

УДК 539.23:539.26:548.73

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗМЕНЕНИЙ В СТРУКТУРЕ И ФАЗОВОМ СОСТАВЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ВОЛЬФРАМА, ПРОИЗОШЕДШИХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕТАНОВОЙ ПЛАЗМЫ^{1, 2)} Букина О.С., ¹⁾ Кукушкин И.М.¹⁾ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан²⁾ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Барнаул, Россия

Актуальность работы обусловлена тем, что вольфрам выбран в качестве обращенного к плазме материала дивертора ТЯР. В связи с этим в Институте атомной энергии проводятся работы по получению и изучению карбидных покрытий на вольфраме. После экспериментов по воздействию метановой плазмы в условиях плазменно-пучковой установки проводится контроль фазового состава поверхностного слоя образцов. Рентгенофазовый анализ проводится в лаборатории испытаний конструкционных и топливных материалов.

Определение фазового состава – типичная задача рентгенофазового анализа. Структурным трансформациям, происходящим при изменении фазового состава, могут предшествовать процессы преобразования кристаллической структуры самого вольфрама. Интерпретация результатов требует привлечения дополнительных сведений об анализируемых веществах.

В статье рассмотрены вариации фазовых превращений при взаимодействии поверхности вольфрама с углеродом, проанализированы структурные характеристики вольфрама до и после воздействия метановой плазмы. Оговариваются особенности их измерения и расчета. Приводятся результаты расчета структурных параметров. Представленная методика является обоснованной с точки зрения физических основ современных методов исследования структурно-фазового состояния материалов.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в качестве обращенного к плазме материала дивертора термоядерного реактора предполагается использовать вольфрам [1]. Научным сообществом решается задача по предотвращению процессов, приводящих к растрескиванию вольфрама (формирование блистеров, флэкинг, эмиссия макроскопических частиц с его поверхности и т.п.), которое может привести к гашению плазмы и ускоренному разрушению вольфрамовых моноблоков бланкета (тайлов) дивертора ТЯР. В результате распыления углеродных материалов в термоядерных реакторах в приповерхностном слое вольфрамового дивертора могут образовываться карбиды. Процесс карбидизации вольфрама выделяется в отдельную область исследований.

В промышленности применяются следующие методы нанесения поверхностных покрытий из карбида вольфрама: газопламенное напыление; детонационное нанесение и плазменное напыление. Одним из преимуществ плазменного напыления является то, что поток плазмообразующего газа, не содержащего кислород, позволяет напылять материалы без их разложения, не допуская окисления поверхности обрабатываемого материала.

В Институте атомной энергии на базе лаборатории испытаний материалов в условиях термоядерного реактора проводится отработка методики получения карбидных покрытий на вольфрам методом плазменного напыления на плазменно-пучковой установке. Плазмообразующим газом является метан (СН₄).

Фазовый анализ и определение рентгеноструктурных характеристик проводится на базе лаборато-

рии испытаний конструкционных и топливных материалов ИАЭ РГП НЯЦ РК. Для получения данных для анализа (дифрактограмм) используется рентгеновский дифрактометр «Empyrean» фирмы Panalytical.

Дифракционные методы исследования структуры вещества основаны на изучении углового распределения интенсивности рассеяния рентгеновского излучения исследуемым веществом. Угловое положение отражений (максимумов интенсивности) или линий, определяется симметрией решетки, а их интенсивность – базисом. Вид дифракционной картины определяется, в первую очередь, структурой вещества, а потом уже его химическим составом. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний [2].

Дифракционными методами может быть определен фазовый состав материала (качественно и количественно), толщина анализируемого слоя, наличие и величина макронапряжений в материале, размер зерен (частиц), кристаллографические текстуры в материале, наличие дефектов упаковки в кубических структурах и пр.

1 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве подложки для нанесения покрытия использовались образцы, вырезанные из вольфрамовых прутков (марки СВИ-1) и электродов (марки ЭВЧ). Процедуры подготовки проводились последовательно для всех образцов и включали следующие этапы:

1) Из вольфрамового прутка или электрода Ø10 мм на электроэрозионном станке типа 4531 вырезались идентичные заготовки в форме цилиндров

толщиной около 2,1 мм. Резка производилась проводочно-вырезным методом (рабочая жидкость - дистиллированная вода).

