. Результаты качественного фазового анализа указанных образцов представлены в таблице 2.

Определение деформации решетки проводилось на основе анализа наиболее интенсивных рентгеновских пиков для плоскостей (110), (200) и (211), показанных на рисунке 7. Расчет деформации решетки проводился на основании изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки по отношению к необработанному исходному вольфраму:

$$\Delta d = d_{\text{эксп}} - d_0, \quad (1)$$

где $d_{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренное межплоскостное расстояние соответствующего образца, обработанного КПП, d_0 – межплоскостное расстояние исходного (необработанного КПП) вольфрама. Углы 2θ (центры тяжести), на которые приходились пики рентгеновской дифракции были получены в ходе анализа пиков рентгенограмм с использованием функции Гаусса. В качестве погрешности данных углов использовались стандартные отклонения, полученное в результате анализа. При определении микронапряжений σ (напряжений второго рода) в таблице 3 использовалась формула [29]:

$$\sigma = -\frac{E}{\nu} \cdot \frac{\Delta d}{d_0}, \quad (2)$$

где σ – напряжение (ГПа), E – модуль Юнга (ГПа), ν – коэффициент Пуассона [30]. Модуль Юнга и коэффициент Пуассона для систем рассчитывались в зависимости от концентраций элементов.

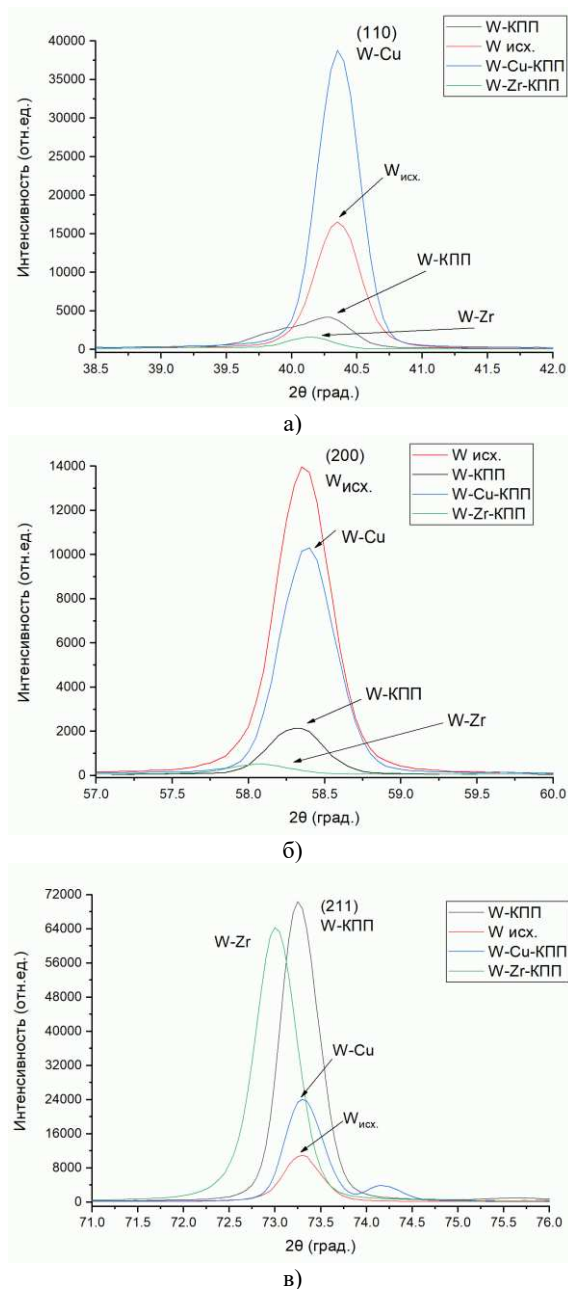


Рисунок 7. Участки рентгенограмм образцов $W_{исх.}$ и W , $W-Cu$, $W-Zr$, обработанных КПП с плотностью энергии 55 Дж/см², для плоскостей: (110) (а), (200) (б) и (211) (в), полученные из рентгенограмм Rigaku

