

УДК 548.73

СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЯ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА ПЕРВОЙ СТЕНКИ ДИВЕРТОРА ТОКАМАКА ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2025 г. Д. Д. Поляков^{a, b}, А. В. Воронин^a, А. В. Нашекин^a, А. А. Левин^{a, *}

^aФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^bСанкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197022 Россия

*e-mail: aleksandr.a.levin@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию: 20.07.2024 г.

После доработки: 18.08.2024 г.

Принята к публикации: 18.08.2024 г.

Описаны результаты исследования морфологии и структуры пластин марки “Вольфрам Металлопорошковый” (группа компаний “Спецметаллмастер” (ГК “СММ”)), применявшихся в качестве защитных плиток в нижнем диверторе токамака “Глобус-М” и подвергшихся дополнительной обработке водородной плазмой коаксиального ускорителя с расстояний 50 и 260 мм при 5, 10 и 20 циклах облучения. Морфология и элементный состав поверхности пластин определяли методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии соответственно. Структуру облученного приповерхностного слоя пластин на глубине проникновения рентгеновских лучей до ~1.4 мкм анализировали по рентгенодифракционным данным графическими методами профильного анализа Вильямсона–Холла и “размер кристаллита–микродеформация”, адаптированным с учетом наблюдаемого псевдофойгтовского (pseudo-Voigt) типа рентгеновских отражений. Кристаллическая структура этого слоя уточнена с помощью метода Ритвельда. Асимметрия отражений вольфрама после обработки в плазме была описана моделью с двумя (для образцов, облученных с расстояния 260 мм) и тремя (для расстояния 50 мм) кристаллическими фазами W с одинаковой кубической симметрией, но с несколько разным параметром элементарной ячейки и разными значениями среднего размера кристаллитов и абсолютного среднего значения микродеформации в них.

Ключевые слова: рентгеновская дифракция, профильный анализ методом графика Вильямсона–Холла, профильный анализ методом графика “размер кристаллита–микродеформация”, метод Ритвельда, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, дивертор токамака, вольфрам.

DOI: 10.31857/S1028096025020133, **EDN:** EIJZRE

ВВЕДЕНИЕ

Развитие термоядерных реакторов сопровождается увеличением тепловых нагрузок на облицовочные материалы, контактирующие с высокотемпературной плазмой. Перед реализацией новых термоядерных реакторов необходимо оценить последствия ее воздействия на поверхность и морфологию компонентов.

Вольфрам является одним из наиболее перспективных материалов для облицовки дивертора

Международного Термоядерного Экспериментального Реактора (ИТЭР) из-за превосходных теплофизических и механических свойств. При поглощении теплового потока и отводе гелия из камеры ожидаемая тепловая нагрузка составляет до ~10 МВт/м² и 3.5 ГВт/м² в стационарном и импульсном (edge localized modes, ELMs) режимах соответственно [1].

Одним из ключевых последствий плазменного воздействия на облицовочный материал

дивертора является изменение морфологии его поверхности. Изменение морфологии вольфрама под плазменным воздействием показано в [2–8] для водородной, в [2, 6] для дейтериевой, в [2, 9–11] для гелиевой и в [3] для аргоновой плазмы. Наблюдали распыление поверхности [3], растрескивание [6, 12], плавление поверхностного слоя [2, 3, 7, 13, 14], рекристаллизацию [2, 15], капельную эрозию [2, 13] и захват дейтерия и трития (при использовании дейтериевой и тритиевой плазмы) поверхностным слоем вольфрама [2, 3, 9], образование вольфрамового “пуха” [5, 9, 10, 16], микротрещин [3, 4, 12, 17], пузырей [2–4, 9, 13], пор [2, 16, 17], вздутий [3, 4, 12, 17], “островков” [11].

В [9] облучение вольфрама ионами гелия (80 эВ, поток 10^{21} (м²·с) 1/м² с приводит к образованию вакансационных комплексов гелия, а также пузырей, которые являются ловушками для дейтерия. Однако накопление дейтерия в вольфраме при высокой концентрации гелия мало. При условиях, близких к рабочему режиму ИТЭР (энергия ионов гелия до 12 кэВ, флюенс $\sim 4 \times 10^{26}$ 1/м²), может формироваться поверхностный слой, состоящий из „усиков“ диаметром от ~22 до ~176 нм и носящий название вольфрамового “пуха”, влияние которого подробно описано в [5, 10]. Обнаружено [9], что отжиг в атмосфере гелия при температуре 1600 К приводит к исчезновению “пуха”.

Результаты анализа с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии, приведенные в [4], показали образование микротрещин, пузырьков и вздутий под воздействием облучения ионами Н (параметры облучения не указаны). В [17] вольфрам JSC POLEMA при облучении ионами Не с флюенсом $\sim 10^{24}$ 1/м² (300 импульсов, расстояние до источника ионов 250 мм) приобретал рельеф с “островками”. В [2] происходила рекристаллизация вольфрама JSC POLEMA при облучении потоком гелиевой плазмы с флюенсом 10^{23} – 10^{24} 1/м² (1000 импульсов, расстояние до источника 250 мм). В [6] на поверхности вольфрама двойной ковки PLANSEE образовались трещины при облучении ионами дейтерия (флюенс $\sim 1.03 \times 10^{14}$ 1/м²) с различных расстояний (5, 7, 9 и 11 см) при 1, 5 и 10 импульсах. В [8] отмечено появление трещин и увеличения шероховатости поверхности вольфрама PLANSEE при потоке $\sim 10^{23}$ – 10^{27} 1/(м²с) (флюенс за секунду). В [10] на поверхности поликристаллического вольфрама Midwest Tungsten Service (утвержденный для ИТЭР) образуется “пух” после облучения потоком гелиевой плазмы с флюенсом $\sim 4 \times 10^{26}$ 1/м² (температура ионов ~1300 К). В [16] поверхность вольфрамовых

пластин марки PLANSEE AG с двумя различными типами морфологии подвергали воздействию дейтериевой плазмы (флюенс за секунду ~ 3.5 – 6×10^{21} 1/(м²с), энергия ионов ~ 35 – 30 эВ) и импульсного лазера (длина волны ~ 1064 нм, плотность мощности 0.2, 0.4 и 0.8 ГВт/м², частота ~ 10 Гц, количество импульсов $\sim 10^4$), необходимого для создания термической нагрузки. При низкой плотности мощности авторы [16] отмечают образование пор и начальную стадию формирования вольфрамового “пуха”, а при более высокой нагрузке наблюдают появление областей с повышенной шероховатостью. В [15] изучали рекристаллизацию вольфрама (Advanced Technology and Materials Co., Ltd, чистота 99.95 мас. %) при облучении ионами (энергия ионов ~ 10 и ~ 100 кэВ, флюенс $\sim 10^{19}$ — 10^{20} 1/м²). Авторы [15] отмечают, что облучение ионами гелия замедлило рекристаллизацию вольфрама в зависимости от условий облучения и концентрации гелия, а также высокая концентрация гелия приводит к образованию пузырьков. В [18] отмечают, что облучение потоком гелия не оказывает существенного влияния на процесс рекристаллизации вольфрама, если облучение проводят при температуре выше рекристаллизации. В [13] описаны характеристики поверхности вольфрамовых пластин, использованных в Объединенном Европейском токамаке (JET), авторы отмечают наличие областей с сильной эрозией (толщиной ~20 нм) и пузыреобразных формирований, а также отмечено плавление на краях микротрещин. В [14] происходит облучение плазмой коаксиального ускорителя (плотность энергии ~ 1.5 МДж/м²) вольфрамовой мишени, в результате наблюдают процесс плавления при условиях, близких к рабочему режиму ИТЭР.

Как сказано выше, вольфрам может захватывать элементы плазмы при высоких температурах. В работах [3, 6, 11] проводили исследование методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рентгеновской фотон-электронной спектроскопии (РФЭС). В [2] для определения элементного состава применяли метод масс-спектрометрии в режиме детектирования вторичных электронов. Отмечено, что характерная глубина слоя накопления примесей превышает 0.5 мкм.

В [2, 7, 8, 11, 12] вольфрамовые пластины после облучения водородной [2, 7, 12], дейтериевой [2] и гелиевой [2, 11] плазмой с параметрами обработки, указанными выше, исследовали рентгенодифракционными (РД) методами. В [7, 8, 12] изменения профилей рефлексов W описывали качественно или полуколичественно. В [2] средние

размеры областей когерентного рассеяния (OKR) рентгеновского излучения (также носят название “кристаллитов”) и микродеформаций в них оценивали с помощью программы обработки дифрактограмм без учета типа отражений. Графический метод профильного анализа Вильямсона–Холла (Williamson–Hall plot, WHP), адаптированный к наблюдаемому псевдофойгтовскому (pseudo-Voigt) типу рентгеновских отражений, т. е. с профилями, описываемыми псевдофункцией Фойгта (Voigt), применяли в [11], что позволило оценить средние размеры OKR и абсолютные значения средних микродеформаций в них.

Уменьшение полной ширины отражений на половине высоты максимума интенсивности, видимое после обработки образцов в водородной плазме, связывали в работе [7] с увеличением размера OKR рентгеновского излучения, которое происходило в результате отжига дефектов при облучении образца в плазме. Проведенные в [2] численные оценки показали появление в приповерхностном слое вольфрамовых пластин областей с увеличенными OKR и повышенными значениями микродеформаций (по сравнению с необлученным образцом) при облучении потоком водородной плазменной пушки. Увеличение числа разрядов пушки приводит к увеличению объема нарушенных областей, которое сопровождалось уменьшением размера OKR и существенным увеличением микродеформаций. Появление деформированных областей связывали с перекристаллизацией приповерхностного слоя вольфрамовых пластин, подвергнутых обработке водородной плазмой. При таком воздействии рентгенодифракционные отражения вольфрама становятся заметно асимметричными. Наоборот, при облучении дейтериевой плазмой в “Глобус-М” наблюдали уменьшение микродеформаций и значительное уменьшение OKR, что связывали с “заличиванием” деформированных областей, объем которых уменьшился. В результате такого “заличивания” рефлексы вновь становились практически симметричными.