2) Одна из торцевых сторон заготовки подвергалась механической шлифовке и полировке на полуавтоматической шлифовально-полировальной станции Forcipol IV с применением абразивной бумаги и алмазной суспензии.

3) Проведение рекристаллизационного отжига образцов. Отжиг образцов вольфрама для рекристаллизации осуществлялся на имитационном стенде с плазменно-пучковой установкой в режиме электронного пучка. Электронный пучок формировался по площади всей поверхности образца. Температура отжига для образцов марки СВИ-1 составила 1200 °С при длительности 30 и 60 минут. Для образцов марки ЭВЧ температура была выше и составляла 1350 °С при 60 минутной выдержке.

После проведения отжига производилось формирование методом плазменного напыления покрытий в виде карбидов на поверхности вольфрама в условиях плазменно-пучковой установки.

2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ, ОБРАБОТКИ И АНАЛИЗА ДИФРАКТОГРАММ

Режим работы детектора PIXcel1D – сканирующий линейный детектор (scanning line detector). Излучение: Cu K α ; время экспозиции 30,6 с, размер шага сканирования для дифрактограмм 0,026°2 θ , исследуемый угловой диапазон 5–153°2 θ .

Обработка дифрактограмм проводилась посредством программы для обработки и поиска HighScore.

Для идентификации фазового состава использовалась база данных Crystallography Open Database (далее – COD [3]) и PDF-2.

Идентификация изменений в структуре и фазовом составе поверхностного слоя вольфрама, произошедших в результате воздействия метановой плазмы, может быть определена по нескольким признакам. Во-первых, по изменению фазового состава материала поверхностного слоя (идентификация фазового состава, определение толщины покрытия). Во-вторых, по изменению структурных характеристик поверхностного слоя (изменение параметра решетки, полуширины и интегральной ширины линий).

3 МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА

В качестве подложки для нанесения покрытия использовались образцы на основе вольфрама. При нормальных условиях представляет собой твердый блестящий серебристо-серый переходный металл [4]. Вольфрам относится к тугоплавким металлам, наряду с танталом, ванадием, ниобием, хромом, молибденом. Все эти металлы имеют одинаковую кристаллическую решетку, все они монокристаллически (т.е. не обладают полиморфизмом) [5, стр. 444].

Основная устойчивая модификация вольфрама (α -W) имеет объемноцентрированную кубическую

решетку (пространственная группа Im $\bar{3}m$). Этот тип решетки сохраняется вплоть до температуры плавления. Параметр решетки вольфрама (3,1583 \div 3,1592) Å [6, стр. 18]. Физические свойства вольфрама зависят от формы, размеров и расположения кристаллов. Кристаллическая структура в свою очередь зависит от термической и механической обработки, а также от наличия примесей в металле.

Выделяют два основных типа карбида вольфрама: низший W₂C (полукарбид) и высший WC [7].

Для низшего карбида вольфрама W₂C в литературе в той или иной мере описаны или упомянуты четыре модификации (низкотемпературная β'' -W₂C, промежуточная β' -W₂C, высокотемпературная β -W₂C и ϵ -W₂C). Во всех модификациях низшего карбида W₂C атомы вольфрама W образуют металлическую ГПУ подрешетку, половина октаэдрических междоузлий которой занята атомами углерода. В зависимости от того, как распределены атомы углерода, низший карбид W₂C может быть неупорядоченным при высокой температуре или упорядоченным при низкой температуре, что и обуславливает возможность образования нескольких структурных модификаций. Экспериментально и теоретически реализуется следующая последовательность фазовых превращений: гексагональная (пр. гр. P63/mmc) неупорядоченная фаза β -W₂C \rightarrow тригональная (пр. гр. P31m) упорядоченная фаза ϵ -W₂C. Возможно, что при температуре ниже 1370 К происходит переход от тригональной фазы ϵ -W₂C к орторомбической фазе β' -W₂C, что не противоречит теоретически возможной последовательности фазовых превращений. По данным авторов [7, стр. 19] в рентгеновском дифракционном эксперименте модификации низшего карбида вольфрама W₂C практически неразличимы, поскольку они имеют одинаковую гексагональную металлическую подрешетку, а рассеивающая способность атома W во много раз больше, чем атома C. В реальном рентгеновском дифракционном исследовании эти отражения находятся на уровне фона и заметно меньше экспериментальной ошибки определения интенсивности.

