

МИНИСТЕРСТВО ЭНЕРГЕТИКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН»  
Филиал «Институт атомной энергии»  
(Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК)

УДК 621.039.6; 533.9.08; 621.039.66

**Жанболатова Гайния Қайырдықызы**

**ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОВЕРХНОСТНОЙ  
КАРБИДИЗАЦИИ ВОЛЬФРАМА ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ**

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

(прикладные исследования)

Руководитель Туленбергенов Т.Р.,  
научный сотрудник лаборатории испытаний  
материалов в условиях термоядерного реактора,  
Филиала «Институт атомной энергии»  
Национальный ядерный центр РК

г. Курчатов, 2020 г.


АВТОР

**Жанболатова Гайния Қайырдықызы**


инженер лаборатории испытаний материалов в условиях термоядерного реактора  
Филиала «Институт атомной энергии» РГП «НЯЦ РК»,  
1994 года рождения,  
образование высшее (НИЯУ МИФИ, 2018),  
специальность – Ядерные физика и технологии,  
квалификация по диплому – магистр естественных наук,  
работает в Филиале «ИАЭ» РГП «НЯЦ РК» с 2018 г.,  
общий стаж работы 1 год 5 месяцев.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный сотрудник  
лаборатории испытаний  
материалов в условиях  
термоядерного реактора

 13.04.2020 Т.Р. Туленбергенов  
подпись, дата

Инженер  
лаборатории испытаний  
материалов в условиях  
термоядерного реактора

 13.04.2020 Г.К. Жанболатова  
подпись, дата

ЖАНБОЛАТОВА Г.К.

## ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОВЕРХНОСТНОЙ КАРБИДИЗАЦИИ ВОЛЬФРАМА ПРИ ПЛАЗМЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

Работа, представляемая на конференцию-конкурс НИОКР молодых ученых и специалистов  
Национального ядерного центра Республики Казахстан  
от Филиала «ИАЭ» РГП «НЯЦ РК»

071100, г. Курчатов, улица Бейбіт атом 10,  
тел. (7-322-51) 2-31-25, (9)4-28 (вн.)  
факс (7-322-51) 2-31-25  
E-mail: kaiurdy@nnc.kz

### РЕФЕРАТ

Конкурсная работа содержит 20 страниц, 5 рисунков, 32 источника.

ТЕРМОЯДЕРНЫЙ РЕАКТОР, СТЕНД ИМИТАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ, ВОЛЬФРАМ,  
КАРБИД, ПОЛУКАРБИД, ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ, ПОКРЫТИЕ

**Объект исследования:** физические процессы, происходящие при поверхностной карбидизации вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой.

**Цель исследования:** исследовать процесс формирования карбидизированного слоя на поверхности вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой.

**Задачи исследования:**

- сравнить методы и технологии получения покрытий;
- выяснить особенности метода карбидизации вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой;
- изучить физические процессы, происходящие при поверхностной карбидизации вольфрама при плазменном воздействии;
- сформировать рекомендации по проведению экспериментальных работ по карбидизации вольфрама.

**Методика исследования:** для достижения поставленной цели будет проведен литературный анализ, сравнительный анализ ранее полученных экспериментальных данных. Техническое и методическое проведение экспериментов на плазменно-пучковой установке по поверхностной карбидизации вольфрама.

**Результаты работы:**

- проведен литературный обзор по методам и технологиям получения покрытий;
- выяснены особенности метода карбидизации вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой;
- экспериментально определены режимы работы установки по получению покрытий в виде карбида на образцы вольфрама из метановой плазмы;
- результаты исследования процесса поверхностной карбидизации вольфрама при взаимодействии с плазмой будут применены для разработки технологии нанесения покрытий, которая обеспечит его максимальную надежность в работе.

**Актуальность работы:** В настоящее время улучшение физических, тепловых и механических свойств вольфрама, как материала дивертора термоядерного реактора, является фундаментальной проблемой, решение которой влияет на радиационную обстановку, период эксплуатации и экономические показатели реактора.

Наличие примесных частиц, образованных в результате химических реакций в камере реактора, может внести как положительный, так и отрицательный вклад в реализацию

термоядерного синтеза. Одним из таких частиц может быть углерод, который появляется в результате слияния атомов бериллия и гелия. Появление углерода в камере реактора может, наравне с ионами водорода, способствовать эрозии и образованию пористых слоев на поверхности вольфрама, накоплению изотопов водорода в объеме дивертора, а также при определенных условиях образованию карбидов ( $W_2C$ ,  $WC$ ). Имеющаяся по данному направлению экспериментальная база данных недостаточно полно описывает процессы взаимодействия углерода с вольфрамовой облицовкой дивертора. Поэтому изучение карбидизации поверхности вольфрама при плазменном облучении является актуальной работой, вызывающий интерес в области исследования конструкционных материалов термоядерного реактора.

**Научная новизна:** заключается в изучении особенности физических процессов поверхностной карбидизации вольфрама и метода формирования карбидизированного слоя на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой

**Практическая ценность:** полученные результаты исследования позволят дополнить базу экспериментальных данных в области исследований плазменно-поверхностного взаимодействия.

**Личный вклад автора:** формулировка задач, сравнение методов и технологии получения покрытий, выяснение особенности метода карбидизации вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой; изучение физических процессов, происходящих при поверхностной карбидизации вольфрама; формирование рекомендации по проведению экспериментальных работ по карбидизации вольфрама.

**Степень завершенности:** завершен литературный обзор по методам и технологиям получения покрытий, выяснены особенности метода карбидизации вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой. Работы по изучению физических процессов, происходящих при поверхностной карбидизации вольфрама будут продолжены.

**Уровень конкурентоспособности:** В данной работе сравниваются методы и технологии получения покрытий на тугоплавких металлах, для выяснения особенности метода карбидизации вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой.

**Публикации:**

1. Қайырды Ғ.Қ., Визгалов И.В. Метод автоколебательного зонда для измерения плотности ионного тока. – Вестник КазНАЕН. – 2019. – №2. – С.16-19.