В [8, 11, 12] авторы также наблюдали асимметрию рентгенодифракционных пиков вольфрама, появляющуюся или возрастающую после облучения плазмой. В [8, 12] наблюдаемая асимметрия рефлексов объяснена качественно с помощью теории точечных дефектов. При параметре асимметрии $\delta B > 0$ асимметрическая компонента профиля рефлекса смещена в сторону углов, меньших угла Брэгга $2\theta_B$ отражения, из-за наличия вакансий. При $\delta B < 0$ она смещена в сторону больших углов из-за наличия межузельных атомов. В [11] асимметрию отражений вольфрама связывают

с наличием в приповерхностном слое двух кристаллических фаз W с одинаковой кубической симметрией, но с несколько разным параметром элементарной ячейки. Одна из фаз отнесена к фазе, формирующейся в приповерхностном слое под воздействием плазмы, а другая к фазе внутри материала вольфрамовой пластины. Размер кристаллитов одной из фаз примерно вдвое больше, чем у другой, а размер величины микродеформации примерно в полтора раза меньше у фазы с большими кристаллитами. Вопрос о том, какая из фаз относится к приповерхностному слою, а какая связана с внутренним объемом вольфрамовой пластины, оставлен открытym, поскольку, как указано выше, в литературе (например, [2, 7]) имеются противоречивые сведения об изменении параметров структуры (размеров OKR (кристаллитов) и величин микродеформации) после облучения плазмой.

Таким образом, обзор литературы, посвященной изучению структуры и морфологии вольфрамовых пластин для облицовки дивертора после воздействия H-, D-, He- и Ar-плазмы, показывает, что применяют преимущественно качественные методы исследования, даже в случае рентгенодифракционных исследований. Лишь в [2, 11] измеренные рентгеновские дифрактограммы анализировали количественно с помощью программ расчета размеров кристаллитов и микродеформаций (в [2] без учета типа отражений).

В настоящей статье исследованы вольфрамовые пластины марки ГК “СММ” (группа компаний “Спецметаллмастер”) с целью выявления зависимости величины микродеформаций и OKR в приповерхностном слое пластин от расстояния между источниками плазмы и образцом и количества циклов (импульсов) облучения водородной плазмой с применением графических количественных методов анализа профилей рентгенодифракционных отражений, WHP, как в [11], и метода “размер кристаллита–микродеформация” (size-strain plot, SSP), в модификации, позволяющей принимать во внимание наблюдаемый псевдотип рентгенодифракционных рефлексов. Для подтверждения результатов WHP и SSP и получения информации о весовом содержании кристаллических фаз в приповерхностном слое вольфрамовых пластин до и после облучения водородной плазмой впервые проведен количественный полнопрофильный анализ измеренных рентгенодифракционных картин методом Ритвельда. Дополнительно проведен анализ методами РЭМ и ЭДС для выявления модификации морфологии поверхности и состава образцов вольфрама ГК “СММ”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прямоугольные пластины вольфрама размерами $\sim 23 \times 19 \times 7$ мм (рис. 1) марки В-МП (Вольфрам Металлопорошковый, ГК “СММ”), установленные друг рядом с другом в нижнем диверторе токамака “Глобус-М” [19] (подвергнутые суммарной нагрузке 4788 разрядов в дейтериевой и водородной плазме со средней длительностью разряда 50–70 мкс, 11 боронизаций, 1400 часов тлеющего разряда в гелии) были подвергнуты дополнительной обработке водородной плазмой из коаксиального ускорителя при расстоянии до образца 50 и 260 мм в течение 5, 10 и 20 циклов облучения.

Длительность одного цикла (импульса) дополнительной обработки составляла 10 мкс при плотности энергии 0.78 МДж/м² и расчетном флюенсе $\sim 6 \times 10^{21}$ 1/м² при облучении с расстояния 50 мм, и, соответственно, 0.25 МДж/м² и $\sim 6 \times 10^{20}$ 1/м² при обработке плазмой с расстояния 260 мм. Для каждого расстояния между источником плазмы и образцом и каждого набора циклов облучения использовали отдельный образец (пластины); одну из пластин дополнительно не облучали.

Далее в тексте в номенклатуре облученных образцов W первое число отвечает расстоянию (в мм), с которого проводили облучение, а второе (через дефис) — количество циклов, например, $W260-20$, $W50-10$ и т.д. Краткие обозначения $W260$ и $W50$ подразумевают, что это все образцы после проведенных наборов циклов облучения (т.е., например, $W260$ — это образцы $W260-5$, $W260-10$ и $W260-20$), либо количество циклов облучения указаны отдельно. Образец, не подвергнутый дополнительным (по отношению к облучению в диверторе) обработкам плазмой, обозначен как W_{ini} .

Для получения рентгенодифракционных данных использовали дифрактометр D2 Phaser (Bruker AXS, Германия), работающий в вертикальной θ – θ геометрии Брэгга–Брентано с линейным позиционно-чувствительным полупроводниковым детектором рентгеновского излучения LYNXEYE (Bruker AXS). Измерения проводили в режиме симметричного θ – 2θ сканирования с использованием дублетного рентгеновского излучения CuK_{α} , отфильтрованного никелевым K_{β} -фильтром (средняя длина волны использованного излучения $\lambda = 0.15418$ нм). Измерения выполняли в диапазоне углов дифракции $2\theta = 6^\circ$ – 120° с шагом 0.02° . Чтобы усреднить рентгенодифракционный сигнал с целью уменьшения влияния эффектов преимущественной ориентации, при измерениях применяли вращение образца вокруг



Рис. 1. Внешний вид пластины $W260-5$, полученный с помощью цифровой фотокамеры. Цена деления сетки 1 мм.

оси, проходящей через его центр и совпадающей с осью дифрактометра. Применили рентгеновскую трубку с узким фокусом шириной 40 мкм и длиной ~ 10 мм, т.е. за счет вращения образца диаметр рентгеновского пучка на поверхности образца составлял ~ 10 мм. Угловые поправки $\Delta 2\theta_0$ (смещение дифрактограммы из-за смещения нуля счетчика) и $\Delta 2\theta_{displ}$ (отклонение брэгговских углов рентгенодифракционных пиков от расчетных значений из-за смещения поверхности образца из фокусной плоскости дифрактометра) углов Брэгга отражений определяли с помощью дополнительных измерений образцов, помещенных в откалибранный порошок NaCl таким образом, чтобы поверхность образца находилась на одном уровне с поверхностью порошка NaCl и части обеих поверхностей попадали в пятно рентгеновского пучка. Для нахождения угловых поправок сначала методом внутреннего стандарта (внутренний стандарт — известные теоретические значения углов Брэгга эталона NaCl, полученные из предварительных измерений порошка NaCl с эталонным порошковым рентгенодифракционным стандартом Si640d (NIST, USA)) определяли косинусный закон смещения рефлексов NaCl, $\Delta 2\theta_{NaCl} = \Delta 2\theta_0^{NaCl} + \Delta 2\theta_{displ} \cos(\theta_{NaCl}^{obs})$. Далее этот закон применяли для корректировки углов Брэгга отражений вольфрама, наблюдавшихся при измерениях дифракции от вольфрамовых пластин в порошке NaCl. В свою очередь, эти скорректированные значения углов Брэгга отражений использовали уже как внешний стандарт для нахождения угловых поправок углов Брэгга $2\theta_{B obs}$ отражений при измерениях образцов без эталона NaCl, $2\theta_B = 2\theta_{B obs} + \Delta 2\theta_0 + \Delta 2\theta_{displ} \cos(\theta_{B obs})$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью программы EVA (версия 5.1.0.5) [20], сопряженной с порошковой базой данных Powder Diffraction File-2 (релиз 2014 года) [21]. Расчет параметров кубической элементарной ячейки найденных фаз осуществляли с помощью программы Celsiz (версия 1.1.6) [22] методом наименьших квадратов по величинам углов Брэгга $2\theta_B$ (с учетом поправок $\Delta 2\theta_0$ и $\Delta 2\theta_{\text{displ}}$) и индексов Миллера hkl наблюдаемых отражений.

Морфологию поверхности пластин в масштабе десятков и сотен микрометров определяли методом РЭМ с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL Ltd., Япония), а элементный состав выявляли методом ЭДС с использованием спектрометра INCAx-sight (Oxford Instruments, Англия). Исследовали поверхности образцов после плазменной обработки. Чтобы получить усредненные характеристики от большой площади образца, спектры ЭДС снимали с поверхности образца площадью $\sim 200 \times 200 \text{ мкм}^2$. Для получения характеристик малых образований („капель“) на поверхности после обработки плазмой, спектры ЭДС снимали с области площадью $\sim 10 \times 10 \text{ мкм}^2$, в которой находилась одна „капля“.

Проводили также анализ морфологии пластин с применением графического профильного анализа рентгеновских отражений методами WHP [23] и SSP [24] по процедурам, адаптированным к наблюдаемому псевдофойтовскому типу отражений. Согласно величине наблюдаемого соотношения $0.636 < FWHM/B_{\text{int}} < 0.939$ отражения относятся к этому типу [25]; здесь $FWHM$ — полная ширина отражения на половине высоты максимума интенсивности (без коррекции на инструментальное уширение), $B_{\text{int}} = I_{\text{int}}/I_{\text{max}}$ — интегральная ширина рефлекса, I_{int} и I_{max} — соответственно интегральная и максимальная интенсивности рефлекса). Корректировку вклада излучения $\text{Cu}K_{\alpha}$ и определение параметров рефлекса ($2\theta_B$ obs , $FWHM$, I_{max} и I_{int}) проводили с помощью программы обработки дифрактограмм EVA. Инструментальное уширение учитывали в программе SizeCr [26] согласно процедуре [27] для рефлексов псевдофойтовского типа. Данные для построения графиков WHP и SSP и оцениваемые стандартные отклонения экспериментальных точек WHP и SSP и среднего размера кристаллитов D и микродеформаций ε_s в них вычисляли с помощью программы SizeCr [26]. При расчетах использовали коэффициент $K_{\text{Scherer}} = 0.94$ [28] в уравнении Шеррера и коэффициент $K_{\text{strain}} = 4$ [29] в уравнении Стокса–Вильсона, которые связывают соответствующие компоненты уширения рефлексов с величинами

среднего размера кристаллитов D и абсолютного значения средней микродеформации в них.

С помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда, проводимого в программе TOPAS (версия 5) [30], была уточнена структура вольфрамовых образцов до и после облучения плазмой. Асимметрию рефлексов описывали моделью с двумя (при облучении с расстояния 260 мм) и тремя (для расстояния 50 мм) кристаллическими фазами W с одинаковой кубической симметрией (пространственная группа $I\bar{m}-3\bar{m}$ (229)), но с несколько разным параметром элементарной ячейки. При использовании метода Ритвельда программой TOPAS дублет $\text{Cu}K_{\alpha}$ описывали в модели с помощью пяти спектральных линий [31]. Слабые рефлексы (с относительной интенсивностью не более $\sim 0.4\%$ относительно рефлекса 011 с максимальной интенсивностью), возникающие от остаточного K_{β} -излучения, прошедшего через фильтр, описывали путем добавления $\text{Cu}K_{\beta}$ -линии ($\lambda = 0.13922 \text{ нм}$) в эмиссионный спектр и уточнения его доли (не более ~ 0.04 от доли K_{α} -излучения). Для описания рентгенодифракционных картин уточняли параметры полиномов Чебышева шестого порядка и гиперболической добавки при углах дифракции $2\theta < 10^\circ$ для описания фона и угловых поправок. Коррекция интенсивности на эффект микроабсорбции из-за шероховатости поверхности образцов проводили путем уточнения двух параметров шероховатости в рамках модели Питшке (Pitschke) [32]. В качестве весовой схемы при уточнении структуры методом Ритвельда применяли схему $w_i = 1/y_i$, где y_i — интенсивность в i -й точке рентгенодифракционной картины.

