

УДК 538.9:621.039.531:620.187:620.186.8

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА МИКРОСТРУКТУРУ СПЛАВА W–Cr–Y

© 2025 г. А. А. Никитин^{a, b, *, **}, С. В. Рогожкин^{a, b}, О. В. Огородникова^{a, b}, П. В. Лямкин^a

^aНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 123182 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: nikitin@itep.ru

**E-mail: AANikitin@mephi.ru

Поступила в редакцию 03.12.2024 г.

После доработки 22.01.2025 г.

Принята к публикации 27.01.2025 г.

В работе методами атомно-зондовой томографии и просвечивающей электронной микроскопии проведен анализ изменений микроструктуры, размеров зерен и локального химического состава сплава W–Cr–Y в результате вакуумного отжига при температурах 1000 и 1200°C. В исходном состоянии сплав характеризуется зернами со средним размером ~1 мкм, по границам которых располагаются частицы, обогащенные иттрием и кислородом с размерами от 10 до 180 нм. Отжиг приводит к рекристаллизации материала с уменьшением среднего размера зерен до 100 нм при температуре 1000°C и до 270 нм при температуре 1200°C. Дополнительно наблюдается растворение оксидов иттрия и формирование новых наноразмерных кластеров во внутризеренной области, состав и объемная плотность которых, зависят от условий отжига.

Ключевые слова: термоядерный реактор, сплавы вольфрама, атомно-зондовая томография, просвечивающая электронная микроскопия, температурная обработка, рекристаллизация

DOI: 10.56304/S2079562925060193

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вольфрам и вольфрамовые покрытия являются одними из наиболее вероятных кандидатных материалов для конструкции дивертора в проектируемых термоядерных установках ИТЭР и ДЕМО [1, 2]. Ограничивающими свойствами вольфрама являются трудность в изготовлении компонентов сложной формы из-за высокой твердости материала, хрупкость при низких температурах, которая усиливается при наличии водорода, и приводит к растрескиванию при циклических тепловых нагрузках, а также быстрое окисление при высоких температурах в присутствии теплоносителя. Перечисленные проблемы ограничивают масштабирование компонент и применение чистого вольфрама [3]. Моделируемый вариант аварии с потерей охлаждающей жидкости и окислением представляет собой пример критического сценария при эксплуатации термоядерных реакторов. В случае такого события температура неохлажденных элементов выйдет за пределы допустимых и может повышаться до 1000°C и оставаться на таком уровне в течение длительного времени за счет тепла, выделяемого в результате наведенной радиоактивности [4]. При таких температурах в присутствии

теплоносителя будет происходить образование летучих оксидов вольфрама, содержащих радиоактивный материал, что представляет собой серьезные риски для безопасной эксплуатации термоядерной установки [5]. Было показано, что добавление оксидообразующих легирующих элементов к чистому вольфраму приводит к формированию устойчивой пассивационной пленки, которая препятствует дальнейшему окислению вольфрама при высоких температурах в присутствии кислорода [6–8].

В работе [9] было показано, что концентрация Cr от 8 до 13.5 мас. % в бинарных сплавах W–Cr снижает скорость окисления. Так же дополнительное легирование сплава вольфрама порошком Y₂O₃ изменяет характер формирования оксида на поверхности [10]. Кроме того, добавление наночастиц оксида иттрия, улучшает распределение размеров зерен и может улучшить механические свойства, как сообщалось в работах [11, 12]. Вольфрамовый сплав W–12Cr–0.5Y показывает значительное снижение скорости окисления при температурах ≤1000°C по сравнению с бинарными системами W–Cr и ранее изученными тройными системами [13]. Такого рода “умные” сплавы на основе вольфрама, могут успешно решить

Таблица 1. Химический состав сплава [ат. %]

W	Cr	Y	O	N	Fe	Ni
70.92	28.10	0.83	0.11	0.02	0.01	0.003

проблему окисления вольфрама, при этом появляется возможность их применения не только для задач термоядерной энергетики, но и в любых технологиях, где предполагается эксплуатация конструкций при высоких температурах в коррозионной среде [14, 15]. Целью данной работы является исследование химического состава и микроструктуры сплава W–10Cr–0.5Y при различных режимах высокотемпературного отжига, чтобы проанализировать его стабильность, для возможного улучшения его функциональных характеристик.