2. Қайырды Ғ.Қ., Визгалов И.В. Автоколебательный режим торцевого зонда для диагностики пучково-плазменного разряда. – Вестник НЯЦ РК. – 2019. – №3. – С.62-67.

3. Соколов И.А., Скаков М.К., Миниязов А.Ж., Туленбергенов Т.Р., Қайырды Ғ.Қ. Изучение процессов образования карбидов на поверхности дивертора термоядерного реактора. - Вестник КазНАЕН. – 2019. – №1. – С.44-49.

4. G.K. Kaiyrdy, M.K. Skakov, A.ZH. Miniyazov, T.R. Tulenbergenov, I.A. Sokolov, O.S. Bukina. The formation of tungsten carbides in beam-plasma discharge of  $CH_4$  on the tungsten surface // «Journal of Physics: Conference Series» of 14th International Conference "Gas Discharge Plasmas and Their Applications" (GDP 2019). – Tomsk, Russia, September 15–21, 2019.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ППР – плазменно-пучковый разряд;

ОПМ – обращенные к плазме материалы;

ЭЛМ – мода, локализованная на краю плазменного шнура (Edge Localized Mode);

ППУ – плазменно-пучковая установка;

ЭЛП – электронно-лучевая пушка;

.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 Методы и технологии получения покрытий .....	8
1.1 Химико-термические методы .....	8
1.2 Методы нанесения покрытий из парогазовой фазы .....	9
1.3 Плазменное напыление .....	10
2 Поверхностная карбидизация вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой .....	12
2.1 Описание установки .....	12
2.2 Физические процессы, происходящие при поверхностной карбидизации вольфрама при плазменном воздействии .....	13
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	18
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	19

## ВВЕДЕНИЕ

Высокая температура плавления, высокий порог распыления и низкое накопление трития превращают вольфрам в подходящий материал для обращенных к плазме и структурных компонентов термоядерных реакторов [1]. Воздействия интенсивных тепловых потоков ( $\sim 10\text{-}20\text{ МВт/м}^2$  стационарно,  $\sim 1\text{-}10\text{ ГВт/м}^2$  в результате срывов плазмы и ЭЛМ) могут привести к значительному накоплению поверхностных повреждений в результате сложного радиационного, теплового и механического воздействия. Механизмы таких повреждений включают в себя пластическую деформацию, поверхностное растрескивание и локальное плавление, которые могут вызвать значительную эрозию, миграцию материала вокруг области дивертора и распространение вещества в плазму с дальнейшим ее загрязнением [2, 3]. Следовательно, работа при таких условиях нежелательна для сохранения целостности компонентов термоядерного реактора из вольфрама, в частности, дивертора, а также отвечает за повышение срока эксплуатации термоядерного реактора.

Взаимодействие WC с термоядерной плазмой изучалось на основании того, что он будет образовываться *in situ* в токамаке, содержащем как вольфрам, так и графит [3-5]. При таком сценарии молекулы углеводородов, образованные в процессе эрозии графита, могут повторно осаждаться на поверхности вольфрама, образуя тонкий поверхностный слой WC. Образование тонкого поверхностного слоя WC можно рассматривать как альтернативный способ улучшения эксплуатационных характеристик ОПМ, в частности, эрозионностойкости. Карбид вольфрама (WC) сочетает в себе благоприятные свойства, такие как более низкая теплопроводность, чем у чистого вольфрама [6], и аналогичные характеристики теплового расширения [7], с достаточной электропроводностью и высокой температурой плавления [8].

В данной работе сравниваются методы и технологии получения покрытий на тугоплавких металлах, для выяснения особенности метода карбидизации вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой. Настоящая работа посвящена изучению сути физических процессов, происходящих при поверхностной карбидизации вольфрама при плазменном воздействии.

## 1. МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

В настоящее время в отечественной и зарубежной печати ежегодно появляются сотни работ, посвященных различным типам защитных покрытий и способам их нанесения. Применение конструкционных высокотемпературных материалов на основе тугоплавких металлов – молибдена, вольфрама, тантала и др. для ядерной и термоядерной энергетики немислимо без разработки и использования соответствующих защитных покрытий, с помощью которых улучшаются необходимые эксплуатационные свойства. Совокупность условий эксплуатации определяет назначение покрытия, по которым они делятся на: термостойкие, жаростойкие, эрозионностойкие, износостойкие, антифрикционные, коррозионностойкие, отражающие или поглощающие различные излучения и др. [9].

Существуют различные методы получения покрытий на рабочих поверхностях конструкционных материалов. С учетом специфики протекания процессов формирования покрытий их можно разделить на три основные группы [9-11]. К первой группе относятся методы, при которых формирование покрытий осуществляется преимущественно за счет диффузионных реакций между насыщающими элементами и структурами инструментального материала. Во вторую группу входят методы формирования покрытий по комплексному механизму. Покрытие образуется за счёт-реакций между парогазовыми смесями, состоящими из соединения металлоносителя, носителя второго компонента, служащего как газом-транспортёром, так и восстановителем. При этом одновременно в процесс формирования покрытия большой вклад вносят субструктура поверхности материала и интердиффузионные реакции между конденсатом и материалом. К третьей группе можно отнести методы формирования покрытий за счет химических и плазмохимических реакций потока частиц одновременно в объемах пространства, непосредственно примыкающего к насыщаемым поверхностям инструментальной основы.

Наиболее распространенные методы и технологий получения покрытий:

а) химико-термические методы (методы термодиффузионного насыщения поверхности).

Метод термодиффузионного насыщения подразумевает получение покрытия путем легирования металлами и неметаллами поверхностного слоя основного материала при нагревании в среде, содержащей образующие покрытие элементы. Его преимущество – возможность совмещения технологических процессов производства твердосплавных материалов и нанесения покрытия в электропечах непрерывного действия [9-11].

б) методы химического осаждения покрытий из газовой фазы (ХОГФ).

Методы ХОГФ используются для нанесения покрытий на основе металлов, композитов из неметаллических материалов, таких как углерод, кремний, карбиды, нитриды, оксиды и интерметаллиды. В основе методов ХОГФ лежит контактное осаждение насыщающего агента из газовой или паровой фазы в результате химических реакций на поверхности металла [9-11].