Для каждой кристаллической фазы W проводили уточнение масштабного фактора Sc приведения моделируемых интенсивностей к одной шкале и параметра a кубической элементарной ячейки, из которых программой TOPAS рассчитывали весовую долю Wt [33], занимаемую фазой в исследуемом объеме образца. Структура каждой кристаллической фазы содержит по одному атому W в формульной единице. Координаты атомов W не уточняли, так как W находится в частной позиции Вайкоффа (Wyckoff) $2a (0, 0, 0)$ [34]. Для каждой фазы уточняли температурный фактор атомов B_{iso} и коэффициент заполнения позиции атомами W p . Первоначально эффект преимущественной ориентации кристаллитов в образце корректировали в модели Марча–Доллеса (March–Dollase, МД) [35] путем уточнения параметра преимущественной ориентации кристаллитов r_{MD} вдоль кристаллографического направления [011], что дало уменьшение весового

профильного фактора R_{wp} с ~20% до 9.18–15.91% для разных образцов. На следующем этапе для описания других направлений преимущественной ориентации кристаллитов дополнительно уточняли параметры функции сферических гармоник восьмого порядка (3 параметра для каждой фазы с указанной выше кубической пространственной группой симметрии) [36]. Это дало улучшение весовых профильных факторов R_{wp} на ~1.5–5% для разных образцов, а брэгговский фактор R_B для разных фаз разных образцов уменьшился в ~2–9 раз. При таком подходе весовое содержание фаз изменилось незначительно, лишь в пределах двух оцениваемых стандартных отклонений.

С целью уменьшения корреляций между уточняемыми параметрами параметры атомов B_{iso} и p , а также параметры преимущественной ориентации кристаллитов уточняли в разных циклах уточнения. Из-за сильной корреляции между величинами p и Sc эти параметры также уточняли в различных циклах.

Для описания уширения рентгенодифракционных пиков их профиль был описан функциями “основных параметров” (“fundamental parameters”) [37], когда инструментальное уширение рефлексов моделируют исходя из геометрии дифрактометра и размеров применяемых щелей, а оставшееся уширение псевдофойтovских рефлексов разделяют на вклады уширения из-за размеров кристаллитов и величины микродеформации в них. В отличие от графических методов WHP и SSP, для уточнения среднего размера кристаллитов D и абсолютной средней величины микродеформаций ε_s в программе TOPAS использовали модель двойного войтовского (Voigt) подхода [38]. Для сравнения с результатами WHP и SSP (программа SizeCr), в качестве среднего размера D кристаллитов рассматривали величину $Lvol_FWHM$, выдаваемую программой TOPAS и вычисляемую с применением того же коэффициента уравнения Шеррера, $K_{Scherrer} = 0.94$, что и в программе SizeCr. Абсолютная величина средней микродеформации e_0 , рассчитываемая программой TOPAS (с коэффициентом $K_{strain} = 4$), была пересчитана (в %) как $\varepsilon_s = 2e_0 \cdot 100\%$ из-за занижения в 2 раза в программе TOPAS (подробное объяснение и примеры в [39]). Также проводили корректировку параметров оцениваемых стандартных отклонений, полученных в процессе уточнения методом Ритвельда и заниженных из-заserialных корреляций соседних точек профиля рентгеновской дифрактограммы [40], путем умножения на коэффициент m_{esd} , который вычисляли по процедуре из [40] с учетом поправки [41] с помощью программы RietESD [42].

Следует отметить, что профильный анализ наблюдаемых рентгенодифракционных пиков и полнопрофильный анализ рентгенограмм методом Ритвельда дает информацию в основном о морфологии, преимущественной ориентации кристаллитов (если она есть) и структуре приповерхностного слоя вольфрамовых пластин, в качестве оценочной толщины которого принимают глубину проникновения излучения CuK_{α} , применяемого для рентгенодифракционных измерений. За эту глубину принимают глубину проникновения излучения в материал, с которого дифрагированный рентгеновский пучок приходит с интенсивностью, ослабленной в $e \sim 2.72$ раза по сравнению с падающим пучком. Оценка по величинам коэффициента поглощения вольфрамом излучения и максимального угла Брэгга $2\theta_B \sim 115.2^\circ$ наблюдаемых отражений дает толщину исследуемого приповерхностного слоя ~1.4 мкм (рис. S4, дополнительные материалы к 43).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные примеры РЭМ-изображений поверхности образцов вольфрама W_{ini} , $W260-20$ и $W50-20$ показаны на рис. 2.

Из РЭМ-изображений видно, что при 20 циклах облучения на поверхности появляются капельная эрозия (рис. 2б) и трещины (рис. 2в) при расстояниях между источником плазмы и образцом 260 и 50 мм соответственно. Похожие результаты получали в [2–4, 12, 17]. Изображения РЭМ для пластин, обработанных в течение 5 и 10 циклов, не показаны, так как видимые изменения поверхности были не такими значительными. При 5 циклах облучения наблюдали появление шероховатостей и последующее их некоторое сглаживание (оплавление) с увеличением количества циклов до 10.

На рис. 3а, 3б показаны типичные спектры ЭДС исследованных пластин вольфрама марки В-МП (ГК “СММ”) с присутствием примесных металлов и без них.

В табл. 1 показаны результаты ЭДС-анализа всех исследованных пластин вольфрама марки В-МП (ГК “СММ”), исходной и облученных. Указана весовая доля элемента в процентах без учета элементов органических соединений и кислорода (C, O и S), которые проявились, вероятно, из-за хранения образцов на атмосфере.

Из табл. 1 видно, что пластина $W50-5$ загрязнена металлами Ni, Cr и Fe от ~1.0 до ~7.8 мас. % при содержании вольфрама ~90 мас. %. Образец $W260-20$ при примерно таком же весовом содержа-

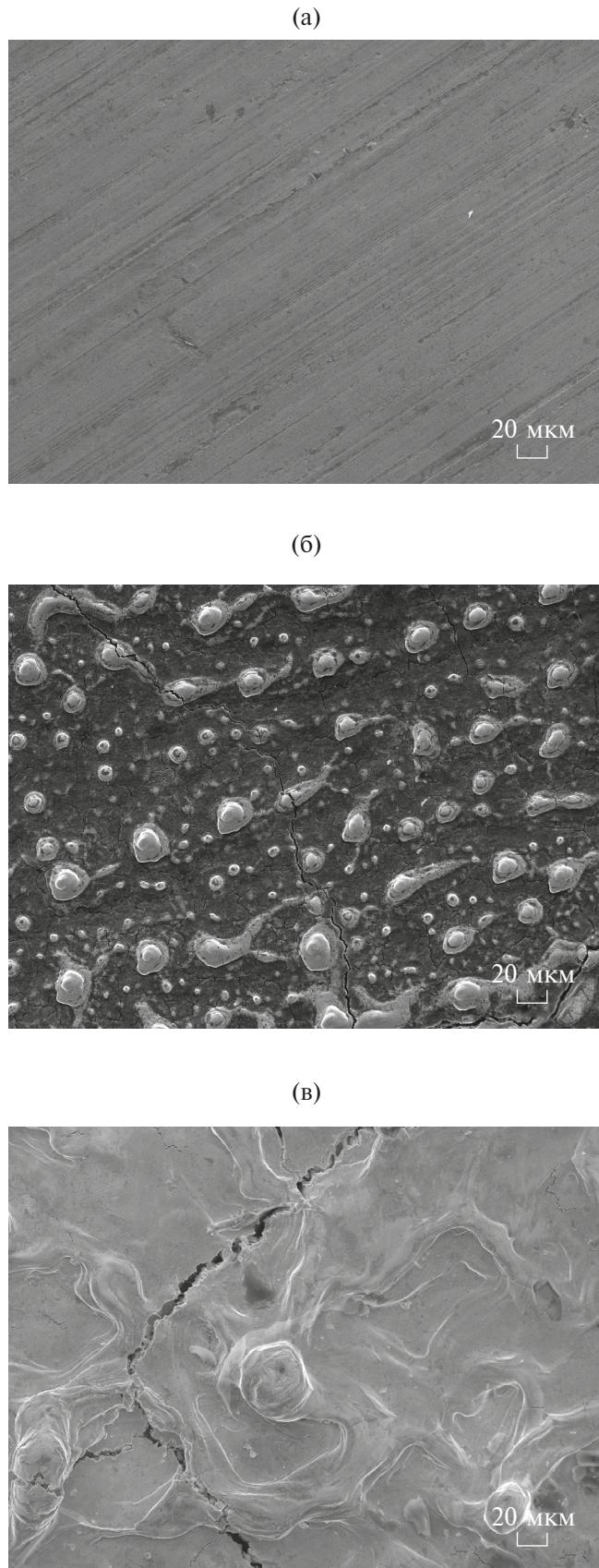


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности образцов вольфрама W_{ini} (а), $W260-20$ (б) и $W50-20$ (в).