ПРИБОРЫ И МАТЕРИАЛЫ

В работе использовался сплав W–10Cr–0.5Y (W–28.1Cr–0.83Y ат. %), изготовленный в технологическом центре CEIT (Испания) путем механического легирования исходных металлических порошков и компактизации методом горячего изостатического прессования при температуре 1250°C и давлении 140 МПа. В процессе подготовки образцы подвергались термической обработке при 1555°C, в результате чего образовывалась метастабильная одиночная фаза, представляющая собой раствор хрома в α -вольфраме со средним размером зерен около 0.8 мкм [16, 17]. В табл. 1 приведен химический состав материала в атомных процентах. Дополнительно в работе исследовались образцы сплава прошедшие вакуумный отжиг при температурах 1000°C и 1200°C в течение 3 ч с последующим медленным охлаждением вместе с печью.

Анализ микроструктуры проводился методами просвечивающей электронной микроскопии на 200 кВ микроскопе FEI Osiris (FEI, США). Образцы из облученного материала изготавливались в виде поперечных срезов на сканирующем электронном микроскопе с прецизионной системой ионного травления HELIOS NanoLab 600 (FEI, США). Съемка изображений производилась в сканирующем режиме на кольцевой детектор светлого поля (BF) и высокоугловой детектор темного поля (HAADF). Вырезка и полировка ламели для исследования производилась пучком ионов Ga⁺ при ускоряющем напряжении 5 кВ на предварительной стадии и 2 кВ на этапе финишной полировки. Элементный анализ производился посредством анализа характеристических спектров излучения.

Анализ распределения химических элементов осуществлялся на атомно-зондовом томографе (АЗТ) ПАЗЛ-3Д, оснащенный системой испаре-

ния материала с помощью фемтосекундного лазера. Параметры исследования были следующими: частота лазерных импульсов 25 кГц, мощность лазерного излучения 11 МВт, длина волны 515 нм. Температура образца в процессе исследования составляла 50 К. Обработка полученных данных производилась в программном пакете КВАНТМ-3Д. Образцы для анализа изготавливались также на установке HELIOS NanoLab 600.

Анализ механических характеристик образцов сплава производился методами наноиндентирования на установке Наноскан-4Д (ТИСНУМ, Россия). При измерениях использовался индентор в форме пирамиды Берковича. Измерения твердости производились на основе индивидуальных индентов с нагрузкой 300 мН, время нагружения 30 с. Итоговый результат получался усреднением 30 индентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

В исходном состоянии сплав имеет объемно-центрированную кубическую решетку (ОЦК) со средним размером зерна 1 мкм. По границам зерен располагаются частицы, обогащенные иттрием и кислородом. Размеры частиц лежат в диапазоне от 10 до 180 нм со средним 30 нм, а их объемная плотность составляет 10^{19} м^{-3} . Детальные результаты анализа исходного сплава приведены в работах [17–19].

В результате отжига при 1000°C наблюдается изменение микроструктуры. Происходит уменьшение средних размеров зерна до 100 нм (см. рис. 1). Наблюдаются отдельно зерна, обогащенные хромом (до 89.5 ат. %) и обогащенные вольфрамом (до 81.1 ат. %). Детальный химический состав зерен указан в табл. 2. Форма хром-обогащенных зерен вогнутая и несимметричная, что указывает на промежуточную стадию рекристаллизации. Кроме того, внутри зерен наблюдаются дислокационные каналы (см. рис. 2), характерные для протекания стадии полигонизации. Иттриевые частицы, как и в исходном сплаве, наблюдаются преимущественно на границах зерен. Средний размер частиц уменьшился до 10 нм, а объемная плотность выросла до 10^{22} м^{-3} .

После отжига при 1200°C средний размер зерен составил 270 нм. Зерна выпуклые, остаточных дислокаций практически не наблюдается. Средний размер иттриевых частиц составил 14 нм, а объемная плотность $6 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$. Содержание хрома в зернах варьируется от 10 до 16 ат. % (см. рис. 3).

Проведен анализ кристаллической структуры образцов на основании дифракционных картин электронов. Для исходного сплава получена кар-