в) методы физического осаждения покрытий из газовой фазы (ФОГФ).

Процессы ФОГФ обычно включают вакуумное испарение тугоплавкого металла-образователя соединения покрытия, его частичную или полную ионизацию, распыление, подачу реакционного газа, химические и плазмохимические реакции, конденсацию покрытия на рабочих поверхностях металлов. Однако метод ФОГФ имеет некоторые недостатки, такие как низкая скорость осаждения и требования низкого давления. Кроме того, этот процесс может потребовать последующего отжига. Хотя эти две методики могут использоваться отдельно, однако существуют процедуры, которые используют преимущества комбинации методов ХОГФ и ФОГФ, такие как модифицированный метод плазменно-химического осаждения из газовой фазы [9-11].

### 1.1 Химико-термические методы

Под химико-термическими методами понимаются процессы поверхностного диффузионного насыщения материалов различными элементами, изменения химического состава, микроструктуры, фазового состава и свойств поверхностного слоя материала в результате его взаимодействия с окружающей средой, в которой происходит нагрев.



Основными параметрами химико-термических методов являются температура нагрева и продолжительность выдержки. Цель метода – поверхностное упрочнение металлов и сплавов и повышение их стойкости против воздействия внешних агрессивных сред при нормальной и повышенной температурах.

Процесс диффузионного насыщения включает в себя четыре основных стадии [9,11-12]:

1. реакции в насыщающей среде (образование активных атомов в насыщающей среде и их диффузия к поверхности обрабатываемого металла);
2. транспортировка активных атомов к насыщаемой поверхности;
3. реакция взаимодействия активных атомов с поверхностью, которая протекает в две стадии: а) адсорбция и б) хемсорбция;
4. диффузия – перемещение адсорбированных атомов внутри металла. Процесс возможен только при растворимости диффундирующего элемента в обрабатываемом металле и достаточно высокой температуре, обеспечивающей необходимую энергию атомам. При этом приток активных атомов к поверхности насыщения должен превышать число атомов, отводимых от поверхности вглубь в результате диффузии.

Согласно классификации [12] различают такие основные химико-термические методы: а) твердофазный метод; б) жидкофазный метод; в) газовый метод; г) парофазный метод.

Газовый метод насыщения используется для получения карбидных, боридных, нитридных, силицидных и др. покрытий. В данном методе элементами-транспортёрами углерода к насыщаемой поверхности являются водород и кислород. Одновременный механизм переноса углерода происходит в случае применения различных газовых смесей на основе углеводородов.

Процесс карбидизации поверхности вольфрама химико-термическим методом реализуется в графитотрубчатых печах в среде водорода при температурах 1500-2000° С при выдержке от 1 до 8 ч [13]. Существуют различные способы помещения образцов: в патроны с ламповой сажой, в засыпку из ламповой сажи, укладывание на графитовые подставки и др. Во всех случаях диффузионная зона состоит из тонкого внешнего слоя монокарбида WC и толстого внутреннего слоя полукарбида W<sub>2</sub>C вольфрама. По результатам литературного обзора установлено, что толщина внешнего слоя растёт медленнее, а внутреннего – довольно быстро с увеличением времени и особенно температуры насыщения [14,15].

## 1.2 Методы нанесения покрытий из парогазовой фазы

Методы нанесения покрытий из парогазовой фазы можно разделить на химическое осаждение, физическое осаждение, и др.

К физическим методам можно отнести: термическое испарение нагревом прямым прохождением тока, радиационным, индукционным нагревом; •прямое электронно-лучевое испарение; катодное распыление; высокочастотное распыление; магнетронное распыление; ионно-лучевое распыление; ионное осаждение и др.

Физическое осаждение включает три этапа [9-11]:

1. генерацию атомов или молекул;
2. перенос их к поверхности заготовки (подложке);
3. рост пленки на подложке. Состав и структура образующейся пленки зависит от свойств исходных материалов, метода и режимов нанесения, обеспечивающих необходимый энергомассоперенос материала, на поверхность которого наносят пленки, могут использоваться любые твердые материалы: металлы, сплавы, полимеры, стекло, керамика, полупроводники, дерево, ткани и т.д. В основу классификации методов нанесения тонких пленок в вакууме положены физические принципы генерации и переноса потоков атомов или молекул, способы реализации этих принципов и конструирование исполнения. Особенностью технологии физического осаждения материала является возможность управлять параметрами тонкопленочных покрытий с помощью изменения структуры и толщины пленки и ее состава.

К химическим методам можно отнести: химические (газофазные) методы напыления покрытий испарением; нанесение металлов на металлы восстановлением и контактно-обменным

отложением; нанесение неметаллов на металлы (оксидирование, фосфатирование, хроматирование, метод растворной керамики); нанесение металлов на неметаллы (гидролиз металлоорганических соединений, метод растворной керамики) и др.

При химическом осаждении летучее соединение осаждаемого элемента подается к подложке, где подвергается термическому разложению (пиролизу) или вступает в восстановительные химические реакции с другими газами (или парами); при этом нелетучие продукты реакций осаждаются на поверхность подложки. Осадки образуются в результате большого количества химических реакций, протекающих в газовой фазе вблизи от поверхности подложки и на самой поверхности подложки, что в значительной мере усложняет процесс осаждения, но делает его гораздо более универсальным и гибким. Главными преимуществами метода химического осаждения являются широкий диапазон скоростей осаждения и возможность получения заданной кристаллической структуры пленки (вплоть до монокристаллов). Основным недостатком является необходимость применения токсичных, экологически небезопасных газовых смесей.

Выделяют отдельную группу, или комбинацию, методов химического и физического осаждения, которые базируются на сочетании физических процессов создания паровой фазы из компонентов данного материала (испарением или распылением) и процессов химического взаимодействия его в паровой или твердой фазе с другими компонентами материала.

Плазменное химическое осаждение из газовой фазы является модифицированным методом, сочетающим в себе преимущества комбинации методов химического и физического осаждений [16, 17].