Таблица 3. Деформация решетки ($\Delta d/d_0$) и микронапряжения (σ) в образцах W , $W-Cu$, $W-Zr$, обработанных КПП с плотностью поглощенной энергии 55 Дж/см². Расчет на основе рентгенограмм от дифрактометров: группа (R) – Rigaku, группа (B) – Bruker

Система/плоскость	$\Delta d/d_0$, %			σ , ГПа		
	(110)	(200)	(211)	(110)	(200)	(211)
W (R)	0,408±0,028	0,075±0,032	0,030±0,002	-6,00±0,17	-1,10±0,04	-0,44±0,001
W-Cu (R)	-0,016±0,002	-0,043±0,002	-0,024±0,002	0,22±0,001	0,58±0,001	0,32±0,001
W-Zr (R)	0,527±0,012	0,459±0,004	0,337±0,003	-5,12±0,06	-4,45±0,02	-3,27±0,01
W (B)	—	-0,092±0,008	—	—	1,35±0,01	—
W-Cu (B)	-0,142±0,014	-0,074±0,011	-0,090±0,009	1,93±0,03	1,01±0,01	1,22±0,01
W-Zr (B)	0,652±0,028	0,252±0,002	0,378±0,054	-6,32±0,18	-2,44±0,01	-3,66±0,20

В первой группе (R), при обработке компрессионными плазменными потоками (КПП) уровни деформации решетки и напряжений достигают наибольших значений в вольфраме и W-Zr. В приповерхностном слое W-КПП напряжения склоняются к растягивающим и достигают максимальных значений 6 ГПа, в то время как для системы легированной медью W-Cu напряжения ближе к сжимающим и стремятся к нулю. В W-Zr обнаружены наибольшие деформации, а напряжения склоняются к растягивающим, и их абсолютное значение достигает 5,12 ГПа. Изменения напряжений в вольфраме при обработке плазмой обычно связаны с быстрым изменением температуры поверхности и с радиационными дефектами [31]. Большие значения напряжений в образцах W, обработанных КПП, обусловлены высокими скоростями (порядка 10^7 – 10^8 К/с) закалки расплавленной приповерхностной области.

Согласно таблице 3, в обеих группах W, W-Cu, W-Zr, обработанных КПП в одинаковых условиях, деформации и напряжения имеют схожее поведение. В W-Zr (B) напряжения стремятся к растягивающим, имеют схожие значения с первой группой, а в W-Cu (B) напряжения стремятся к сжимающим, но уступают показателям в первой группе. Для рентгенограмм W-КПП (B), полученных с помощью дифрактометра Bruker, были рассчитаны значения деформации и напряжения только для плоскости (200), так как этот пик был наиболее интенсивным и четким. В W-КПП (B) напряжения отличаются и являются сжимающими.

Напряжения в W, W-Cu, W-Zr, обработанных КПП, имеют схожий порядок и растягивающий/сжимающий характер с результатами других исследований. При облучении вольфрама водородной плазмой с плотностью энергии 45 Дж/см², были обнаружены растягивающие напряжения до 800 МПа при комнатной температуре и до 600 МПа при 650 °С [31].

В пленках W-Cu (КПП) могут присутствовать сжимающие остаточные напряжения более 1,5 ГПа [32]. Но из таблицы 3 видно, что напряжения в W-Cu (КПП) ниже в абсолютном значении, чем в W-Zr-КПП и в W-КПП для обеих групп образцов, что возможно указывает на малый уровень напряжений W-Cu-КПП и может способствовать большей устойчивости W-Cu-КПП к образованию трещин [19].

В работе [33] в пленках W-Zr присутствовали остаточные растягивающие напряжения до 0,41 ГПа, но эти напряжения росли с концентрацией Zr и отсутствовало влияние нагрева подложки. В целом, напряжения в сплавах зависят от метода создания сплавов, их состава и могут варьироваться в зависимости от локальности измерений и способа их измерения. В будущем следует произвести анализ напряжений и другими методами, например методом Вильямсона-Холла [34] и $\sin^2\psi$ [35].