Высший карбид WC с гексагональной структурой обозначается как δ -WC (α -WC или просто WC [7]). Кристаллическая решетка не является плотноупакованной, все октаэдрические пустоты заняты атомами углерода. Добавочное количество углерода при внедрении заставляет сжиматься атомы базисной решетки, тем самым стягивая их. Окончательное расположение базисных плоскостей вольфрама друг над другом увеличивает кристаллическую решетку в одном направлении, и уменьшает в другом.

Кроме того, в области составов между низшим W₂C и высшим WC карбидами вольфрама существует кубическая фаза γ -WC_{1-x} (она же β -WC или α -WC_{1-x}, или просто WC_{1-x} [7]). По современным представлениям эта фаза является структурной модификацией высшего карбида вольфрама.

4 МЕТОДИКА ИДЕНТИФИКАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ В СТРУКТУРЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

4.1 Оценка толщины анализируемого слоя при симметричной съемке

Рентгеновские методы ограничены толщиной анализируемого слоя. Глубина проникновения рентгеновских лучей в материал зависит от коэффициента ослабления рентгеновских лучей, плотности материала и величины угла рассеяния рентгеновского излучения исследуемым веществом. Оценка толщины слоя образцов вольфрама с покрытием, участвующего в формировании дифракционной картины, была произведена по формуле [8]:

$$h = \frac{1,5 \cdot \sin(\theta)}{\mu}, \quad (1)$$

где θ – угол дифракции, μ – линейный коэффициент ослабления, который определяется произведением массового коэффициента ослабления μ_m рентгеновских лучей на плотность материала ρ . Массовые коэффициенты ослабления вольфрама и углерода находились по Справочнику [9].

4.2 Определение параметра решетки вольфрама

Одной из важнейших характеристик вещества является его период кристаллической решетки. По периодам решетки вещества можно судить о наличии остаточных напряжений, определять коэффициенты термического расширения и решать многие другие материаловедческие задачи.

Для достижения максимальной точности в определении периодов решетки рекомендуется [10, стр. 251]: использовать дифракционные линии, лежащие в прецизионной области углов Вульфа–Брэгга ($\theta > 60^\circ$); применять точную экспериментальную технику для уменьшения погрешностей измерений; использовать методы графической или аналитической экстраполяции. Проанализировав ряд экстраполяционных функций, рекомендованных авторами [10], для экстраполяции данных по вольфраму была выбрана функция $\varphi(\theta) = \text{ctg}^2\theta$. Основным критерием выбора являлось приближенность экстраполированных данных к прямой.

Для всех типов кубических ячеек параметр решетки a можно считать по формуле:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}, \quad (2)$$

Если не учитывать ошибку определения длины волны λ , то при переходе к оценке погрешности измерения параметра кубической элементарной ячейки по отражениям $h00$ используют:

$$|\Delta a/a| = -\text{ctg}(\theta) \cdot \Delta\theta \quad (3)$$

Так как дифрактометр измеряет положение линий на дифрактограмме в углах 2θ , то формулу для вычисления погрешности определения (Δa) удобно выразить через величины 2θ :

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \right| = \frac{1}{2} \text{ctg}(\theta) \cdot \Delta(2\theta). \quad (4)$$

4.3 Определение толщины покрытия

Существует несколько методов определения толщины покрытия [8, стр. 27]. Для оценки выбран метод, в основе которого лежит сравнение интенсивностей двух линий от подложки, различающихся порядком отражения (например, h_{K1L} и $2h_{2K2L}$). Такой метод дает возможность устранить влияние текстуры. Толщина карбидного покрытия определялась по формуле (5).

$$D = I_{h_{K1L}}/I_{2h_{2K2L}} = C \cdot \exp(-\mu_n t / \sin\theta_{h_{K1L}}), \quad (5)$$

где $C = I_{0h_{K1L}}/I_{02h_{2K2L}}$ – соотношение интенсивностей линий от подложки без покрытия двух порядков отражения, μ_n – линейный коэффициент ослабления рентгеновских лучей. Из формулы (5) выводится значение t – толщины покрытия (в мкм).