Первые исследования процесса газофазного осаждения карбидов, нитридов боридов тугоплавких металлов с целью получения тугоплавких соединений выполнены в работе [18-23], в которой показано, что для получения качественных покрытий необходимо для каждой системы экспериментально подбирать оптимальную температуру подложки и концентрацию компонентов парогазовой реакционной смеси.

Газофазное осаждение карбидных покрытий можно следующими методами:

1. из газовой смеси, содержащей летучий галогенид металла, водород и какой-либо углеводород;
2. пиролизом металлоорганических соединений, имеющих связь углерод-металл;
3. термическим разложением карбониллов металлов.

В работах [18, 19] покрытия на основе карбида вольфрама были нанесены на различные подложки путем восстановления водородом  $WF_6$  в присутствии диметилового эфира (ДМЭ) в реакторе химического осаждения из паровой фазы (ХОПФ).

Метод плазменного химического осаждения из паровой фазы, считается одним из эффективных методов, так как осаждение можно проводить при довольно низкой температуре плазмы. Плазма сама по себе действует как катализатор химической реакции, и ионизированные частицы могут преимущественно управляться электрическими полями и оседать на подложках. Это довольно медленный процесс, но степень однородности и коэффициент прилипания поверхности высоки. В методе плазменного химического осаждения из газовой фазы для образования свободных радикалов реакционного газа используют микроволновую плазму [20-22], высокочастотную плазму [23], газоразрядную плазму [24].

### 1.3 Плазменное напыление

Способ плазменного напыления покрытий на детали изделий в промышленном масштабе начали применять с 50-х годов XX века. Сущность плазменного напыления заключается в том, что в плазменную струю подается распыляемый материал, который нагревается, плавится и в виде двухфазного потока направляется на подложку [9]. При ударе и деформации происходит взаимодействие частиц с поверхностью основы или напыляемым материалом и формирование покрытия.

Плазменное напыление состоит из трех основных стадий:

1. генерация плазменной струи;

2. ввод распыляемого материала в плазменную струю, его нагрев и ускорение;
3. взаимодействие плазменной струи и расплавленных частиц с основанием.

Обобщенная схема процесса плазменного напыления покрытий представлена на рисунке 1.

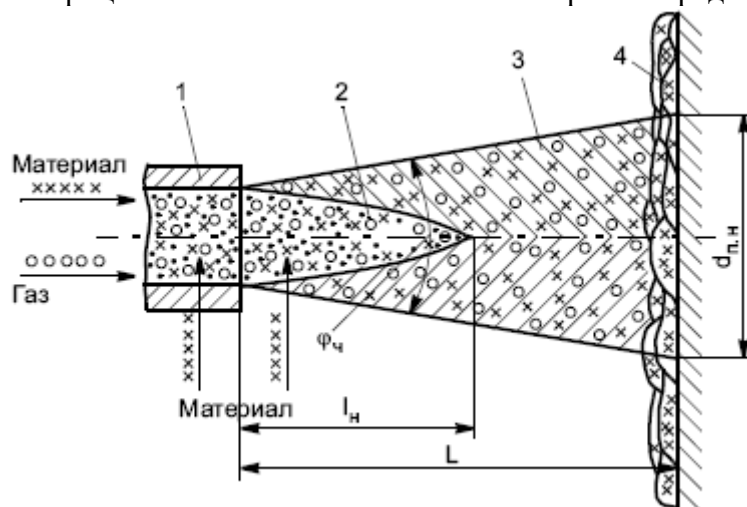


Рисунок – 1. Обобщенная схема процесса плазменного напыления покрытий ( $\varphi$  — угол расхождения струи) [9]: 1 — сопло-анод; 2 — ядро плазменной струи; 3 — основной участок плазменной струи; 4 — напыляемое покрытие.

Напыление с помощью низкотемпературной плазмы позволяет: 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. Они получаются более равномерными, стабильными, высокой плотности и с хорошим сцеплением с поверхностью детали. К основным недостаткам метода нанесения покрытий напылением можно отнести малую эффективность и неэкономичность процесса напыления. Плазменным напылением наносятся износостойкие, антифрикционные, жаро-, коррозионно-стойкие и другие покрытия.

Метод ионно-плазменного напыления основан на распылении материала мишени ионами тлеющего разряда, возникающего при подаче постоянного напряжения между катодом-мишенью и анодом, постоянным током и токами высокой частоты. Из-за высокой энергии распыленных частиц данный метод обладает высокой прочностью сцепления и плотностью полученных покрытий. Однако скорость напыления, ниже, чем при других вакуумных методах, за исключением магнетронного, где скорости осаждения покрытия достигают 25—45 нм/с. К недостаткам ионно-плазменного метода также можно отнести высокое количество загрязнений в материале покрытий [9, 11].

Импульсно-пучковый метод осаждения тонких пленок основан на сверхбыстром (единицы-десятки микросекунд) осаждении на подложку плотной высокотемпературной (до 4000...5000 К) абляционной плазмы, создаваемой при воздействии импульсов на мишень из гидроксилата. Сверхбыстрое нагревание мишени таким пучком создает условия неравновесное при формировании плазмы и осаждении пленок, что ведет к конгруэнтному осаждению. Данный метод обладает скоростью осаждения высококачественных тонких пленок различного функционального назначения из металлических материалов до 0,5 мкм за импульс [9, 17].