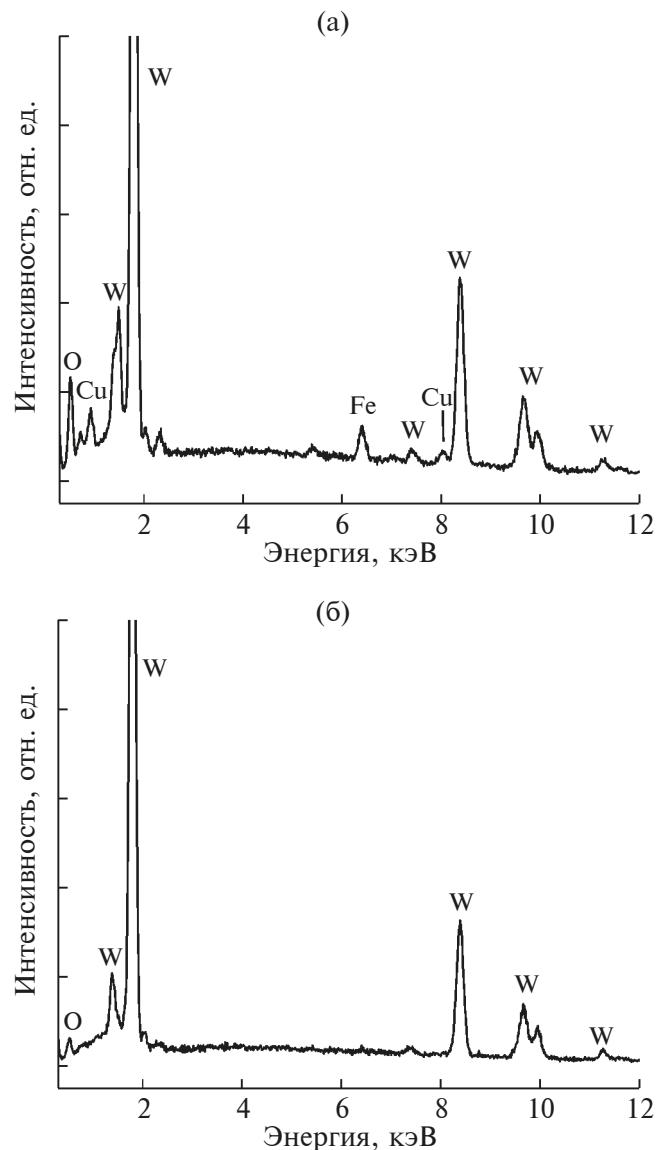


Рис. 3. ЭДС-спектры образцов вольфрама $W260-20$ (а) и $W50-20$ (б).

нии W содержит от ~ 1.1 до ~ 4.3 мас. % Cr , Cu и Fe и ~ 2.7 мас. % Al . Спектр ЭДС, снятый локально от “капель” на рис. 2б (в области $\sim 10 \times 10 \text{ мкм}^2$), показал, что капли сформированы в основном из W (~ 98.9 мас. %) с небольшой добавкой Fe (~ 1.1 мас. %). Исходный образец W_{ini} , согласно ЭДС, содержит 100 мас. % W , поэтому появление металлов Fe , Cr , Ni и Cu после облучения можно связать с эрозией электродов коаксиального ускорителя плазмы и от медных прокладок. Таким образом, загрязнение поверхности металлами получили две пластины $W260-20$ и $W50-5$, облученные слабым потоком плазмы при большем расстоянии между источником плазмы и образцом, с большим количеством циклов и сильным потоком при меньшем расстоянии источник–

Таблица 1. Химический элементный состав (мас. %) исследованных образцов согласно результатам ЭДС-анализа

Элемент	Образец						
	W_{ini}	$W260-5$	$W260-10$	$W260-20$	$W50-5$	$W50-10$	$W50-20$
W	100	100	100	90.3(7)	89.3(4)	100	100
Cu	—	—	—	1.8(3)	—	—	—
Ni	—	—	—	—	1.0(2)	—	—
Fe	—	—	—	4.1(3)	7.8(3)	—	—
Cr	—	—	—	1.1(2)	1.9(2)	—	—
Al	—	—	—	2.7(1)	—	—	—

образец, с относительно малым количеством циклов соответственно. Можно предположить, что в первом случае примесь могла накапливаться и проявляться после 20 циклов облучения. В то время как во втором случае, за счет более близкого расположения образца к источнику плазмы, загрязнение происходило уже после пяти циклов, а дальнейшая обработка плазмой приводила к очистке поверхности (“выжиганию”). По-видимому, Al и, по крайней мере, частично Cu появились в спектре ЭДС образца $W260-20$, поскольку этот образец получил эти загрязнения из-за того, что при облучении находился в том же контейнере, в котором перед этим находились образцы из дюралюминиевого сплава (~91–95 мас. % Al с основной легирующей добавкой ~3.5–5.5 мас. % Cu). Наличие выявленных на пластинах органических соединений, вероятно, обусловлено загрязнением при хранении образцов на атмосфере.

РФА, проведенный по измеренным рентгеновским дифрактограммам, показал, что для образцов без примесных металлов наблюдаемые рентгенодифракционные пики относятся к фазе W (согласно базе PDF-2, запись 00-004-0806, параметр элементарной ячейки $a = 3.1648 \text{ \AA}$, пространственная группа $Im-3m$ (229)). Однако сравнение измеренных рентгеновских дифрактограмм показало, что, в отличие от необлученного образца W_{ini} , отражения от всех облученных образцов характеризуются заметной асимметрией. Как и в [11], мы попытались описать наблюдаемую асимметрию рентгенодифракционных пиков как результат вклада нескольких кристаллических фаз со структурой W, но с несколько разными параметрами кубической элементарной ячейки.

Для образцов $W260$ введения моделей двух фаз W (обозначенных далее как $W260(1)$ и $W260(2)$ соответственно, с большим и меньшим параметром элементарной ячейки) было достаточно для опи-

сания профилей отражений. Для образцов $W50$ потребовалось ввести модели трех фаз W ($W50(1)$, $W50(2)$ и $W50(3)$ соответственно, с большим, промежуточным и меньшим параметром элементарной ячейки) для удовлетворительного описания профилей рентгенодифракционных отражений.

Первоначально рассматривали модели, когда, как в твердых растворах, асимметрию рефлексов описывали компонентами (фазами) с одними и теми же значениями размеров кристаллитов и микродеформаций в них (т.е. одинаковыми профильными параметрами). Предполагали, что параметры преимущественной ориентации кристаллитов этих фаз в образце, изотропные температурные параметры атомов W и коэффициенты заполнения позиций также одинаковы для всех компонент, а на последующих этапах варьировали их независимо. Однако с помощью всех этих моделей профили рефлексов описывались значительно хуже, а полученные значения факторов согласия были заметно выше, чем без наложения таких связей. Например, в случае использования моделей с вышеуказанными связями весовые профильные факторы R_{wp} увеличились на ~1–3.5% для разных образцов, а брэгговские факторы R_{B} стали выше в ~1.5–25 раз для разных фаз в разных образцах. Кроме того, в большинстве образцов, кроме образцов $W50-5$ и $W260-20$, согласно результатам ЭДС (табл. 1), отсутствуют примесные металлы. Для всех фаз всех образцов уточнение методом Ритвельда при использовании всех моделей показали отсутствие вакансий в позиции W. Поэтому итоговое уточнение модели фазового состава и структуры образцов проводили без наложения связей на профильные и другие параметры фаз W.

Рентгенодифракционные картины от образцов $W260-20$ и $W50-5$, ЭДС-анализ которых показал наличие примесных металлов, кроме асиммет-

ричных рефлексов W большой интенсивности, также показали по 7 рефлексов очень слабой относительной интенсивности (для самых сильных отражений из них — менее 0.5% относительно отражения 001 вольфрама), соответствующие оксидам вольфрама W_8O_{21} (согласно PDF-2, запись 01-081-1172) и/или $W_{10}O_{29}$ (PDF-2, запись 01-08173-2182), а также железа Fe_2O_3 (PDF-2, запись 01-089-5894) и/или Fe_3O_4 (PDF-2, запись 01-076-0957). Для повышения качества модели структуры в процессе уточнения методом Ритвельда профили этих рефлексов задавали FP-типа и описывали, задавая размеры кристаллитов примесной фазы $D \sim 20$ нм, которые затем уточняли.

Примеры построенных графиков WHP и SSP показаны на рис. 4. Итоговые графические результаты сопоставления уточненных методом Ритвельда модельных рентгенодифракционных картин с экспериментальными для исходного образца W_{ini} с отражениями без асимметрии и для образцов после облучения с и без примесных атомов металлов и асимметричными рентгенодифракционными пиками (соответственно, образцы $W50-5$ и $W260-20$ в качестве примера) даны на рис. 5.

Результаты анализа морфологии и структуры приповерхностного слоя пластин из вольфрама графическими методами WHP, SSP и методом Ритвельда для моделей фазового состава образцов $W260$ и $W50$, содержащих две и три фазы соответственно (как описано ранее), показаны в табл. 2 и 3. В этих же табл. 2 и 3 приведены результаты для необлученного образца, характеризуемого наличием только одной кристаллической фазы (W_{ini}).

В табл. 2 приведены параметр a кубической элементарной ячейки фаз W , полученный с помощью программы Celsiz при расчете методом наименьших квадратов по величинам углов Брэгга $2\theta_B$ отражений из анализа их профилей и по их индексам hkl и в результате уточнения методом Ритвельда в программе TOPAS, а также средние значения размеров D кристаллитов и абсолютные средние значения микродеформации ε_s в них, полученные методами анализа профилей рентгенодифракционных пиков (WHP и SSP) в программе SizeCr. Указаны также величины усредненного критерия $FWHM/B_{int} = 0.69-0.89$, свидетельствующие о псевдофойтговском типе наблюдаемых отражений, а также величины коэффициента детерминации R_{cod} [24, 26], показывающие насколько хорошо экспериментальные точки, полученные методами WHP и SSP, можно аппроксимировать регрессионными прямыми линиями (чем выше R_{cod} , тем ближе точки рас-

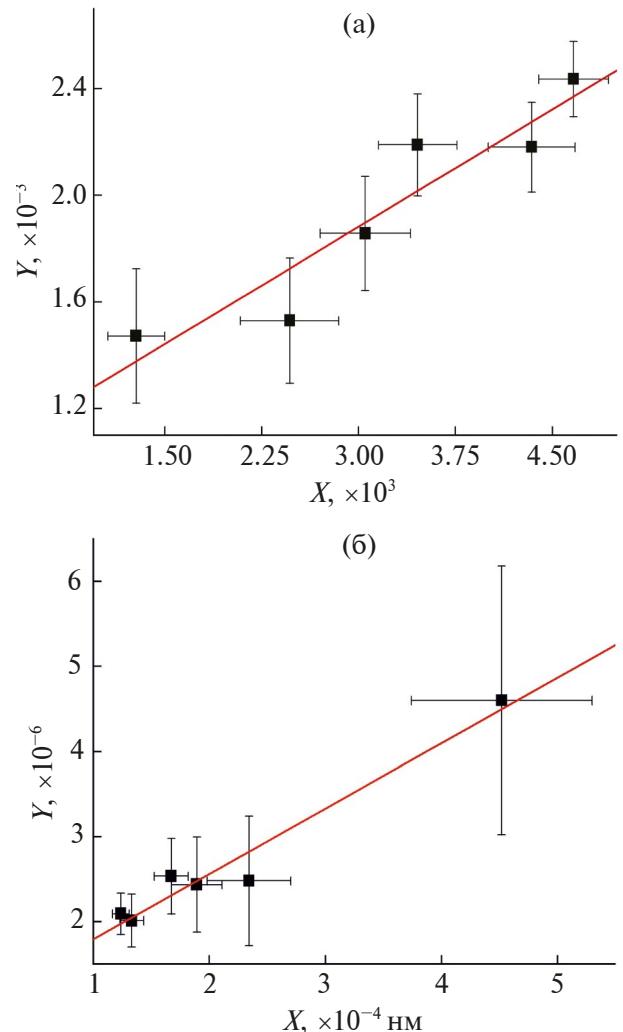


Рис. 4. Графики зависимостей $Y(X)$, построенные методами WHP (а) и SSP (б) для фазы $W260(1)$ образца $W260-10$ по результатам рентгенодифракционных измерений: $X = K_{\text{strain}} \sin(\theta_B)^2 / (FWHM_{\text{corr}} \cos(\theta_B))$, $Y = FWHM_{\text{corr}} \cos(\theta_B)$ в случае WHP; $X = K_{\text{Scherrer}} FWHM_{\text{corr}} d \cos(\theta_B) / \lambda$, $Y = (FWHM_{\text{corr}} d \cos(\theta_B) / \lambda)^2$ в случае SSP; $\lambda = 0.1540598$ нм — длина волны излучения $CuK_{\alpha 1}$; d — межплоскостное расстояние, отвечающее рефлексу с углом Брэгга $2\theta_B$; $FWHM_{\text{corr}}$ — его $FWHM$, скорректированный на инструментальное уширение. Показаны регрессионные прямые $Y = A + BX$, где $A = 0.001$, $B = 2.93(55) \times 10^{-7}$ на (а) и $A = 1.02(20) \times 10^{-6}$, $B = 0.0077(8) 1/\text{нм}$ на (б).