5 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

5.1 Предварительный общий анализ образцов

Расчет показывает, что образование карбидов на поверхности вольфрама не изменяет значительно толщину анализируемого слоя. Для чистого вольфрама его величина составляет от 1,6 мкм (на углах $2\theta \sim 40^\circ$) до 4,2 мкм (на углах $2\theta \sim 135^\circ$). При условии содержания в составе образца карбидов вольфрама в диапазоне составов $WC - W_2C$, дифрактограммы несут информацию о структурном состоянии материала толщиной от 1,5–1,4 мкм (при угле $2\theta \sim 30^\circ$) до 5,5–4,9 мкм (при угле $2\theta \sim 135^\circ$).

Предварительный общий анализ дифрактограмм выявил признаки текстурированности как вольфрама подложки, так и карбидов вольфрама. Эти признаки выражались в значительной вариации относительных интенсивностей пиков в пределах каждой из идентифицированных фаз для разных образцов, и в значительном несоответствии относительных интенсивностей фаз штрих-диаграммам карточек дифрактометрических данных.

В случае послойного распределения фаз в пределах указанных толщин, регистрируемый фазовый состав может изменяться с изменением толщины рентгенографируемого слоя. Относительные интенсивности пиков фаз, расположенных на большей глубине от поверхности, будут возрастать в средне- и высокоугловой области дифрактограмм. В условиях неоднородности распределения фазового состава по толщине и наличия текстуры фаз результаты количественного фазового анализа методом соотношения интенсивности (RIR) будут не достоверными.

5.2 Результаты исследований фазового состава образцов вольфрама марки СВИ

В серии образцов вольфрама марки СВИ-1 две дифрактограммы имеют с максимальные интенсивности карбидных пиков (рисунок 1-а), а пики вольфрама на этих дифрактограммах имеют низкую интен-

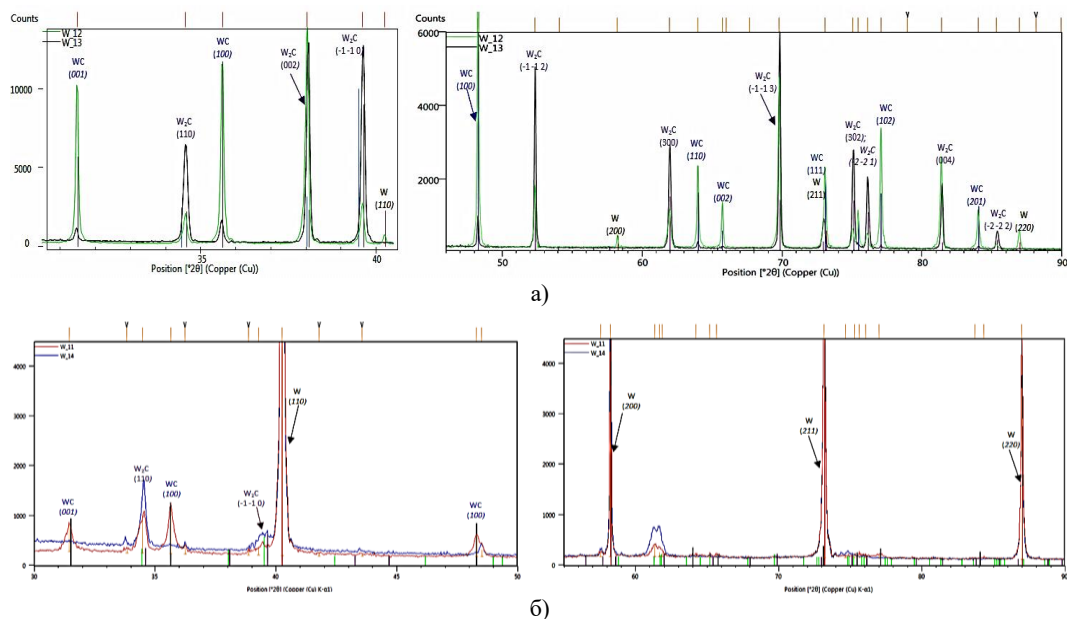


Рисунок 1. Результаты фазового анализа дифрактограмм образцов: а) W-12, W-13; б) W-11, W-14

сивность, то есть гасятся. Определено, что на одной дифрактограмме основной фазовый состав является низший карбид вольфрама W_2C , пики карбида WC имеют низкую интенсивность. На второй дифрактограмме напротив, основная фаза – карбид вольфрама. Определить симметрию фазы полукарбида вольфрама W_2C затруднительно. В качестве наиболее вероятной рассматривались гексагональная и орторомбическая фазы. Пики этих фаз располагаются примерно в одном угловом диапазоне.