Плазменно-дуговой метод заключается в формировании на поверхности детали покрытия из нагретых и ускоренных частиц с применением высокотемпературной плазменной струи, при соударении которых с основой или напыленным материалом происходит их соединение [24, 25]. Струя дуговой плазмы образуется в плазматроне за счет нагрева плазмообразующего газа при прохождении через дугу. Температура плазменной струи может составлять  $5 \cdot 10^3$ — $55 \cdot 10^3$  °С, а скорость истечения достигает 1000—1500 м/с. Попадая в плазменную струю, частицы порошка нагреваются вплоть до стадии плавления и ускоряются, приобретая скорость 50—200 м/с. Ударяясь о напыляемую поверхность, частицы сцепляются с ней за счет металлургического,

механического и других видов взаимодействия. Плазменно-дуговой способ напыления покрытий имеет такие достоинства как относительно малое тепловое воздействие на подложку, что дает возможность получения покрытий из большинства видов материалов; возможность изменения толщины покрытия в пределах от 15 мкм до 6 мм; возможность использования для образования струи дуговой плазмы газов различного рода: инертных (аргона, гелия), восстановительных (водорода) и окислительных (воздуха, азота), а также аммиака, природного газа, водяного пара и других газообразных веществ; возможность гибкого регулирования электрического и газового режимов работы плазменной горелки, в том числе в течение самого процесса напыления, позволяет управлять энергетическими характеристиками напыляемых частиц и рядом др. Недостатками плазменно-дугового способа напыления покрытий являются: недостаточный в некоторых случаях уровень значений прочности сцепления покрытий с подложкой (обычно 15—50 МПа при испытаниях на нормальный отрыв); наличие пористости (обычно в пределах 2—15%), которая препятствует применению многих плазменных покрытий в коррозионных средах без дополнительной обработки; невысокий коэффициент полезного использования энергии плазменной струи при нагреве порошка (2—8%) [24].

## 2 ПОВЕРХНОСТНАЯ КАРБИДИЗАЦИЯ ВОЛЬФРАМА НА ИМИТАЦИОННОМ СТЕНДЕ С ПЛАЗМЕННО-ПУЧКОВОЙ УСТАНОВКОЙ

В выше перечисленных плазменных методах для получения покрытий используют микроволновую плазму, высокочастотную плазму, газоразрядную плазму.

Газоразрядной называется плазма, возникающая при газовом разряде. В зависимости от давления газа, конфигурации электродов и параметров внешней цепи существуют следующие типы самостоятельных разрядов: тлеющий, дуговой, искровой, коронный разряд. Также к этому ряду 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 пучка 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 имитационном стенде имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой (ППУ)[26, 27]. Имитационный стенд предназначен 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 при взаимодействии с плазмой [28].

Имитационный стенд представляет собой ППУ с продольным магнитным полем, в котором плазма образуется за счет ППР. ППУ состоит из трех основных узлов: электронной пушки (ЭП), разрядной камеры и системы электромагнитных катушек для создания продольного магнитного поля с напряженностью 0,1 Тл. Вакуумная камера взаимодействия позволяет получать сверхвысокий предельный вакуум порядка  $10^{-8}$  Торр. Общая схема установки приведена на рисунке 2.

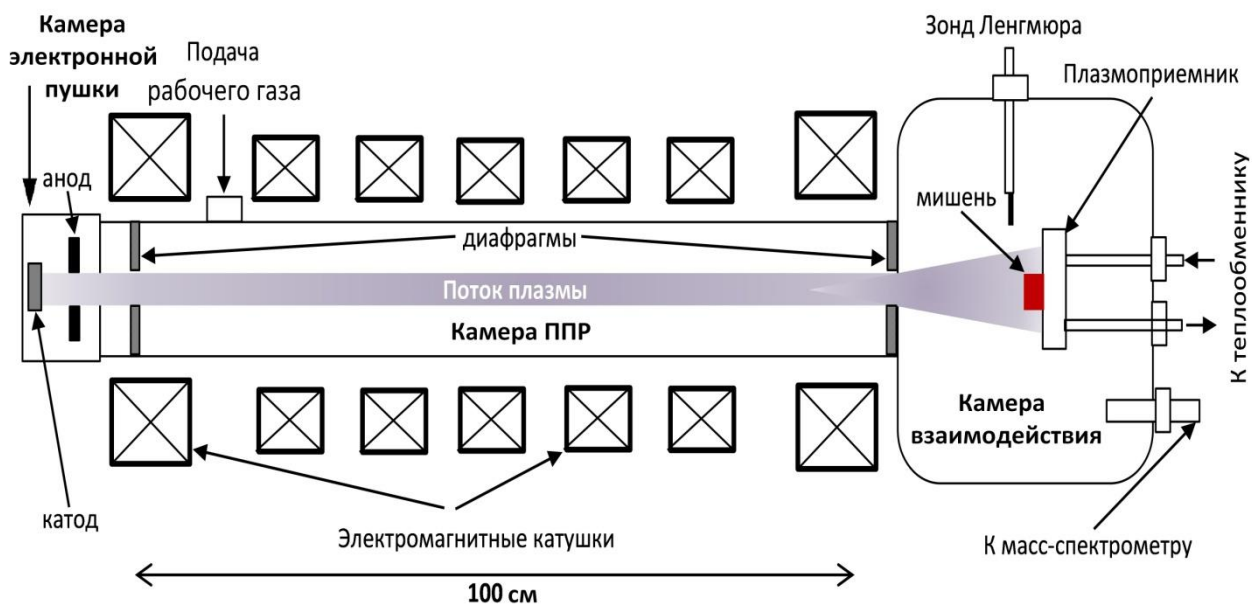


Рисунок 2. Принципиальная схема ИС с ППУ.

Имитационный стенд с ППУ имеет следующие параметры:

Уд. макс. мощность электронного пучка, кВт/см <sup>2</sup> .....	500
Температура электронов, эВ .....	3 – 15
Диаметр электронного пучка, мм .....	0 – 30
Ток электронного пучка, А .....	до 1
Предельное ускоряющее напряжение электронной пушки, кВ .....	30
Плотность плазмы, см <sup>-3</sup> .....	10 <sup>12</sup> – 10 <sup>15</sup>
Энергия ионов, эВ .....	10 – 2000
Плотность ионного потока, м <sup>-2</sup> с <sup>-1</sup> .....	10 <sup>22</sup>

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. Автономная откачка пушки обеспечивает вакуумный перепад между пушкой и разрядной камерой. Электронный пучок взаимодействует с рабочим газом в разрядной камере, образуя плазменный шнур. Электромагнитная система, представляющая собой систему катушек, создает продольное магнитное поле в разрядной камере. Плазменный разряд попадает на образец испытываемого материала, размещенный на мишенном устройстве, расположенном в камере взаимодействия. С помощью электромагнитной системы производится управление геометрическими параметрами плазменного пучка.