положены к прямой и тем более прецизионные результаты дают вычисления).

По результатам уточнения структуры методом Ритвельда в табл. 3, как и в табл. 2, приведены итоговые значения параметров a кубической элементарной ячейки фаз W и средние значения размера кристаллитов D и микродеформации ε_s в кристаллитах этих фаз. Также в табл. 3 для фаз W даны уточненные значения изотропных

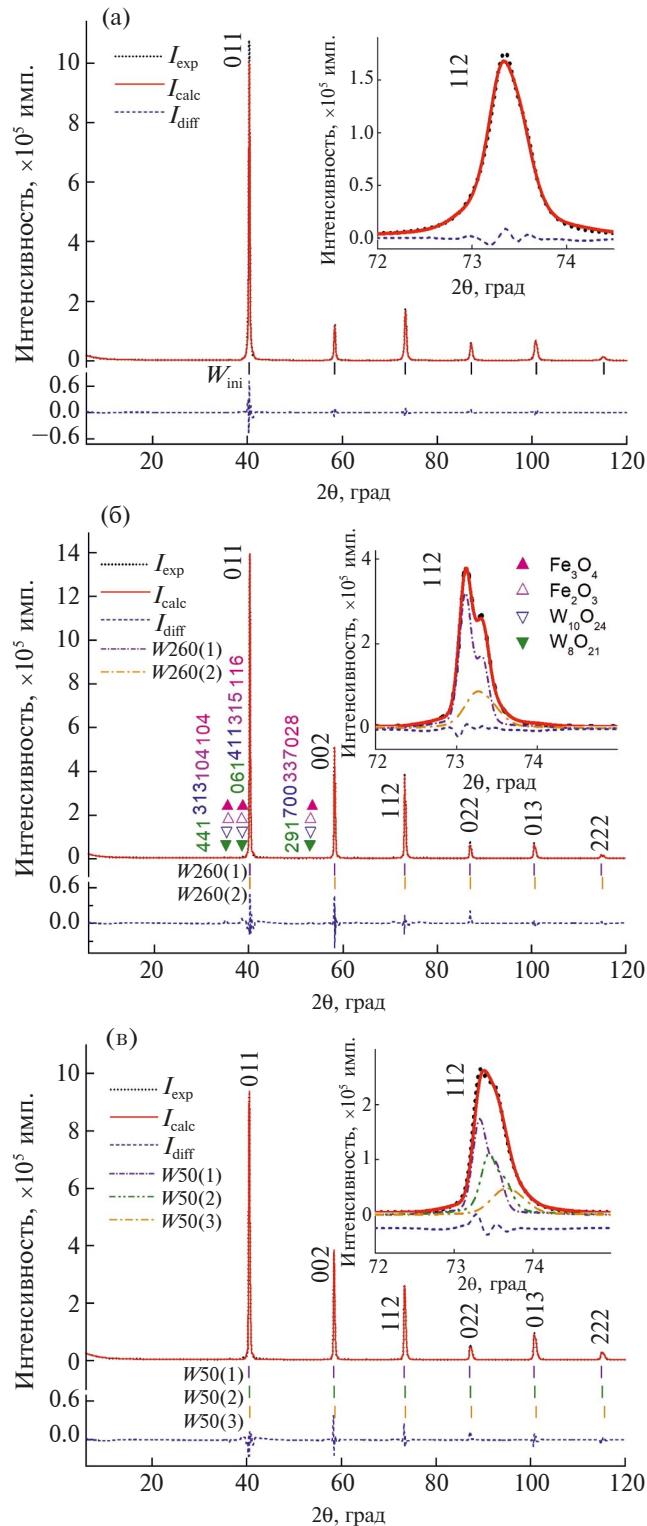


Рис. 5. Графические результаты сопоставления результата моделирования методом Ритвельда и экспериментальной рентгенодифракционной картины для образцов W_{ini} (а), $W260$ -20 (б) и $W50$ -20 (в). Указаны индексы Миллера hkl отражений фазы W. В качестве примера вставки показывают вклады разных фаз W в наблюдаемый профиль отражения с индексами Миллера 112 (вклады фаз показаны в сумме с вкладом фона). I_{exp} , I_{calc} и $I_{diff} = I_{exp} - I_{calc}$ — интенсивности измеренного сигнала и результат моделирования интенсивности рентгенодифракционной картины и разностная интенсивность соответственно. На рис. 5б символами показаны табличные (согласно [21]) позиции самых сильных по интенсивности наблюдаемых рефлексов примесных соединений W_8O_{21} , $W_{10}O_{29}$, Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , к которым отнесены слабые рефлексы, не относящиеся к W.

Таблица 2. Результаты определения структурных (параметр a кубической элементарной ячейки W) и морфологических (средние значения размера кристаллитов D и микродеформации ϵ_s в них) параметров вольфрамовых пластин $W260$ и $W50$ методами профильного анализа рентгенодифракционных рефлексов до и после обработки водородной плазмой с расстояний от источника плазмы 260 ($W260$) и 50 мм ($W50$). Показаны также значение критерия типа рефлексов $FWHM/B_{int}$, усредненное по всем наблюдаемым рефлексам, и коэффициент детерминации R_{cod} , полученный при построении графиков WHP и SSP

Фаза	Программа Celsiz	Программа SizeCr			
		WHP		SSP	
		$a, \text{ \AA}$	$FWHM/B_{int}$	$D, \text{ нм } \epsilon_s, \%$	$R_{cod}, \%$
W_{ini}					
W_{ini}	3.1702(3)	0.71(3)	93(11) 0.138(4)	98.48	93(6) 0.138(3)
$W260-5$					
$W260(1)$	3.1656(2)	0.797(7)	160(25) 0.063(3)	95.39	167(15) 0.064(3)
$W260(2)$	3.16178(5)	0.74(2)	122(44) 0.109(10)	87.57	128(29) 0.111(8)
$W260-10$					
$W260(1)$	3.1671(8)	0.78(1)	145(27) 0.054(5)	87.86	130(14) 0.051(6)
$W260(2)$	3.1640(7)	0.75(2)	87(30) 0.083(16)	62.07	126(38) 0.098(11)
$W260-20$					
$W260(1)$	3.1630(3)	0.83(6)	242(173) 0.055(10)	64.59	175(48) 0.048(8)
$W260(2)$	3.1605(2)	0.69(1)	73(7) 0.082(6)	92.80	75(3) 0.083(4)
$W50-5$					
$W50(1)$	3.1636(2)	0.89(7)	153(48) 0.053(8)	73.64	172(28) 0.056(5)
$W50(2)$	3.1603(5)	0.69(4)	42(8) 0.025(62)	10.03	63(14) 0.089(23)
$W50(3)$	3.1434(7)	0.89(11)	15(4) 0	8.15	21(5) 0.249(79)
$W50-10$					
$W50(1)$	3.1608(3)	0.77(4)	248(100) 0.047(6)	80.47	294(106) 0.049(5)
$W50(2)$	3.1590(5)	0.72(1)	188(93) 0.054(10)	66.57	246(161) 0.059(11)
$W50(3)$	3.1568(4)	0.78(6)	100(24) 0.051(11)	58.12	126(39) 0.061(13)
$W50-20$					
$W50(1)$	3.1644(5)	0.85(3)	79(2) 0.044(2)	97.83	78(1) 0.043(2)
$W50(2)$	3.1598(8)	0.76(4)	45(7) 0.033(34)	5.7	55(6) 0.068(17)
$W50(3)$	3.1542(9)	0.76(4)	30(7) 0.213(59)	7.1	39(9) 0.106(44)

Таблица 3. Результаты определения структуры (параметр a кубической элементарной ячейки W, изотропный температурный параметр атомов W и p — коэффициент заполнения кристаллографической позиции атомами W) и морфологии (средние значения размера кристаллитов D и микродеформации ε_s в них и шероховатость поверхности образцов R_a) вольфрамовых пластин методом Ритвельда до и после обработки водородной плазмой с расстояний от источника плазмы 260 (W260) и 50 мм (W50). Показаны также весовое содержание Wt и коэффициент преимущественной ориентации r_{MD} в модели Марч-Долласа кристаллических фаз, полученные уточнением, и факторы согласия, достигнутые в уточнении (R_B — Брэгговский фактор, R_{wp} и R_p — весовой профильный и профильный факторы, cR_{wp} и cR_p — весовой профильный и профильный факторы после вычитания вклада фона), m_{esd} — коэффициент коррекции оцениваемых стандартных отклонений параметров, полученных при уточнении их по методу Ритвельда