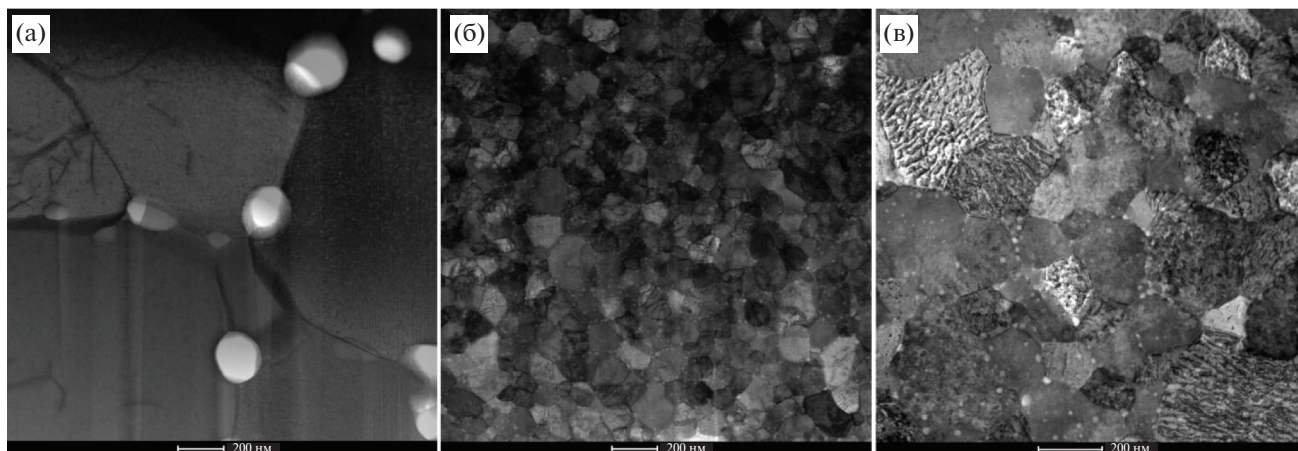


Рис. 1. ПЭМ изображение структуры зерен сплава W–Cr–Y в исходном состоянии (а), после 3 ч отжига при 1000°C (б), после 3 ч отжига при 1200°C (в).

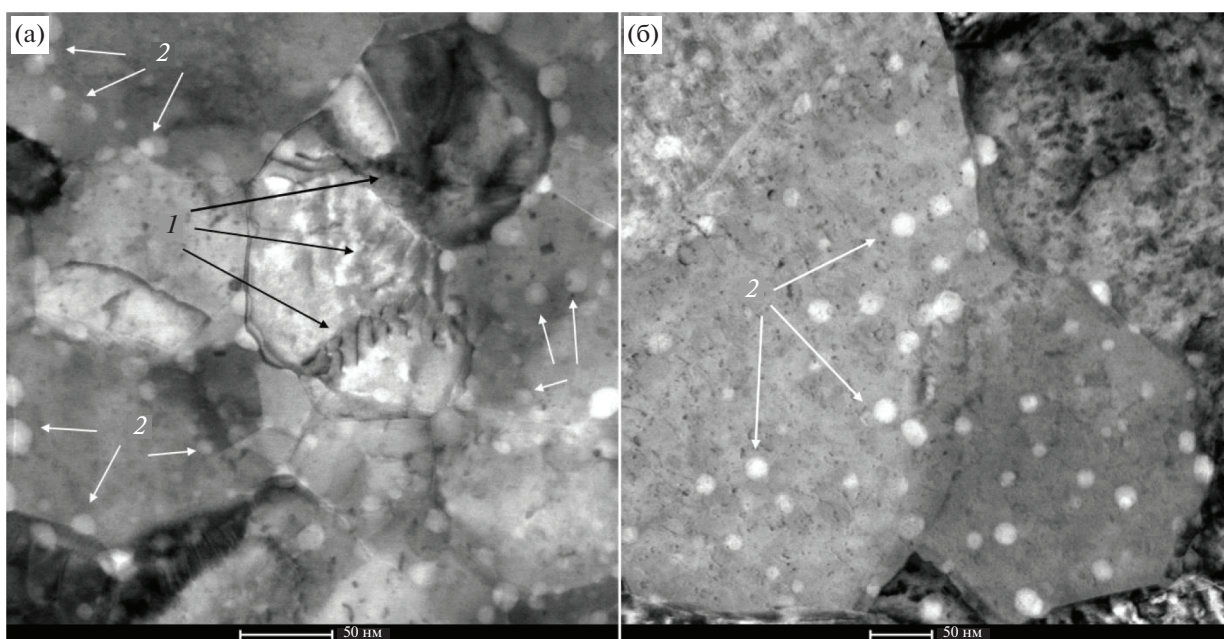


Рис. 2. Микроструктура сплава W–Cr–Y после 3 ч отжига при 1000°C (а), после 3 ч отжига при 1200°C (б). Цифрами обозначены дислокационные структуры (1) и иттриевые частицы (2).