Разработанные вольфрамовые сплавы, обработанные КПП, обладают потенциалом для применения в различных высокотехнологичных областях. В термоядерной энергетике они могут использоваться для стенок реакторов, таких как ITER и DEMO, благодаря улучшенной радиационной стойкости, что обеспечивает их долговечность и надежность при экстремальных температурах и потоках нейтронов. В авиакосмической промышленности сплавы демонстрируют отличные характеристики при высоких температурах и давлениях, что делает их идеальными для ракетных двигателей и термозащитных экранов. В энергетике сплавы могут применяться для изготовления компонентов, работающих при экстремальных температурах, таких как турбины и теплообменники. Плазменная обработка улучшает микроструктуру сплавов, увеличивая их стойкость к радиационному повреждению, что особенно важно для условий высокого уровня нейтронного и ионного облучения. Предварительные испытания показывают улучшенные результаты по сравнению с традиционными вольфрамовыми сплавами, однако для окончательной оценки требуется проведение долгосрочных испытаний в реальных эксплуатационных условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем исследовании была предложена и изучена методика плазменного жидкофазного легирования приповерхностного слоя вольфрама атомами переходных металлов для повышения его радиационной стойкости и улучшения физико-механических свойств. Плазменное воздействие позволяет сформировать в приповерхностном слое сплав однородного состава, включающего в себя вольфрам и цирконий. Элементный состав указанных образцов был измерен с помощью метода ЭДС, а величины деформации кристаллической решетки ($\Delta d/d$) и остаточных напряжений (σ) определены методом рентгеновской дифракции.

Экспериментальные результаты показали, что при обработке вольфрама КПП уровень деформации решетки значительно возрастает, и в приповерхностном слое W напряжения являются растягивающими и достигают 6 ГПа. В случае системы легированной медью W-Cu напряжения ближе к сжимающим и стремятся к нулю, тогда как для W-Zr напряжения являются растягивающими, с максимальным значением около 6,32 ГПа. Высокие показатели напряжений

в образцах W, подвергнутых КПП, связаны с высокими скоростями закалки расплавленной приповерхностной области.

Таким образом, введение нерастворимой примеси меди в вольфрам позволяет существенно снизить уровень остаточных внутренних напряжений, в отличие от включения циркония. Эти результаты подчеркивают потенциал плазменного жидкофазного легирования в улучшении эксплуатационных характеристик вольфрамовых сплавов, что открывает новые перспективы для их применения в термоядерной энергетике. Дальнейшие исследования в данном направлении, включая разработку новых сплавов и их детальное изучение, имеют огромный потенциал для прогресса в области термоядерной энергетике и радиационного материаловедения.

Финансирование

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14872078).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Chektybayev B., Sadykov A., Batyrbekov E., Skakov M., Zarva D., Tazhibayeva I., Korovikov A., Kashikbayev Ye., Olkhovik D., Savkin V., Khvostenko P., Belbas I., Sergeyev D., Kavin A., Lee A., Pavlov V. Study of breakdown and plasma formation in the KTM tokamak with the massive conductive vacuum chamber // Fusion Engineering and Design. – 2021. – Vol. 163. – P. 112167.
2. Tokunaga K., Baldwin M.J., Doerner R.P., Noda N., Kubota Y., Yoshida N., Sogabe T., Kato T., Schedler B. Blister formation and deuterium retention on tungsten exposed to low energy and high flux deuterium plasma // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – Vol. 337-339. – P. 887–891.
3. Yoshida N., Iwakiri H., Tokunaga K., Baba T. Impact of low energy helium irradiation on plasma facing metals // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – Vol. 337-339. – P. 946–950.
4. Zenobia S.J., Kulcinski G.L. Retention and surface pore formation in helium implanted tungsten as a fusion first wall material // Fusion Science and Technology. – 2009. – Vol. 56. – P. 352–360.
5. Baldwin M.J., Doerner R.P. Formation of helium induced nanostructure ‘fuzz’ on various tungsten grades // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 404 (3). – P. 165–173.
6. Petty T.J., Baldwin M.J., Hasan M.I., Doerner R.P., Bradley J.W. Tungsten ‘fuzz’ growth re-examined: the dependence on ion fluence in non-erosive and erosive helium plasma // Nuclear Fusion. – 2015. – Vol. 55. – P. 093033.
7. Makarov P., Povarova K. Development of tungsten-based vacuum melted and powder structural alloys // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2002. – Vol. 20 (4). – P. 277–285.
8. Tanabe T., Eamchotchawalit C., Busabok C., Taweethavorn S., Fujitsuka M., Shikama T. Temperature dependence of thermal conductivity in W and W-Re alloys from 300 to 1000 K // Materials Letters. – 2003. – Vol. 57 (19). – P. 2950–2953.