Принятые карточки оказались применимы для анализа следующей пары дифрактограмм этой серии (рисунок 1-б). На этих дифрактограммах основной фазовый состав является вольфрам. Пики карбидов имеют низкую интенсивность, то есть малое содержание. Наблюдается также конкурирующее положение карбидной (WC) и полукарбидной (W_2C) фаз.

Дифрактограмм образцов W-8 и W-9 похожи между собой, пиков дополнительных карбидных фаз на этих дифрактограммах не выявлено (рисунок 2). Наблюдается перераспределение интенсивностей на дифрактограммах, это продемонстрировано на вставках рисунка.

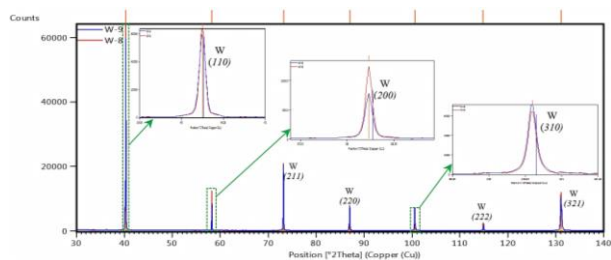


Рисунок 2. Результат фазового анализа образцов W-8 и W-9 вольфрама марки СВН-1 (на вставках: угловые диапазоны 39,5–41,5°; 57,4–59,2° и 99,5–101,5°)

5.3 Результаты исследований фазового состава образцов вольфрама марки ЭВЧ

Четыре образца исследовались после воздействия «метановой» плазмы (ВЧ-1, ВЧ-2, ВЧ-3 и ВЧ-4).

Дифрактограммы получены при одинаковых условиях дифракционного эксперимента и их отличия свидетельствуют о различиях в фазовом составе и структуре материала поверхностей. Дифрактограммы образцов ВЧ-3 и ВЧ-4 в целом похожи. Результат фазового анализа продемонстрирован на рисунке 3. Линии вольфрама дифрактограмм проиндексированы. Наблюдается перераспределение интенсивностей отдельных линий на дифрактограммах, что продемонстрировано на вставках к рисунку 3.

Фазовый анализ образцов ВЧ-1, ВЧ-2 выявил в основном составе, наряду с металлическим вольфрамом, кристаллические модификации карбидов вольфрама. Иллюстрация результатов фазового анализа представлена на рисунке 4.

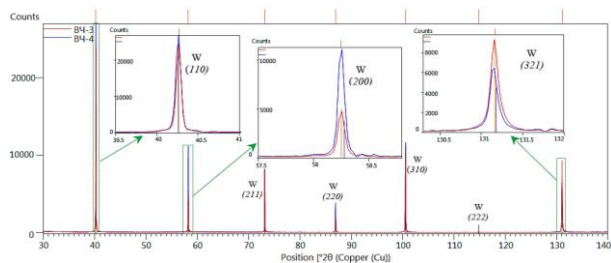


Рисунок 3. Наложение результатов фазового анализа образцов ВЧ-3 и ВЧ-4 (на вставках: угловые диапазоны 39,5–41,5°; 57,4–59,2° и 130,3–132,2°)

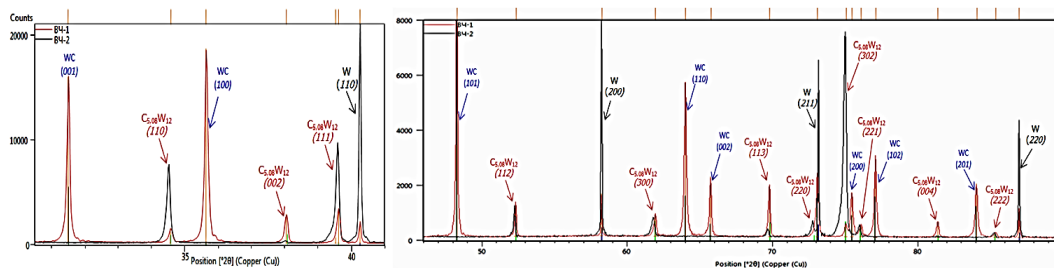


Рисунок 4. Результат фазового анализа дифрактограмм образцов ВЧ-1 и ВЧ-2

Характеристики фаз $C_{5,08}W_{12}$ и фазы низшего карбида W_2C сходны (параметры элементарной ячейки, пространственная группа, расчетная плотность и др.), однако по угловым положениям наиболее подходящей является выбранная первая карточка (фаза $C_{5,08}W_{12}$).