тина для зерна, ориентированного вдоль оси зоны [100]. Значение параметра решетки составило 0.31 ± 0.01 нм, что близко к табличному значению для чистого вольфрама, которое составляет 0.3163 нм. Для сплавов после отжига получены кольцевые электронограммы, характерные для поликристаллов. Дифракционные картины также отвечают твердому раствору вольфрама с параметром решетки 0.31 нм. При этом, в случае сплава, отожженного при 1000°C, наблюдаются отдельные точечные рефлексы, соответствующие раствору хрома с параметром решетки 0.29 нм (см. рис. 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ АТОМНО-ЗОНДОВОЙ ТОМОГРАФИИ

В исходном состоянии сплав представляет собой однородный твердый раствор. Состав согласно исследованию совпадает с составом макрообразца. При этом в исходном материале основная доля иттрия и кислорода содержится в оксидных частицах, которые в силу их большого размера и низкой объемной плотности не попали в область анализа атомно-зондовой томографии. Каких-либо наноразмерных кластеров иттрия внутри зерна не было обнаружено. В материале после от-

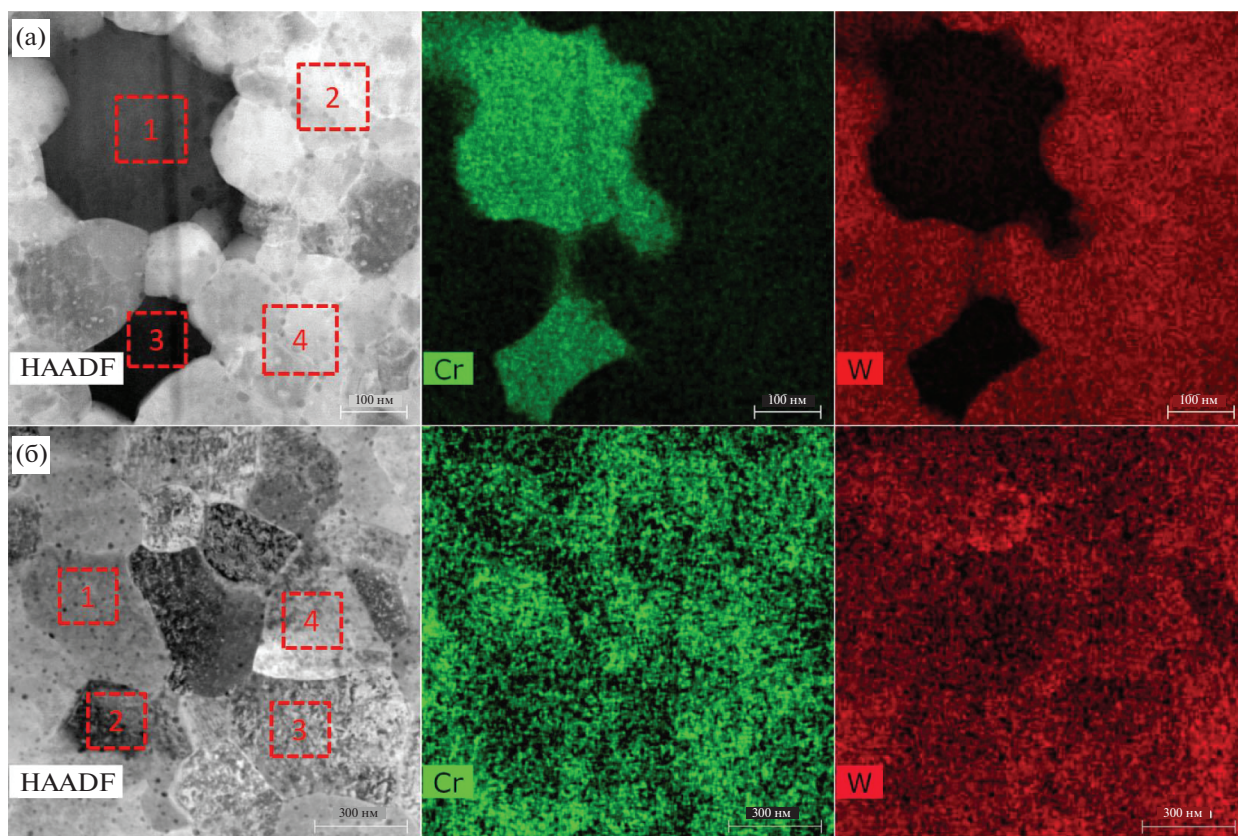


Рис. 3. Темнопольное ПЭМ изображение зерна в сплаве W–Cr–Y после отжига при 1000°C (а), при 1200°C (б), снятое на широкоугольный детектор. Пунктиром показаны области, в которых проведен количественный анализ содержания хрома и вольфрама (см. табл. 2).