## 2.2 Физические процессы, происходящие при поверхностной карбидизации вольфрама при плазменном воздействии

Взаимодействие плазмы с поверхностью обращенного к плазме материала является важным направлением в исследовании по управляемому термоядерному синтезу в установках с магнитным удержанием плазмы. Взаимодействие плазмы с поверхностью лежит в основе многочисленных технологических процессов, связанных с модифицированием поверхности материалов с целью улучшения прочностных, антикоррозионных свойств и др.

Многообразие эффектов, сопровождающих взаимодействие плазмы с поверхностью, описать или перечислить сложно. Данная работа – это попытка кратко изложить суть процессов протекающих на поверхности вольфрама при плазменном воздействии метановой плазмы.

Поверхность, обращенная к плазме, будут облучаться ионами, электронами, нейтральными атомами и молекулами и их фрагментами в различных состояниях возбуждения, а также электромагнитным излучением.

При падении ионов плазмы на поверхность возможны следующие виды взаимодействий: обратное рассеяние иона атомом или группой атомов на поверхности; атомная и внутренние дислокации в веществе; 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 3 [29-31].

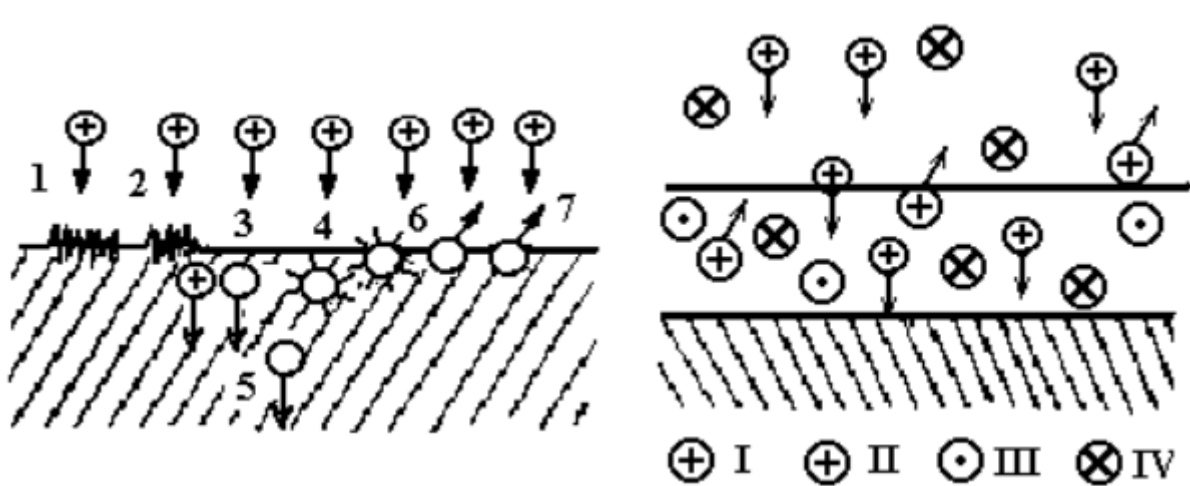


Рисунок 3. Элементарные процессы при взаимодействии плазмы с поверхностью твердого тела: а - на поверхности и в приповерхностной зоне; б - у поверхности. 1 - химические реакции; 2 - изменение топографии поверхности; 3 - сорбция атомов и ионов; 4 - дефектообразование; 5 - имплантация; 6 - десорбция; 7 – распыление. I - первичные ионы; II - вторичные ионы; III - вторичные электроны; IV - распыляемые частицы

У иона, сталкивающегося с поверхностью, имеется большой выбор в конечном исходе процесса столкновения. Вероятность каждого из процессов сложным образом зависит: от свойств самого иона (масса, величина заряда), скорости его движения и угла столкновения с поверхностью, а также от состава, температуры, физико-энергетических свойств, топографии поверхностного слоя.

На рисунке 4 показана диаграмма, показывающая возможность осуществления различных технологических процессов по основным параметрам процесса - энергии  $E_i$  и плотности тока ускоренных ионов  $\sim n$  [30, 31].

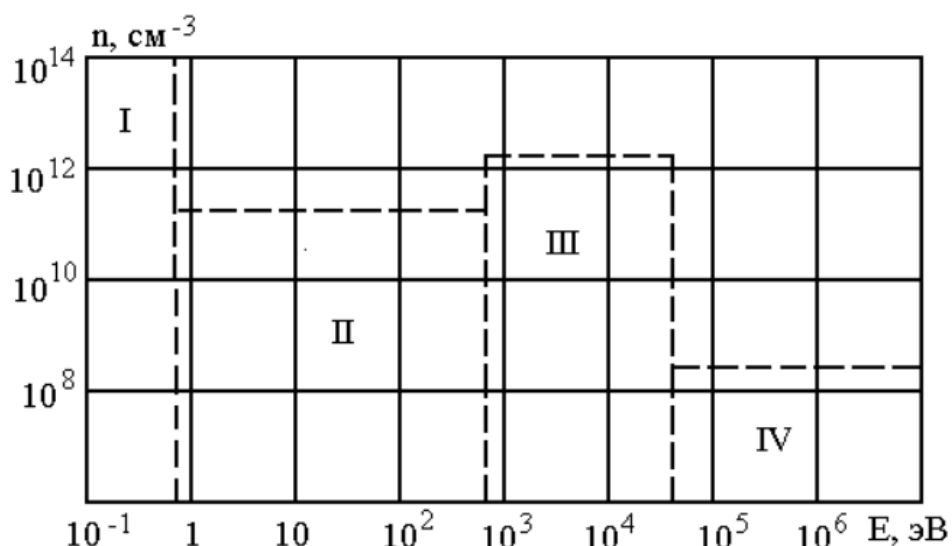


Рисунок 4. Диаграмма основных параметров плазмы энергия  $E_i$  и плотность тока ускоренных ионов  $\sim n$ , определяющие вид технологического процесса.

Область I диаграммы ( $E < 1$ ) 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 ( $E \sim 100 - 10^3$ ) эВ является конденсация из ускоренного ионного потока. Эти процессы соответствуют ионному осаждению (иногда называемые конденсацией с ионной бомбардировкой, метод КИБ). При энергиях, входящих в III область диаграммы ( $E \sim 10^3 - 10^4$ ) 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 ( $E \sim 5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^7$ ) эВ соответствует процессам ионного внедрения или имплантации ионов.