Фаза	Программа TOPAS						
	a , Å Wt , мас. %	B_{iso} , Å ² p	D , нм ε_s , %	R_B , % r_{MD}	R_{wp} , % R_p , %	cR_{wp} , % cR_p , %	m_{esd} R_a
W_{ini}							
W_{ini}	3.1711(1) 100	0.20(4) 1.00(6)	58(2) 0.149(3)	1.295 0.58(1)	9.18 6.02	11.30 8.35	6.939 0.069(5)
$W260-5$							
$W260(1)$	3.1657(1) 59.2(5)	0.88(9) 1.00(1)	135(4) 0.092(4)	1.298 0.42(1)	10.03	12.35	6.420
$W260(2)$	3.1631(2) 40.8(5)	0.05(5) 1.00(1)	48(1) 0.159(3)	1.277 0.9(3)	5.41	7.61	0.080(6)
$W260-10$							
$W260(1)$	3.1682(1) 53.7(6)	0.33(9) 1.00(1)	175(7) 0.093(4)	1.261 1.95(12)	10.99	13.57	6.356
$W260(2)$	3.1659(2) 46.3(6)	0.18(9) 1.00(1)	60(1) 0.160(3)	1.386 1.95(12)	5.97	8.41	0.127(4)
$W260-2$							
$W260(1)$	3.1637(1) 69.5(5)	0.80(10) 1.00(1)	145(3) 0.089(1)	0.618 3.43(4)	7.75	9.76	6.559
$W260(2)$	3.1591(2) 30.5(5)	0.64(9) 1.00(1)	30.9(4) 0.096(3)	0.634 3.23(7)	5.30	7.66	0.123(5)
$W50(1)$	3.1605(1) 58.8(5)	0.27(6) 1.000(9)	188(6) 0.072(1)	0.890 2.93(5)			
$W50(2)$	3.1589(2) 35.7(3)	0.67(11) 1.00(1)	43(1) 0.074(4)	0.994 3.02(7)	9.60	12.39	6.744
$W50(3)$	3.1570(9) 5.5(7)	0.4(5) 1.000(7)	75(11) 0.067(14)	1.191 0.61(9)	5.08	7.80	0.180(5)
$W50-20$							
$W50(1)$	3.1647(1) 36.1(2)	0.56(8) 1.00(1)	60(1) 0.053(2)	0.709 3.08(6)			
$W50(2)$	3.1605(2) 43.5(3)	0.20(1) 1.00(1)	50(1) 0.057(3)	0.881 0.31(1)	8.15	10.33	7.543
$W50(3)$	3.1527(4) 20.4(5)	1.0(2) 1.00(2)	31.5(6) 0.127(6)	0.736 0.73(4)	5.14	7.53	0.209(5)

температурных факторов B_{iso} атомов W, коэффициентов заполнения p кристаллографической позиции атомами W, весовое содержание Wt фаз в образцах и коэффициенты m_{esd} . Кроме этого, в табл. 3 приведены итоговые значения уточненных коэффициентов r_{MD} преимущественной ориентации кристаллитов фаз вдоль [011] в модели Марча–Долласа и параметры шероховатости поверхности образцов R_a , рассчитанные по модели Питшке (Pitschke) [32] из уточняемых параметров шероховатости в программе TOPAS. И наконец, табл. 3 содержит фактор Брэгга R_B , характеризующий качество уточнения структуры каждой фазы, и факторы согласия, характеризующие качество подгонки дифрактограммы: весовой профильный R_{wp} и профильный R_p факторы, а также их аналоги cR_{wp} и cR_p , получаемые после вычитания вклада фона в дифракционную картину (определение всех факторов согласия можно посмотреть, например, в [44]; факторы cR_{wp} и cR_p рассчитывали с помощью программы RietESD, пояснение дано в работе [42]).

Как видно из табл. 2, результаты применения WHP и SSP по величинам параметров морфологии D и ε_s совпадают в пределах оцениваемых стандартных отклонений, особенно если принимать во внимание более прецизионные результаты, полученные с достаточно большими коэффициентами детерминации $R_{\text{cod}} > \sim 60\%$. В большинстве случаев метод SSP характеризуется большими значениями R_{cod} в сравнении с WHP и несколько меньшими величинами оцениваемых стандартных отклонений параметров морфологии, что, по-видимому, обусловлено меньшим разбросом экспериментальных точек вокруг регрессионной прямой $Y = A + BX$ в SSP из-за значительно меньшей разницы между минимальной и максимальной величинами на осях Y и X (как пример, шесть порядков в случае WHP в сравнении с четырьмя порядками для SSP на рис. 4).

Результат полнопрофильного анализа рентгенодифракционных картин методом Ритвельда подтверждает результаты предварительного исследования методами профильного анализа отдельных отражений, показывая близкие значения уточняемых параметров структуры (a) и морфологии (D и ε_s), но с заметно меньшими оцениваемыми стандартными отклонениями даже после коррекции на коэффициент m_{esd} (табл. 2 и 3). Принимая это во внимание, далее рассмотрим лишь результаты, получаемые методом Ритвельда.

Как видно из табл. 3, достигнутые значения брэгговских факторов $R_B = 0.555\text{--}2.016\%$ достаточно низкие, что говорит об удовлетво-

рительном качестве уточнения структуры фаз W. Достигнутые факторы согласия — весовой профильный $R_{\text{wp}} = 7.53\text{--}10.99\%$ и профильный $R_p = 5.00\text{--}6.02\%$ — также достаточно низки, что свидетельствует об удовлетворительном качестве модельных рентгеновских дифрактограмм. Аналогичные факторы согласия, полученные после учета вклада фона, характеризуются близкими значениями: $cR_{\text{wp}} = 9.76\text{--}13.57\%$; $cR_p = 7.53\text{--}8.41\%$.

Параметр шероховатости поверхности образцов минимальный в необлученном образце W_{ini} ($R_a = 0.069(5)$) и возрастает с увеличением количества циклов облучения образца $W260$: на ~ 15 и $\sim 80\%$ после 5 и 10 циклов облучения соответственно, а после 20 циклов меняется слабо по сравнению с обработкой в течение 10 циклов. У образца же $W50$, расположенного при облучении ближе к источнику плазмы, ожидаемо, параметр R_a возрастает сильнее: на ~ 54 и $\sim 160\%$ после 5 и 10 циклов облучения, продолжая возрастать, хоть и не так быстро, и после 20 циклов до $\sim 203\%$ от начального значения. Вероятно, после 10 циклов облучения плазмой поверхность образцов хоть и выглядит слаженной (оплавленной) на РЭМ-изображениях, но величина разброса высот образовавшихся неровностей на поверхности (шероховатость поверхности) больше, чем в образцах после 5 циклов облучения. В итоге параметр R_a , получаемый в результате уточнения методом Ритвельда, возрастает для обоих образцов с увеличением количества циклов от 5 до 10. Таким образом, тенденция увеличения количественного параметра шероховатости поверхности образцов после облучения ее плазмой, выявляемая в результате анализа методом Ритвельда рентгеновских дифрактограмм от образцов после разного цикла облучений, хорошо согласуется с результатами РЭМ, обсуждавшимися выше (рис. 2), что подчеркивает справедливость полученных результатов.

Для удобства анализа на рис. 6 показаны зависимости параметра a кубической элементарной ячейки фаз W, средних размеров кристаллитов D и микродеформации ε_s в них, полученные по результатам уточнения методом Ритвельда (табл. 3), от числа циклов облучения вольфрамовых пластин из нижнего дивертора токамака “Глобус-М” водородной плазмой с расстояний 260 и 50 мм.

Таким образом, анализ измеренных рентгенодифракционных картин показывает, что в вольфрамовых пластинах после облучения водородной плазмой образуются несколько фаз W с близкими параметрами кубической решетки, но с разными значениями параметров морфологии. Этот факт может быть объяснен существованием этих

фаз, перемещанных в приповерхностном слое (толщиной 1.4 мкм, как указано выше). Однако представляется более логичным, что при облучении плазмой под температурным воздействием в приповерхностные вольфрамовые пластины образуются промежуточные слои, характеризующиеся изменением величин структурных и морфологических параметров от наблюдающихся у поверхности до характерных для материала в объеме далеко от поверхности. Наиболее вероятно, значения этих параметров меняются непрерывно по мере удаления от поверхности, хотя их можно успешно описать и в приближении разных фаз W, о чем свидетельствуют достаточно низкие значения факторов согласия, получаемые при полнопрофильном анализе (табл. 3). В пользу существования разных промежуточных слоев говорит и обнаружение не двух, а трех фаз W в случае облучения плазмой поверхности образцов с более близкого расстояния (50 мм), как видно из рис. 6б, 6г, 6е.

Как видно из рис. 6а, в случае образца W260 величина параметра a кубической элементарной ячейки фазы W260(1) после облучения наиболее

близка к значению, наблюдаемому в исходной необлученной пластине. Можно предположить, что фаза W260(1) является объемной (bulk) фазой, т.е. находится далеко от поверхности и характеризуется параметрами материала W, близкими к параметрам в объеме образца. Однако, как видно из рис. 6в, 6д, параметры морфологии фазы W260(1) меняются достаточно сильно. При увеличении числа циклов облучения происходит увеличение среднего размера кристаллитов D в ~ 2 –3 раза и падение величины микродеформаций ε_s в ~ 1.5 раза в них (релаксация микродеформаций): для фазы W260(1) $D = 135(4)$ – $175(7)$ нм и $\varepsilon_s = 0.089(1)$ – $0.093(4)\%$ в сравнении с $D = 58(2)$ нм и $\varepsilon_s = 0.149(3)\%$ в W_{ini} . В то же время фаза W260(2) показывает меньшее изменение всех параметров морфологии по сравнению с необлученным образцом ($D = 30.9(4)$ – $60(1)$ нм и $\varepsilon_s = 0.096(3)$ – $0.160(3)\%$). По-видимому, под воздействием облучения сильнее меняются размеры кристаллитов и величина микродеформаций в них, чем кристаллическая структура образца. Таким образом, если судить по изменению параметров морфологии, объемной (bulk) фазой, т.е. расположена дальше