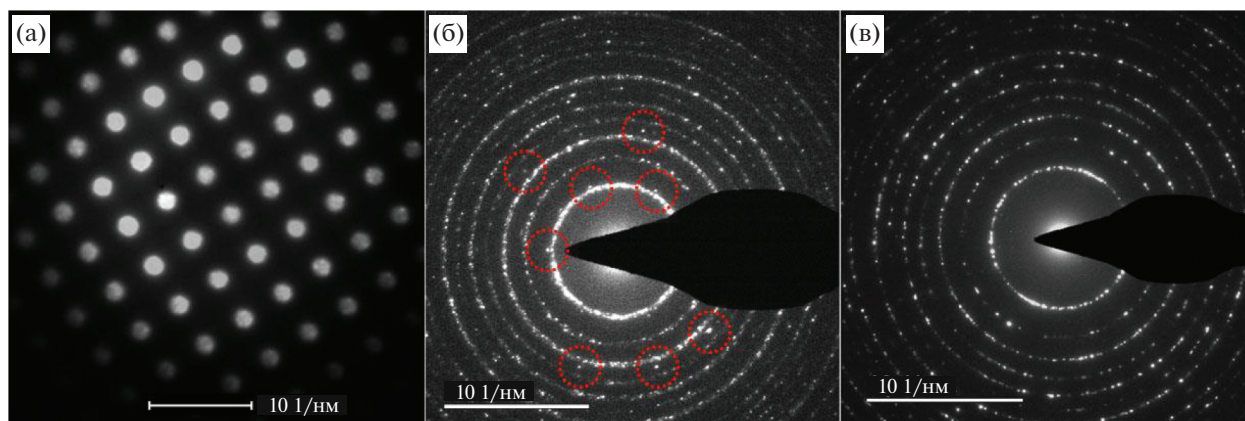


Рис. 4. Электронограммы для сплава W–Cr–Y в исходном состоянии (а), после 3 ч отжига при 1000°C (б), после 3 ч отжига при 1200°C (в). Пунктиром выделены рефлексы, полученные в результате дифракции от хром-обогащенных зерен.

жиг (см. рис. 5) при 1000°C среднее содержание хрома в твердом растворе падает с (33 ± 3) ат. % до (21 ± 1) ат. %. Наблюдается большое число межзеренных границ с незначительным обогащением хромом до (23 ± 2) ат. % (см. табл. 3). На межзеренных границах расположены иттриевые кла-

стеры (см. рис. 6, 7) со средним размером (2 ± 1) нм. Объемная плотность кластеров составляет $1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Химический состав частиц и распределение по размерам показаны на рис. 6. В сплаве, прошед-

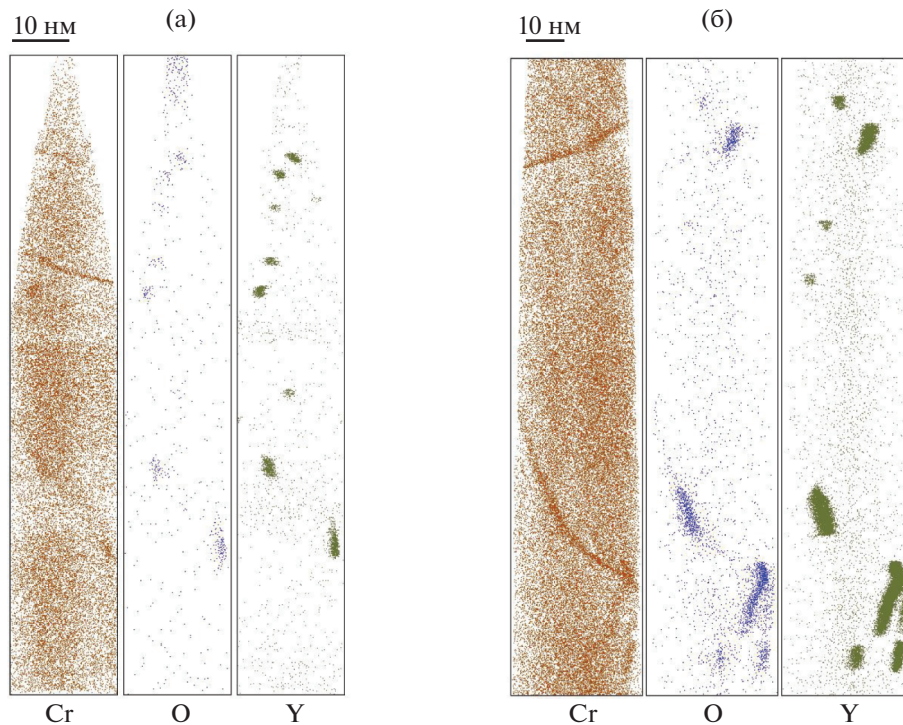


Рис. 5. Атомные карты основных легирующих элементов сплава вольфрама после 3 ч отжига при 1000°C (а) и 1200°C (б).