9. Zayachuk Y., 't Hoen M.H.J., Zeijlmans van Emmichoven P.A., Terentyev D., Uytdenhouten I., van Oost G. Surface modification of tungsten and tungsten-tantalum alloys exposed to high-flux deuterium plasma and its impact on deuterium retention // *Nuclear Fusion*. – 2013. – Vol. 53 (1). – P. 013013.
10. Rieth M., Armstrong D., Dafferner B., Heger S., Hoffmann A., Hoffmann M.-D., Jäntschi U., Kübel C., Matera-Morris E., Reiser J., Rohde M., Scherer T., Widak V., Zimmermann H. Tungsten as a structural material // *Advances in Science and Technology*. – 2010. – Vol. 73. – P. 11–21.
11. Terentyev D., Khvan T., You J.-H., Van Steenberghe N. Development of chromium and chromium-tungsten alloy for the plasma facing components: Application of vacuum arc melting techniques // *Journal of Nuclear Materials*. – 2020. – Vol. 536. – P. 152204.
12. Pérez P., Monge M.A. Influence of 2 (wt%) titanium addition on the oxidation resistance of tungsten // *Nuclear Materials and Energy*. – 2022. – Vol. 31. – P. 101172.
13. Fu T., Cui K., Zhang Y., Wang J., Shen F., Yu L., Qie J., Zhang X. Oxidation protection of tungsten alloys for nuclear fusion applications: A comprehensive review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 884. – P. 161057.
14. Gao H., Chen W., Zhang Z. Evolution mechanisms of surface nano-crystallization of tungsten-copper alloys // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 176. – P. 181–184.
15. Zong R.L., Wen S.P., Zeng F., Gao Y., Pan F. Nanoindentation studies of Cu-W alloy films prepared by magnetron sputtering // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 464 (1-2). – P. 544–549.
16. Zhang X., Beach J.A., Wang M., Bellon P., Averbach R.S. Precipitation kinetics of dilute Cu-W alloys during low-temperature ion irradiation // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 120. – P. 46–55.
17. Uglov V.V., Anishchik V.M., Astashynski V.V., Astashynski V.M., Ananin S.I., Askerko V.V., Kostyukovich E.A., Kuz'mitski A.M., Kvasov N.T., Danilyuk A.L. The Effect of Dense Compression Plasma Flow on Silicon Surface Morphology // *Surface & Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 158. – P. 273–276.
18. Ryskulov A., Shymanski V., Uglov V., Ivanov I., Astashynski V., Amanzhulov B., Kuzmitski A., Kurakhmedov A., Filipp A., Ungarbayev Y., Koloberdin M. Structure and Phase Composition of WNb Alloy Formed by the Impact of Compression Plasma Flows // *Materials*. – 2023. – Vol. 16 (12). – P. 4445.
19. Wang Y., Zhuo L., Yin E. Progress, challenges and potentials/trends of tungsten-copper (W Cu) composites/pseudo-alloys: Fabrication, regulation and application // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2021. – Vol. 100. – P. 105648.
20. Shymanski V. I., Uglov V. V., Cherenda N. N., Pigasova V. S., Astashynski V. M., Kuzmitski A. M., Zhong H. W., Zhang S. J., Le X. Y., Remnev G. E. Structure and phase composition of tungsten alloys modified by compression plasma flows and high-intense pulsed ion beam impacts // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 491. – P. 43–52.
21. Kamiura Y., Umezawa K., Teraoka Y., Yoshigoe A. Characterization of Polycrystalline Tungsten Surfaces Irradiated with Nitrogen Ions by X-ray Photoelectron Spectroscopy // *Mater. Trans.* – 2016. – Vol. 57, No. 9. – P. 1609–1614.