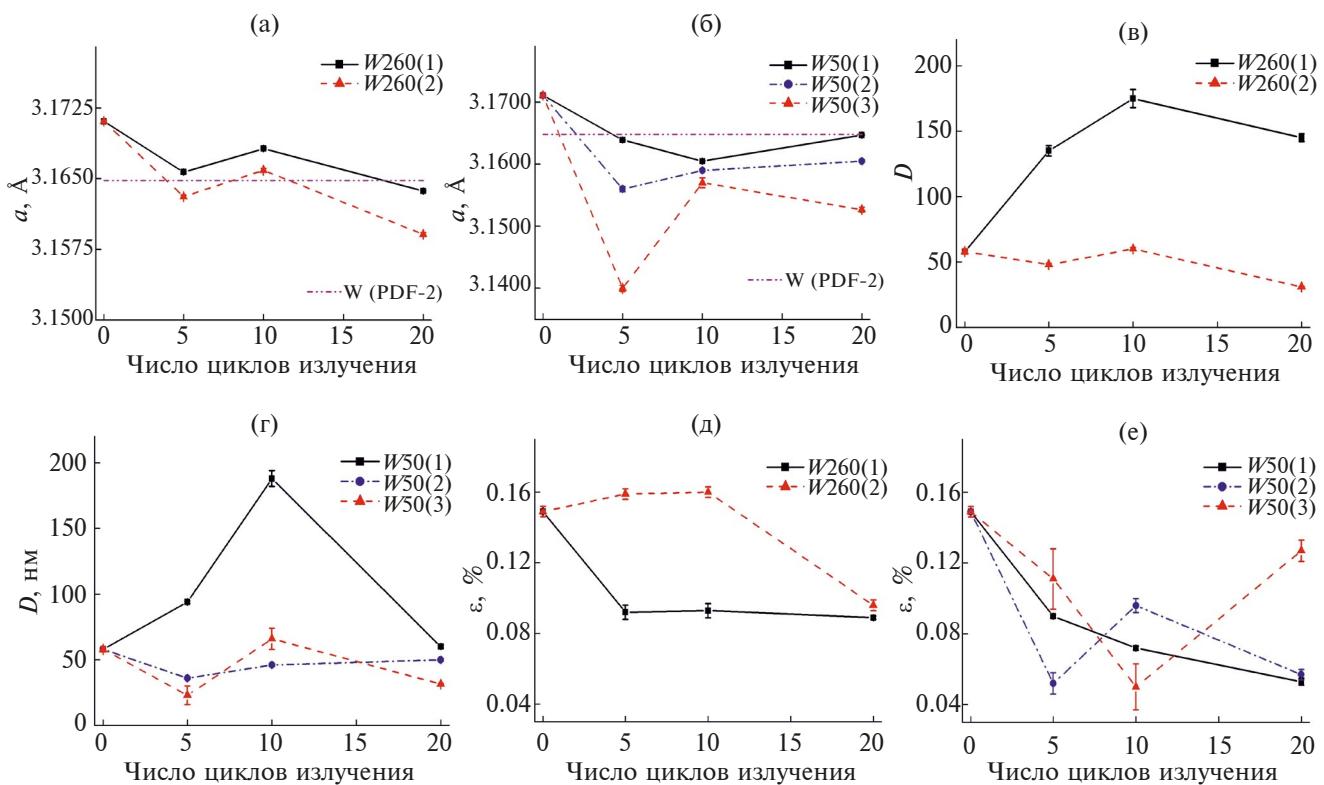


Рис. 6. Параметр a кубической элементарной ячейки фаз W (а, б); средний размер кристаллитов D (в, г); абсолютное значение средней микродеформации ε_s в них (д, е) в зависимости от числа циклов облучения образцов W260 (а, в, д) и W50 (б, г, е). Значения всех параметров структуры и морфологии материала получены уточнением методом Ритвельда. Для сравнения на (а, б) штрихпунктирной горизонтальной линией указано значение параметра a кубической элементарной ячейки W, согласно PDF-2 ($a = 3.1648$ Å).

от поверхности образца, является фаза $W260(2)$, а фаза $W260(1)$, в свою очередь, расположена в приповерхностном слое образца. В пользу этого предположения говорит и весовое содержание фаз в исследуемом слое образца. По весовому содержанию приповерхностной фазы $W260(1)$ несколько больше (табл. 3), что представляется разумным.

Аналогичный анализ образцов $W50$ показывает, что из выделенных трех фаз фаза $W50(1)$ показывает зависимости параметров структуры и морфологии, похожие на таковые для фазы $W260(1)$ (рис. 6). Так же, как и фаза $W260(1)$, фаза $W50(1)$ показывает наименьшее отклонение от наблюдаемого в необлученном образце W_{ini} параметра a кубической элементарной ячейки после различного числа циклов облучения (рис. 6б).

Подобно образцам $W260$, облучение плазмой с меньшего расстояния 50 мм приводит к наибольшему росту размера кристаллитов до ~ 3 раз ($D = 94(1)$, $188(6)$ и $60(1)$ нм после 5, 10 и 20 циклов облучения соответственно) и релаксации микродеформаций в ~ 1.6 – 2.8 раза в кристаллитах фазы $W50(1)$ до $\varepsilon_s = 0.053(2)$ – $0.090(1)\%$ (рис. 6г, 6е) по сравнению с исходным образцом W_{ini} . По аналогии с образцами $W260$ фаза $W50(1)$, по-видимому, является фазой в приповерхностном слое образца, наиболее удаленном от внутреннего объема образца. Содержание в образцах $W50$ после облучения этой фазы наибольшее либо близкое к таковому (табл. 3), т.к. она находится в “верхнем” слое, облучаемом рентгеновским пучком во время рентгенодифракционных исследований, и, соответственно, не экранирована верхними сильно поглощающими слоями образца и дает наибольший вклад в дифракционный сигнал. Соответственно, весовое содержание фаз $W50(2)$ и $W50(3)$, относящихся к более глубоким промежуточным слоям, меньше и составляет 25.5(2)–43.5(3) и 5.5(7)–20.4(5) мас. %.

Как и для образцов $W260$, для образцов $W50$ в случае фаз $W50(2)$ и $W50(3)$, расположенных дальше от поверхности, размеры кристаллитов меняются при облучении меньше по сравнению с исходным образцом W_{ini} (табл. 3 и рис. 6г). При этом микродеформации в кристаллитах фазы $W50(2)$ уменьшаются по сравнению с исходной фазой W_{ini} в ~ 1.6 – 2.9 раза при возрастании количества циклов облучения, т.е. сравнимо с приповерхностной фазой $W50(1)$, а в фазе $W50(3)$ уменьшаются лишь в ~ 1.2 раза по сравнению с W_{ini} после 5 циклов облучения, падают в ~ 3 раза после 10 циклов и возвращаются почти к исходному значению после 20 циклов (табл. 3 и рис. 6е).

ПОВЕРХНОСТЬ. РЕНТГЕНОВСКИЕ, СИНХРОТРОННЫЕ И НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ № 2 2025

Таким образом, для образца $W50$ фаза $W50(3)$ по размерам кристаллитов и микродеформации в среднем несколько ближе к исходному необлученному образцу. По-видимому, эту фазу можно отнести к объемной (bulk) фазе, слой которой наиболее удален от облучаемой поверхности образца. В пользу этого предположения говорит и меньшее массовое содержание этой фазы (табл. 3), отмеченное выше, которое возникает из-за экранирования слоями фаз $W50(1)$ и $W50(2)$. По средним значениям весового содержания, размеров кристаллитов и микродеформации, близких к промежуточным между наблюдаемыми для приповерхностной фазы $W50(1)$ и объемной фазе $W50(3)$, слой фазы $W50(2)$, по-видимому, расположен в образце между ними.

Изотропный температурный фактор B_{iso} атома W во всех фазах всех образцов после облучения показывает значительный разброс значений (вероятно, вызванный трудностями уточнения этого параметра из-за корреляций с другими параметрами уточнения), но с тенденцией к возрастанию при увеличении количества циклов облучения (табл. 3). По-видимому, это является следствием кратковременного температурного воздействия во время облучения плазмой и последующего охлаждения до комнатной температуры после окончания облучения. Как видно из табл. 3, коэффициент заполнения вольфрамом позиции атомами вольфрама p для всех фаз всех исследованных образцов не отличается от единицы в пределах оцениваемого стандартного отклонения.

Коэффициент преимущественной ориентации r_{MD} кристаллитов фазы вдоль направления [011] для необлученного образца W_{ini} и образца $W260-5$ для обеих выделенных фаз — $W260(1)$ и $W260(2)$ — меньше единицы, а после 10 и 20 циклов облучения образца $W260$ $r_{MD} > 1$ (табл. 3). Согласно [45], величины r_{MD} меньше и больше единицы отвечают кристаллитам (либо частицам, в которые объединяются кристаллиты), характеризуемым пластинчатой или игольчатой формой соответственно. Таким образом, в образце $W260$, вероятно, происходит изменение формы частиц, образующихся в приповерхностном слое после 10 и 20 циклов облучения. Однако в образцах $W50$ величина r_{MD} после облучения для разных фаз становится как больше, так и меньше единицы (табл. 3), что может быть связано как с более сильным флюенсом облучения, так и с трудностями уточнения коррелирующих параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье описаны результаты определения морфологии и структуры пластин

из вольфрама марки В-МП (ГК “СММ”) из стеки нижнего дивертора токамака “Глобус-М”, дополнительно облученных водородной плазмой в течение 5, 10 и 20 циклов облучения. Растворная электронная микроскопия позволила выявить образование областей с повышенной шероховатостью при 5 циклах облучения, сглаживание рельефа поверхности при 10 циклах, капельную эрозию и трещины при 20 циклах. ЭДС показал загрязнение поверхности некоторых образцов металлами (Al, Fe, Cr, Ni) в количестве от ~9.7 до 10.7 мас. % (суммарно по всем металлам), которое связано с эрозией электродов коаксиального ускорителя и загрязнением контейнера, в котором находились образцы при облучении плазмой. Анализ структуры и морфологии с помощью методов WHP, SSP и уточнения методом Ритвельда показало наличие двух фаз W в образце, облученном с расстояния 260 мм (одна из них является приповерхностной фазой, а другая — фазой, удаленной от облучаемой поверхности пластины). В образце, облученном с расстояния 50 мм, удалось определить параметры структуры и морфологии с использованием модели, содержащей 3 фазы W, в которой наблюдается промежуточный слой между фазами около поверхности и в глубине образца. Основное различие этих фаз образцов, облученных плазмой, заключается в различии их морфологических параметров. Для приповерхностной фазы W наиболее сильно меняются параметры морфологии: по сравнению с необлученной фазой растет в 1.5–3 раза средний размер кристаллитов (размер ОКР) и примерно в 2–3 раза релаксирует микродеформация в них. У объемной (bulk) фазы W параметры морфологии по сравнению с исходной необлученной фазой меняются заметно слабее. Облучение поверхности вольфрамовых образцов плазмой не приводит к появлению вакансий или замещающих атомов в позиции атомов W всех образующихся фаз.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования федерального Центра коллективного пользования “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях” (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Будаев В.П. // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2015. Т. 38. № 4. С. 5.
<https://www.doi.org/10.21517/0202-3822-2015-38-4-5-33>
- Воронин А.В., Александров А.Е., Бер Б.Я., Брунков П.Н., Борматов А.А., Гусев В.К., Демина Е.В., Новохацкий А.Н., Павлов С.И., Прусакова М.Д., Сотникова Г.Ю., Яговкина М.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 3. С. 51.
- Seyedhabashi M.M., Tafreshi M.A., Bidabadi B.S., Shafiei S., Abdisaray A. // Appl. Radiat. Isot. 2019. V. 154. P. 108875.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108875>
- Bhuyan M., Mohanty S.R., Rao C.V.S., Rayjada P.A., Raole P.M. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 264. P. 674.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.093>
- Parish C.M., Wang K., Doerner R.P., Baldwin M.J. // Scr. Mater. 2017. V. 127. P. 132.
<https://www.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.018>
- Javadi S., Ouyang B., Zhang Z., Ghoranneviss M., Elahi A.S., Rawat R.S. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 443. P. 311.
<https://www.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.039>
- Makhraj V.A., Garkusha I.E., Malykhin S.V., Pugachov A.T., Landman I., Linke J., Pestchanyi S., Chebotarev V.V., Tereshin V.I. // Phys. Scr. 2009. V. 2009. № T138. P. 014060.
<https://www.doi.org/10.1088/0031-8949/2009/T138/014060>
- Makhraj V.A., Garkusha I.E., Linke J., Malykhin S.V., Aksenov N.N., Byrka O.V., Herashchenko S.S., Surovitskiy S.V., Wirtz M. // Nucl. Mat. Energ. 2016. V. 9. P. 116.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nme.2016.04.001>
- Арутюнян З.Р., Огородникова О.В., Аксенова А.С., Гаспарян Ю.М., Ефимов В.С., Харьков М.М., Казиев А.В., Волков Н.В. // Поверхность. Рентген. синхротр. нейтрон. исслед. 2020. Т. 12. № 12. С. 21.
<https://www.doi.org/10.31857/S1028096020120067>
- Wang K., Doerner R.P., Baldwin M.J., Meyer F.W., Bannister M.E., Darbal A., Stroud R., Parish C.M. // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 42315. P. 1.
<https://www.doi.org/10.1038/srep42315>
- Kozushkina A., Pavlov S.I., Voronin A.V., Sokolov R.V., Levin A.A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1697. P. 01234.
<https://www.doi.org/10.1088/1742-6596/1697/1/01234>
- Herashchenko S.S., Girka O.I., Surovitskiy S.V., Makhraj V.A., Malykhin S.V., Myroshnyk M.O., Bizyukov I.O., Aksenov N.N., Borisova S.S., Bizyukov O.A., Garkusha I.E. // Nucl. Instr. Meth. B. 2019. V. 440. P. 82.
<https://www.doi.org/10.1016/j.nimb.2018.12.010>
- Tokitani M., Miyamoto M., Masuzaki S., Hatano Y., Lee S.E., Oya Y., Otsuka T., Oyaizu M., Kurotaki H., Suzuki T., Hamaguchi D., Hayashi T., Asakura N., Widdowson A., Jachmich S., Rubel M. // Phys. Scr. 2020. V. 2020. № T171. P. 014010.
<https://www.doi.org/10.1088/1402-4896/ab3d09>
- Zhao C., Chen Y., Song J., Mei X., Pan Q., Zhang R., Yang L., Zhao F., Li J., Wang D. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2023. V. 65. № 1. P. 015012.
<https://www.doi.org/10.1088/1361-6587/aca4f6>