шем отжиг при 1200°C, объемная плотность иттриевых кластеров ниже, чем в случае отжига при 1000°C, и составляет $3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$. Средний размер кластеров увеличился до $(4 \pm 2) \text{ нм}$. Среднее содержание хрома, как в зернах, так и на границах зерен ниже и составляет (11 ± 4) и (17 ± 2) ат. % соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ

В силу малых размеров образцов механические характеристики исследовались методом наноиндентирования. Итоговые результаты приведены на рис. 8. Твердость исходного образца составила $13.1 \pm 0.7 \text{ ГПа}$, что находится в согласии с результатами, представленными в работе [13]. В результате отжига материала твердость сплава снижает-

ся до значения $11 \pm 1 \text{ ГПа}$ после отжига при температуре 1000°C и до $10.1 \pm 0.7 \text{ ГПа}$ при температуре 1200°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате отжига сплава W–10Cr–0.5Y наблюдается процесс рекристаллизации с уменьшением среднего размера зерна и частичным растворением оксидов иттрия, наблюдаемых на границах зерен в исходном состоянии. Отжиг при температуре 1200°C провоцирует снижение среднего содержания хрома в сплаве с 30 до 12 ат. %.

В случае отжига при температуре 1000°C наблюдается:

– уменьшение среднего размера зерна с 1 мкм до 100 нм;

Таблица 2. Содержание хрома и вольфрама в зернах сплава W–Cr–Y при различных режимах отжига (см. рис. 3) [ат. %]

Номер области	1000°C		1227°C	
	W	Cr	W	Cr
1	14 ± 4	84 ± 5	81 ± 4	16 ± 2
2	10 ± 2	89 ± 3	85 ± 2	10 ± 1
3	81 ± 8	16 ± 2	83 ± 1	14 ± 2
4	80 ± 6	17 ± 1	81 ± 5	13 ± 3

Таблица 3. Средний состав образцов и структурных особенностей в сплаве W–Cr–Y после различных режимов отжига [ат. %]

	W	Cr	Y	O
Исходный сплав				
Среднее по образцу	Баланс	33 ± 3	0.02 ± 0.01	0.18 ± 0.08
Отжиг 1000°C				
Среднее по образцу	Баланс	21 ± 1	0.5 ± 0.2	0.9 ± 0.2
Внутри зерна	Баланс	20 ± 1	0.07 ± 0.04	0.19 ± 0.05
Граница зерна	Баланс	23 ± 1	0.94 ± 0.09	1.81 ± 0.09
УО-кластеры	Баланс	23 ± 2	6 ± 2	14 ± 1
Отжиг 1200°C				
Среднее по образцу	Баланс	12 ± 1	0.57 ± 0.05	1.68 ± 0.06
Внутри зерна	Баланс	11.3 ± 0.9	0.17 ± 0.06	0.91 ± 0.08
Граница зерна	Баланс	17 ± 1	0.61 ± 0.09	1.83 ± 0.08
УО-кластеры	Баланс	18 ± 3	17 ± 3	15 ± 1

– уменьшение среднего размера оксидов иттрия на границах зерен с 30 до 10 нм, увеличение их объемной плотности с 10^{19} до 10^{22} м^{-3} .

– формирование наноразмерных кластеров обогащенных иттрием (до 6 ат. %) и кислородом (до 14 ат. %) со средним размером $(2 \pm 1) \text{ нм}$ и объемной плотностью $1 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

В случае отжига при температуре 1200°C наблюдается:

– уменьшение среднего размера зерна с 1 мкм до 270 нм;

– уменьшение среднего размера оксидов иттрия на границах зерен с 30 до 14 нм, и увеличение объемной плотности с 10^{19} до $6 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$.

– формирование наноразмерных кластеров обогащенных иттрием (до 17 ат. %) и кислородом

(до 15 ат. %) со средним размером $(4 \pm 2) \text{ нм}$ и объемной плотностью $3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$.

Изменение микроструктуры сплава W–10Cr–0.5Y приводит к снижению прочности с 13.1 ± 0.7 до $11 \pm 1 \text{ ГПа}$ после отжига при температуре 1000°C и до $10.1 \pm 0.7 \text{ ГПа}$ при температуре 1200°C.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-12-00203). Облучение, томографический атомно-зондовый анализ и нанотвердометрия образцов выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования КАМИКС (<http://kamiks.iter.ru/>) НИЦ “Курчатовский институт”. Приготовление образцов методами фокусированных ионных пучков и анализ методами просвечи-