22. Fu T., Cui K., Zhang Y., Wang J., Shen F., Yu L., Qie J., Zhang X. Oxidation protection of tungsten alloys for nuclear fusion applications: A comprehensive review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 884. – P. 161057.
23. Koch F., Bolt H. Self-passivating W-based alloys as plasma facing material for nuclear fusion // *Phys. Scr.* – 2007. – Vol. 128. – P. 100–105.
24. Tishkevich D. I., German S. A., Rotkovich A. A., Vershinina T. N., Zhaludkevich A. L., Yao Y., Silibin M. V., Razanau I. U., Zubar T. I., Bondaruk A. A., Sayyed M. I., Trukhanov A. V. Isostatic hot-pressed tungsten radiation shields against gamma radiation // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 30. – P. 4347–4352.
25. Baklanov V., Zhanbolatova G., Skakov M., Miniayazov A., Sokolov I., Tulenbergenov T., Kozhakhmetov Y., Bukina O., Orazgaliev N. Study of the temperature dependence of a carbided layer formation on the tungsten surface under plasma irradiation // *Mater. Res. Express*. – 2022. – Vol. 9, No. 1. – P. 016403.
26. Franke P., Neuschütz D., Scientific Group Thermodata Europe (SGTE). W-Zr (Tungsten - Zirconium). In: Franke P., Neuschütz D. (eds) *Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1. Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry*. – Vol. 19 (B5). – Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. – 390 p.
27. Jin H., Hu H., Chi J., Ma Y., Su X. Interface Characteristics of Tungsten-Particle-Reinforced Zr-Based Bulk-Metallic-Glass Composites with Different Tungsten Particle Sizes // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 15. – P. 5212.
28. Dubey P., Arya V., Srivastava S., Singh D., Chandra R. Effect of nitrogen flow rate on structural and mechanical properties of Zirconium Tungsten Nitride (Zr-W-N) coatings deposited by magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 236. – P. 182–187.
29. Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction* / B.D. Cullity. Reading: Addison-Wesley Publishing, 1956. – 514 p.
30. *Smithells Metals Reference Book* / ed. E. A. Brandes, G. B. Brook. England: Elsevier, Butterworth-Heinemann, 1992. – 7th ed. – 1800 p.
31. Makhlaev V. A., Garkusha I. E., Malykhin S. V., Pugachov A. T., Landman I., Linke J., Pestchany S., Chebotarev V. V., Tereshin V. I. Residual stresses in tungsten under exposures with ITER ELM-like plasma loads // *Phys. Scr.* – 2009. – Vol. T138. – P. 014060.
32. Girault B., Eyidi D., Chauveau T., Babonneau D., Renault P.-O., Le Bourhis E., Goudeau P. Copper coverage effect on tungsten crystallites texture development in W/Cu nanocomposite thin films // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109, No. 1. – P. 014305.
33. Červená M., Čerstvý R., Dvořák T., Rezek J., Zeman P. Metastable structures in magnetron sputtered W–Zr thin-film alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 888. – P. 161558.
34. Mote V., Purushotham Y., Dole B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles // *Journal of Theor. Applied Physics*. – 2012. – Vol. 6, No. 1. – P. 6.
35. Baczmański A., Lark R. J., Skrzypek S. J. Application of Non-linear Sin² ψ Method for Stress Determination Using X-Ray Diffraction *Materials science forum*. Coimbra, Portugal: Uetikon-Zuerich, Switzerland: Trans Tech Publications. – 2002. – P. 29–34.