Для проведения поверхностной карбидизации вольфрама в камеру взаимодействия ППУ подавался плазмообразующий газ в виде метана ( $CH_4$ ). Формирование слоев в виде полукарбида  $W_2C$  и монокарбида  $WC$  осуществлялись при различной длительности экспозиции. Давление рабочего газа  $1 \cdot 10^{-3}$  Торр, энергия ионов 500 эВ, что соответствует области II диаграммы на рисунке 4. Температура поверхности образца, нагрев которого производился в режиме электронного пучка ППУ, определялась с помощью пирометра и составляла  $1500^\circ C \pm 10^\circ C$ . Длительность облучения для образцов составила 600 с и 3600 с. Запускался масс-спектрометр для определения состава газов в камере взаимодействия. Значения парциальных давлений во время проведения эксперимента показаны на диаграмме, приведенной на рисунке 5.

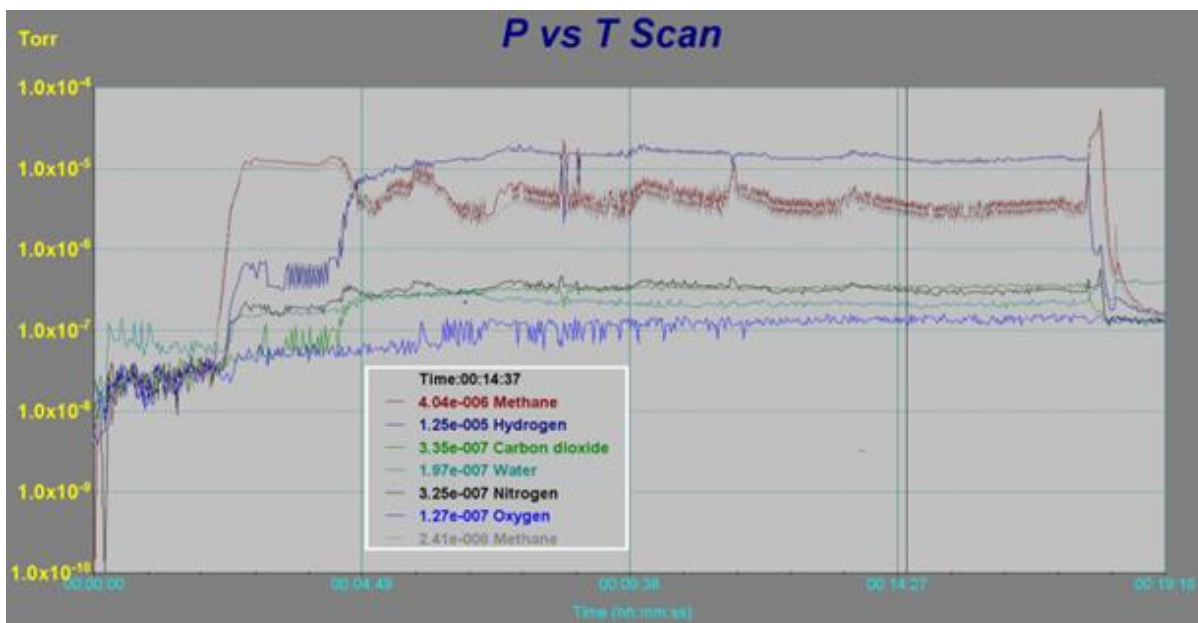


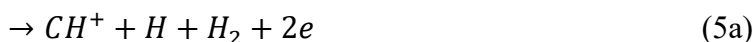
Рисунок 5. Состав остаточных газов в камере во время эксперимента

Из диаграммы видно, что парциальные давления азота и паров воды примерно одинаковы и составляют в сумме около 5 % от плазмообразующего газа – метана. Наличие воды в камере связано с отсутствием отжига вакуумного объема после вскрытия на атмосферу. Азот является основным компонентом воздуха и попадает в объем после разгерметизации камеры во время смены образцов. Высокий пик водорода проявился в результате разложения метана на углерод (в виде сажи) и водород.

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. Из ниже приведенных реакции, реакция (2) описывает процесс однократной ионизации, в результате которой образуется молекулярный ион, реакции (3а), (4), (5а), (6)–(9) соответствуют процессам диссоциативной ионизации с образованием фрагментных ионов и нейтральных осколков, а реакции (3б), (5б) и (9а) соответствуют образованию ионных пар.







Учитывая, что эксперименты проводились при температуре 1500 °С можно предположить, что метан при температуре выше 1400 °С также разлагается по реакции:



Во время проведения экспериментов по карбидизации вольфрама данная реакция может протекать вблизи накаливаемой поверхности вольфрама. Тогда главным образом переносчиком углерода может являться ацетилен ( $C_2H_2$ ), т.к. более устойчив при высоких температурах [32].

Образование монокарбида WC происходит на поверхности вольфрама, из которого внутрь частицы диффундирует углерод и образует ниже лежащий слой полуметаллического вольфрама  $W_2C$ .

При анализе процессов потери энергии ионом различают два основных механизма: соударения с электронами и соударения с ядрами. Первый неупругий механизм состоит в том, что быстрый ион взаимодействует с электронами кристаллической решетки, в результате чего возникает возбуждение и ионизация атомов кристалла. Так как плотность электронов в веществе высока, этот процесс можно считать непрерывным. При втором упругом взаимодействии происходит обмен энергией между экранированными зарядами ядер первичного иона и атомами мишени. Его можно рассматривать как столкновение двух частиц. Ионы высоких энергий хорошо описываются Резерфордским рассеянием, ионы средних энергий – экранированным кулоновским рассеянием. Кроме этих механизмов вклад в энергетические потери дают обмен зарядами между движущимся ионом и атомом мишени.