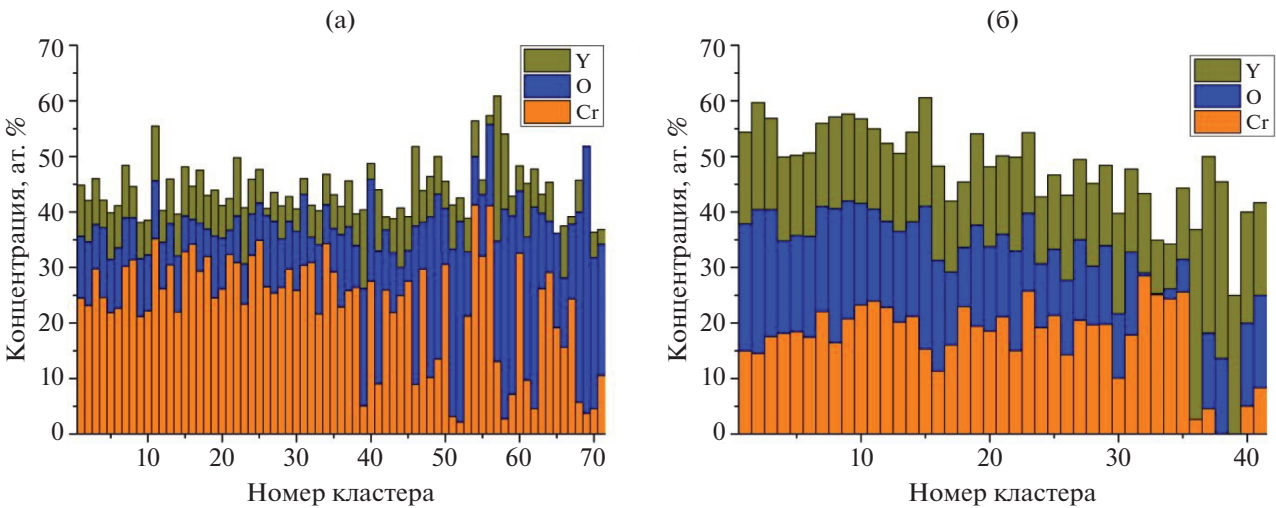


Рис. 6. Химический состав иттриевых кластеров в сплаве вольфрама после 3 ч отжига при 1000°C (а) и 1200°C (б).

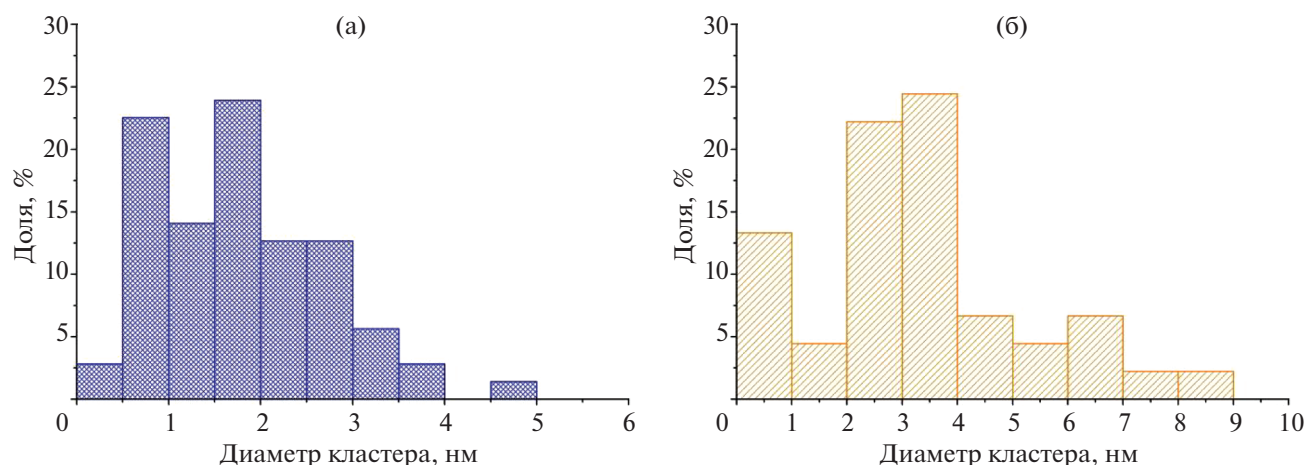


Рис. 7. Распределение по размерам иттриевых кластеров в сплаве вольфрама после 3 ч отжига при 1000°C (а) и 1200°C (б).

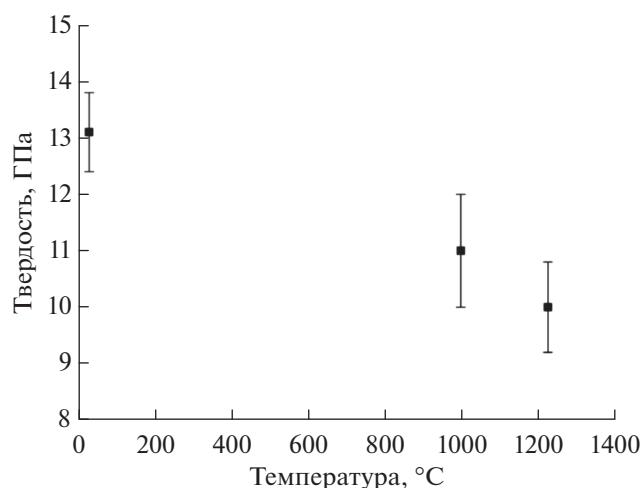


Рис. 8. Твердость сплава W–10Cr–0.5Y при различных температурах отжига.