15. *Guo W., Wang S., Xu K., Zhu Y., Wang X.-X., Cheng L., Yuan Y., Fu E., Guo L., De Temmerman G., Lu G.-H.* // *Phys. Scr.* 2020. V. 2020. № T171. 014004. <https://www.doi.org/10.1088/1402-4896/ab36d8>
16. *Gago M., Kreter A., Unterberg B., Wirtz M.* // *Phys. Scr.* 2020. V. 2020. № T171. P. 014007. <https://www.doi.org/10.1088/1402-4896/ab3bd9>
17. *Kengesbekov A., Rakhdilov B., Satbaeva Z.* Investigation of Microstructure and Mechanical Properties of Tungsten Irradiated by Helium Plasma. Preprint 202311205. 2023. <https://www.doi.org/10.20944/preprints202311.1205.v1>
18. *Khan A., de Temmerman G., Kajita S., Greuner H., Balden M., Hunger K., Ohno N., Hwangbo D., Tomita Y., Tokitani M., Nagata D., Yajima M.* // *Phys. Scr.* 2020. № T171. P. 014050. <https://www.doi.org/10.1088/1402-4896/ab52c6>
19. *Гусев В.К., Голанн В.Е., Гусаков Е.З., Дьяченко В.В., Ирзак М.А., Минаев В.Б., Мухин Е.Е., Новохвацкий А.Н., Подушникова К.А., Раздобарин Г.Т., Сахаров Н.В., Трегубова Е.Н., Узлов В.С., Шербанин О.Н., Беляков В.А., Кавин А.А., Косцов Ю.А., Кузьмин Е.Г., Сойкин В.Ф., Кузнецов Е.А., Ягнов В.А.* // *ЖТФ*. 1999. Т. 69. № 9. С. 58.
20. DIFFRAC.EVA. (2024) Software for the analysis of 1D and 2D X-ray datasets including visualization, data reduction, phase identification and quantification, statistical evaluation. Bruker AXS. Karlsruhe. Germany. <https://www.bruker.com/ru/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-eva.htm>. Cited 5 Juni 2024
21. International Centre for Diffraction Data (ICDD). Powder Diffraction File-2 (2014) Newton Square, PA, USA. <https://www.icdd.com/>. Cited 5 Juni 2024
22. *Maunders C., Etheridge J., Wright N., Whitfield H.J.* // *Acta. Crystallogr. B.* 2005. V. 61. № 1. 154. <https://www.doi.org/10.1107/S0108768105001667>
23. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F., Simon F., Oschatz M., Schmidt M., Cardoso-Gil R., Lorenz T., Baburin I.A., Joswig J.-O., Eychmüller A.* // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 14. P. 5106. <https://www.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01>
24. *Terlan B., Levin A.A., Börrnert F., Zeisner J., Kataev V., Schmidt M., Eychmüller A.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 6. № 21. P. 3460. <https://www.doi.org/10.1002/ejic.201600315>
25. *Langford J.I., Cernik R.J., Louer D.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1991. V. 24. № 5. P. 913. <https://www.doi.org/10.1107/S0021889891004375>
26. *Levin A.A.* Program *SizeCr* for calculation of the microstructure parameters from X-ray diffraction data. 2022. <https://www.doi.org/10.13140/RG.2.2.15922.89280>
27. *Rehani B.R., Joshi P.B., Lad K.N., Pratap A.* // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2006. V. 44. № 2. P. 157.
28. *Scherrer P.* // *Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen*. 1918. B. 26. S. 98.
29. *Stokes A.R., Wilson A.J.C.* // *Proc. Phys. Soc. London.* 1944. V. 56. № 3. P. 174. <https://www.doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303>
30. *Coelho A.A.* // *J. Appl. Crystallogr.* 2018. V. 51. P. 210. <https://www.doi.org/10.1107/S1600576718000183>
31. *Berger H.* // *X-ray Spectrom.* 1986. V. 15. № 4. P. 241. <https://www.doi.org/10.1002/xrs.1300150405>
32. *Pitschke W., Hermann H., Mattern N.* // *Powder Diffr.* 1993. V. 8. № 2, P. 74. <https://www.doi.org/10.1017/S0885715600017875>
33. *Rietveld H.M.* // *Z. Kristallogr.* 2010. B. 225. № 12. S. 545. <https://www.doi.org/10.1524/zkri.2010.1356>
34. *Dubrovinsky L.S., Saxena S.K.* // *Phys. Chem. Miner.* 1997. V. 24. № 8. P. 547. <https://www.doi.org/10.1007/s002690050070>
35. *Dollase W.A.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1986. V. 19. № 4. P. 267. <https://www.doi.org/10.1107/S0021889886089458>
36. *Järvinen M.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1993. V. 26. № 4. P. 525. <https://www.doi.org/10.1107/S0021889893001219>
37. *Cheary R.W., Coelho A.A.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1992. V. 25. № 2. P. 109. <https://www.doi.org/10.1107/S0021889891010804>
38. *Balzar D.*, Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. // *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction.* / Ed. Snyder R.L., Fiala J., Bunge H.J. Oxford: IUCr, Oxford Uni. Press, 1999. P. 94.
39. *Balashova E., Levin A.A., Fokin A., Redkov A., Krichevtskov B.* // *Crystals.* 2021. V. 11. № 11. P. 1278. <https://www.doi.org/10.3390/cryst1111278>
40. *Bérar J.-F., Lelann P.J.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1991. V. 24. № 1. P. 1. <https://www.doi.org/10.1107/S0021889890008391>
41. *Andreev Yu.G.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1994. V. 27. № 2. P. 288. <https://www.doi.org/10.1107/S002188989300891X>
42. *Levin A.A.* Program *RietESD* for correction of estimated standard deviations obtained in Rietveld-refinement programs. 2022. <https://www.doi.org/10.13140/RG.2.2.10562.04800>
43. *Narykova M.V., Levin A.A., Prasolov N.D., Lihachev A.I., Kardashev B.K., Kadomtsev A.G., Panfilov A.G., Sokolov R.V., Brunkov P.N., Sultanov M.M., Kuryanov V.N., Tyshkevich V.N.* // *Crystals.* 2022. V. 12. № 2. P. 166. <https://www.doi.org/10.3390/cryst12020166>
44. *Hill R.J., Fischer R.X.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1990. V. 23. № 5. P. 462. <https://www.doi.org/10.1107/S0021889890006094>
45. *Pecharsky V.K., Zavalij P.Y.* Preferred orientation. // *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.* 2nd edition. New York, USA: Springer Science+Business Media LLC, 2009. P. 194.

Structure and Morphology of the Tungsten-Based Material of the First Wall of the Tokamak Divertor Before and After Irradiation with Hydrogen Plasma

D. D. Polyakov^{1, 2}, A. V. Voronin¹, A. V. Nashchekin¹, A. A. Levin^{1, *}

¹ Ioffe Institute, St. Petersburg, 194021 Russia

² Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, St. Petersburg, 197022 Russia

*e-mail: aleksandr.a.levin@mail.ioffe.ru

The results of a study of the microstructure and structure of plates made of tungsten metal powder (group of companies “Specmetalmaster”, GC “SMM”) used as protective tiles in the lower divertor of the tokamak Globus-M and subjected to additional treatment with hydrogen plasma of a coaxial accelerator from distances of 50 and 260 mm at 5, 10 and 20 irradiation cycles are presented. The microstructure and elemental composition of the plate surface were determined by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, respectively. The microstructure of the irradiated surface layer of the plates at a penetration depth of X-rays up to $\sim 1.4 \mu\text{m}$ was analyzed from X-ray diffraction data using graphical methods of Williamson–Hall plot and crystallite size — microstrain plot adapted to take into account the observed pseudo-Voigt type of X-ray reflections. The structure of this layer was refined using the Rietveld method. The asymmetry of tungsten (W) reflections after plasma treatment was described by a model with 2 (for samples irradiated from a distance of 260 mm) and 3 (for a distance of 50 mm) crystalline W phases of the same cubic symmetry, but with slightly different parameters of the cubic unit cell and with different values of the mean size of crystallites and the absolute value of mean microstrain in them.

Keywords: X-ray diffraction, Williamson–Hall plot, size-strain plot, Rietveld method, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, tokamak divertor, tungsten.