Сложность детального исследования элементарных процессов на поверхности тел и в их объеме, 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 при карбидизации на ППУ является одной из важных задач при использовании вакуумных покрытий. Решение ранее поставленных задач и описание физических процессов по экспериментам требует проведения многочисленных опытов. При этом требуются, чаще всего, значительные затраты материалов и времени.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполненных работ можно сделать следующие выводы:

– проведен литературный обзор по методам и технологиям получения покрытий и выявлены наиболее распространенные методы и технологий получения покрытий;

– отличительной особенностью карбидизации вольфрама на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой является использование ППР, основные характеристики (плотность плазмы, ее состав и электронный энергетический спектр) которого по сравнению с другими типами разрядов можно варьировать в широком диапазоне, изменяя режим работы электронной пушки, а также распределение магнитного поля, состав и плотности рабочего газа;

– предположено, что главным образом переносчиком углерода может являться ацетилен ( $C_2H_2$ ), т.к. во время проведения экспериментов по карбидизации вольфрама реакция разложения метана на ацетилен ( $C_2H_2$ ) и водород ( $H_2$ ) может протекать вблизи накаливаемой поверхности вольфрама при  $1300^\circ C$  и он более устойчив при высоких температурах.

– результаты исследования процесса поверхностной карбидизации вольфрама при взаимодействии с плазмой будут применены для разработки технологии нанесения покрытий, которая обеспечит его максимальную надежность в работе.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Tungsten as a plasma-facing material / G.Pintsuk., A.Hasegawa // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11696-0>
- 2 Effort on Design of a Full Tungsten Divertor for ITER / Escourbiac F. et al. // 24th, IAEA Fusion Energy Conference, San Diego, 2012.
- 3 Plasma facing and high heat flux materials-needs for ITER and beyond / H. Bolt, V. Barabash, G. Federici, J. Linke, A. Loarte, J. Roth, K. Sato // J. Nucl. Mater. – 2002. – vol.307. – p.43-52.
- 4 High heat-flux response of high-conductivity graphitic foam monoblocks / Youchison, D., Gehrig, M., Lumsdaine, A., Klett, J., Greuner, H., & Böswirth, B. // Fusion Engineering and Design. – 2019. – vol.146. – p.417-420. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.12.081>
- 5 Thermal shock of tungsten carbide in plasma-facing conditions / Humphry-Baker, S. A., Smith, G. D. W., & Pintsuk, G. // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – vol. 524. – p.239-246. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.06.041>
- 6 М. Akoshima et al. ЕСТР2014 - 20th European Conference on Thermophysical Properties, 2014.
- 7 <http://www.wesltd.com/divisions/hardmetal/html/Tungsten-carbide.html>
- 8 R.C. Gassmann, Mater. Sci. Tech., 12 (1996), 691–69
- 9 Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. Изд. 2-е, пер. и доп. М.: Metallurgy, 1973, с.400.
- 10 Креймер Г.С. и др. ЖТФ, 1952, т.22, с.848.
- 11 Самсонов Г.В., Латышева В.П. ФММ, 1956, т.2, с.309.
- 12 Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. Изд.: Машиностроение, 1965.
- 13 Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Изд.: Машиностроение, 1965.
- 14 Michael BZ, Jingguang GC (2004) Synthesis, characterization and surface reactivity of tungsten carbide (WC) PVD films. Surf Sci 569:89–98
- 15 Hybrid PVD-PECVD W-C:H coatings prepared by different sputtering techniques: The comparison of deposition processes, composition and properties / František Lofaja, Margita Kabátová et.al. // Surface&Coatings Technology. – 2019. – vol.375. – p.839-853.
- 16 Киреев В., Столяров А. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы. — М.: Техносфера, 2006. — 192 с. — ISBN 5-94836-039-3.
- 17 Осаждение из газовой фазы. Под ред. Л.Пауэлла и др. (перев. с англ.). Атом-издат., 1970.
- 18 Moers K.Z. Chem., 1931. Bd 198, S. 233.
- 19 Wu Y., Qiao P., Chong T., Shen Z. Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // Adv. Mater. - 2002. - V. 14. - N. 1. - P. 64–67.
- 21 Wu Y., Yang B. Effects of Localized Electric Field on the Growth of Carbon Nanowalls // Nano Lett. - 2002. - V. 2. - N. 4. - P. 355–359.
- 22 Wu B.Y., Yang B., Han G., Zong B., Ni H., Luo P., Chong T. Fabrication of a Class of Nanostructured Materials Using Carbon Nanowalls as the Templates // Adv. Funct. Mater. - 2002. - V. 12. - N. 8. - P. 489–494.
- 23 Wu Y., Wang H., Choong C. Growth of Two-Dimensional Carbon Nanostructures and Their Electrical Transport Properties at Low Temperature // Jpn. J. Appl. Phys. - 2011. - V. 50. - P. 01AF02.
- 24 "First-Hand:The Birth of Glow Discharge Chemistry (aka PECVD) - Engineering and Technology History Wiki". ethw.org. Retrieved 2018-07-13.
- 25 D. Garg, D. Dimos, P. N. Dyer and R. E. Stevens, Erosion-resistant coatings containing tungsten carbide by low-temperature CVD, paper presented at the 15th Int. Conf. on Metallurgical Coatings, San Diego, CA, April 1988
- 26 Patent RK на полезную модель № 2080. Imitationnyy stend s plazmenno-puchkovoi ustanovkoy / Kolodeshnikov A.A., Zuev V.A., Ganovichev D.A., Tulenbergenov T.R. I dr. – opubl. 15.03.2017, Byul. № 5.
- 27 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>

28 Отработка методической базы для исследований взаимодействия плазмы КТМ с материалами на имитационном стенде с плазменнопучковой установкой : отчет о НИР (промежуточный) / Филиал ИАЭ РГП НЯЦ РК; рук. А.А.Колодешников.– Курчатов, 2015.– 32 с.– Гос. инв. № 0216РК00027.

29 Власов В.В. Элементарные процессы в плазме газового разряда. – Х.: ХНУ, 2008. – 175 с.

30 Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах.– М.: Мир, 1967. – 832 с.

31 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.

32 Б. А. Павлов, А. П. Терентьев. Курс органической химии. — Издание шестое, стереотипное. — М.: Химия, 1967. — С. 58.