вающей электронной микроскопии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов” НИЦ “Курчатовский институт” (<https://kif.ras.ru/ckp/contacts/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

- Hasegawa T., Tomita Y., Kohyama A. // J. Nucl. Mater. 1998. V. 258–263 (Part 2). P. 1153–1157. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(98\)00138-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(98)00138-X)
- Blagoeva D.T. et al. // J. Nucl. Mater. 2013. V. 442 (1–3). P. S198–S203. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.01.004>
- Coenen J.W. et al. // Phys. Scr. 2016. P. 014002. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2016/T167/014002>
- Maisonnier D. et al. // Fusion Eng. Des. 2005. V. 75–79. P. 1173–1179. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.06.095>
- Taylor N.P., Pampin R. // Fusion Eng. Des. 2006. V. 81. P. 1333–1338. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2005.05.010>
- López-Ruiz P., Koch F., Ordas N., Lindig S., García-Rosales C. // Fusion Eng. Des. 2011. V. 86. P. 1719–1723. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.03.107>
- Koch F., Brinkmann J., Lindig S., Mishra T.P., Linsmeier Ch. // Phys. Scr. 2011. P. 014019. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/2011/T145/014019>
- García-Rosales C. et al. // Fusion Eng. Des. 2014. V. 89. P. 1611–1616. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.04.057>
- Wegener T. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2016. V. 9. P. 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.07.011>
- Telu S., Mitra R., Pabi S.K. // Metall. Mater. Trans. 2015. V. 46. P. 5909–5919. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3166-z>
- Zhao M., Zhou Zh., Ding Q., Zhong M., Arshad K. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 48. P. 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.07.014>
- Veleva L., Schaeublin R., Battabyal M., Plociski T., Baluc N. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2015. V. 50. P. 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.01.011>
- Calvo A. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2016. V. 9. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2016.06.002>
- Ho C.K., Iverson B.D. // Renewable Sust. Energy Rev. 2014. V. 29. P. 835–846. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.099>
- Boubault A., Claudet B., Faugerox O., Olalde G. // Sol. Energy Mat. Sol. Cells. 2014. V. 123. P. 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.01.010>
- Sal E. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2020. V. 24. P. 100770. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100770>

17. Calvo A. *et al.* // Fusion Eng. Des. 2017. V. 124. P. 1118–1121.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.03.001>
18. Никитин А.А., Рогожкин С.В., Огородникова О.В., Богачев А.А., Федин П.А., Кулевой Т.В. // Ядерн. физ. инж. 2025. Т. 16 (2). С. 135–145. [Nikitin A.A., Rogozhkin S.V., Ogorodnikova O.V., Bogachev A.A., Fedin P.A., Kulevoy T.V. // Phys. Atom. Nuclei. 2023. V. 86. P. 2618–2627. <https://doi.org/10.1134/S1063778823120050>.
<https://doi.org/10.56304/S2079562924050336>
19. Sal E., Garcia-Rosales C., Iturriza I., Andueza I., Burgos N. // Fusion Eng. Des. 2019. V. 14 (Part B). P. 1596–1599.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.02.136>

Effect of High-Temperature Annealing on the Microstructure of W–Cr–Y Alloy

A. A. Nikitin^{1, 2, *, **}, S. V. Rogozhkin^{1, 2}, O. V. Ogorodnikova^{1, 2}, and P. V. Lyamkin¹

¹National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: nikitin@itep.ru

**e-mail: AA_Nikitin@mephi.ru

Received December 3, 2024; revised January 22, 2025; accepted January 27, 2025

Abstract—In this work, results of atom probe tomography and transmission electron microscopy of changes in the microstructure, grain sizes and chemical composition of the W–Cr–Y alloy as a result of vacuum annealing at temperatures of 1000°C and 1200°C, are represented. In the as-received condition of the alloy average grain size is equal to 1 μm and the grain boundaries are decorated with nanoscale (10 to 180 nm) particles enriched with yttrium and oxygen. Annealing causes recrystallization of the material with a decrease in the average grain size down to 100 nm. In addition, re-dissolution of yttrium oxides and the formation of nanosized clusters are observed, the composition and number density of which depend on the annealing conditions.

Keywords: fusion, tungsten alloys, atom probe tomography, transmission electron microscopy, annealing, recrystallization