ПЛАЗМАЛЫҚ СҰЙЫҚ ФАЗАЛЫҚ ҚОСПАЛАУДЫҢ ВОЛЬФРАМ ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ ФИЗИКАЛЫҚ ЖӘНЕ МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ЫҚПАЛЫ

А. Е. Рыскулов¹, Б. С. Аманжулов^{1,2*}, И. А. Иванов^{1,2}, В. В. Углов³, С. В. Злоцкий³, Ә. М. Темір^{1,2},
А. Е. Курахмедов^{1,2}, Ә. Д. Сапар^{1,2}, Е. О. Оңғарбаев^{1,2}, М. В. Колобердин^{1,2}

¹ ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

² КЕАҚ «Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті», Астана, Қазақстан

³ Беларусь мемлекеттік университеті, Минск, Беларусь Республикасы

* Байланыс үшін E-mail: amanzholovb96@gmail.com

Бұл зерттеу вольфрамның және оның қорытпаларының беткі қабатының физикалық-механикалық қасиеттеріне плазмалық сұйық фазалық қоспалаудың әсерін зерттеуге арналған. Мыс және цирконий жабыны бар вольфрамның тәжірибелік үлгілері компрессиялық плазмалық ағындармен (КПА) өңделген. Үлгілердің элементтік құрамы энергодисперсиялық рентгендік спектроскопия (ЭДС) арқылы анықталды, ал тордың деформациясы мен қалдық-тық кернеулері рентгендік дифракция әдісі арқылы бағаланды. ЭДС нәтижелері плазмалық әсерден бетке жақын қабатта вольфрам мен цирконийдің біртекті қорытпасының пайда болуын көрсетті. Вольфрамды КПА көмегімен өңдеу тордың деформациясын үлкейтеді. W-КПА-ның беткі қабатында, 6 ГПа-ге жететін созу кернеулерінің пайда болуы анықталды, ал мыспен қоспаланған W-Cu жүйесінде нөлге жақын қысу кернеулері байқалды. W-Zr жүйесі үшін максималды созу кернеулері 5–6 ГПа-ге жетеді. Вольфрамды мыспен қоспалау циркониймен қоспаланумен салыстырғанда қалдық-тық ішкі кернеулердің деңгейін айтарлықтай төмендететіні анықталды. Алынған нәтижелер термоядролық энергетикада және басқа салаларда пайдалану үшін жақсартылған сипаттамалары бар жаңа вольфрам қорытпаларының дамуына ықпал етуі мүмкін.

Түйін сөздер: вольфрам қорытпалары, радиацияға төзімділік, компрессиялық плазмалық ағындар, плазмалық сұйық фазалық қоспалау, қалдық-тық механикалық кернеу, рентгендік дифракция.

INFLUENCE OF PLASMA LIQUID-PHASE ALLOYING ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TUNGSTEN ALLOYS

A. E. Rykskulov¹, B. S. Amanzhulov^{1,2*}, I. A. Ivanov^{1,2}, V. V. Uglov³, S. V. Zlotzky³, A. M. Temir^{1,2},
A. E. Kurakhmedov^{1,2}, A. D. Sapar^{1,2}, Y. O. Ungarbayev^{1,2}, M. V. Koloberdin^{1,2}

¹ RSE «Institute of Nuclear Physics» ME RK, Almaty, Kazakhstan

² NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana», Kazakhstan

³ Belarusian State University, Minsk, the Republic of Belarus

* E-mail for contacts: amanzholovb96@gmail.com

This study is devoted to studying the influence of plasma liquid-phase alloying on the physical and mechanical properties of the surface layer of tungsten and its alloys. Experimental samples of tungsten with copper and zirconium coatings were exposed to compression plasma flows (CPF). The elemental composition of the samples was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and lattice deformation and residual stresses were assessed using X-ray diffraction. The results of EDS showed that plasma exposure leads to the formation of a homogeneous alloy of tungsten and zirconium in a near-surface layer. Treatment of tungsten by CPF causes an increase in the level of lattice deformation. In the surface layer of W-CPF tensile stresses with a value up to 6 GPa were observed, while for the system alloyed with copper W-Cu, compressive stresses tending to zero were observed. For the W-Zr system, the maximum tensile stresses reached around 5–6 GPa. It has been established that the introduction of copper into tungsten significantly reduces the level of residual internal stresses compared to alloying with zirconium. The results obtained may contribute to the development of new tungsten alloys with improved performance characteristics for use in fusion energy and other fields.

Keywords: tungsten alloys, radiation resistance, compression plasma flows, plasma liquid-phase alloying, residual mechanical stresses, x-ray diffraction.