На дифрактограмме ВЧ-2 пики вольфрама намного более высокие и немного более узкие, чем на дифрактограмме ВЧ-1. Это говорит о лучшей кристалличности фазы, большем совершенстве кристаллической решетки. Пики фазы WC наблюдаются лишь на дифрактограмме ВЧ-1, в фазовом составе образца ВЧ-2 эта фаза отсутствует.

5.4 Идентификация наличия изменений в структуре поверхностного слоя вольфрама

Анализ фазового состава образцов выявил, что воздействие метановой плазмы на образцы вольфрама не всегда приводит к образованию карбидных покрытий. В серии образцов с вольфрамом марки СВИ-1 не обнаружено карбидов в поверхностном слое образцов W-8 и W-9, как и в поверхностном слое образцов ВЧ-3 и ВЧ-4 серии с вольфрамом марки ЭВЧ.

Определение толщины покрытия карбидов вольфрама. Оценка толщины карбидного покрытия проведена с использованием линий 110 и 220 по дифрактограммам образцов W-11, W-12, W-14, ВЧ-1 и ВЧ-2. На дифрактограмме W-13 отсутствует пик вольфрама 110, потому сделать оценку толщины карбидного покрытия предложенным методом не представляется возможным. В таблице 1 приведены результаты оценки толщины карбидного покрытия. Значения толщины покрытия монокарбида и полукарбида вольфрама отличаются для всех образцов на 12 %.

Таблица 1. Значения толщины покрытия из карбидов вольфрама на подложке из вольфрама марок СВИ-1 и ЭВЧ

| Марка вольфрама подложки | Дифрактограмма | Толщина покрытия, мкм | |
|--------------------------|----------------|-----------------------|------------------|
| | | WC | W ₂ C |
| СВИ-1 | W-11 | 0,29 | 0,25 |
| | W-12 | 3,08 | 2,75 |
| | W-14 | 0,40 | 0,36 |
| | ВЧ-1 | 1,73 | 1,54 |
| ЭВЧ | ВЧ-2 | 0,44 | 0,39 |

Определение параметра решетки и сравнение ширины линий вольфрама. Значения параметров решетки были определены с применением функции $\varphi = \text{ctg}^2\theta$.

Пик вольфрама с индексами Миллера 222 имеет относительную интенсивность менее 4 % на всех дифрактограммах, потому при расчете параметров решетки он не использовался.

Для изучения исходного состояния образцов вольфрама марки ЭВЧ получена дифрактограмма от одного образца до рекристаллизационного отжига. Ещё 8 образцов исследовались после рекристаллизационного отжига. Изучение исходного состояния вольфрама марки СВИ-1 происходило по дифрактограмме одного образца до рекристаллизационного отжига.

Среднее значение параметра решетки вольфрама до рекристаллизационного отжига составило для образца марки СВИ-1 3,16711 Å ($\Delta a = 0,00011$ Å), для образца марки ЭВЧ 3,1664 Å ($\Delta a = 0,00011$ Å).

Среднее значение параметра решетки вольфрама для образцов марки ЭВЧ после рекристаллизационного отжига для доверительной вероятности 95% составило $3,16528 \pm 0,00015$ Å. По результатам оценки параметр решетки после рекристаллизационного отжига образцов вольфрама уменьшается на 0,04 %.

Произведен расчет значений параметров решетки для образцов W-8 и W-9 марки СВИ-1 и образцов НС-3 и НС-4 марки ЭВЧ. Результаты расчета приведены таблице 2.

Как можно видеть из таблицы, параметр решетки вольфрама в образцах марки ЭВЧ значительно уменьшается в процессе рекристаллизационного отжига (на 0,04 %). Значения параметров решетки для

Таблица 2. Результаты расчета параметров решетки

| Марка вольфрама | Образец | Результат экстраполяции функцией $\varphi = \text{ctg}^2\theta$ к $90^\circ\theta$ | |
|-----------------|--------------|--|----------------|
| | | a, Å | Δa , Å |
| ЭВЧ | до отжига | 3,1664 | 0,0004 |
| | после отжига | 3,16528 | 0,00009 |
| | ВЧ-3 | 3,16546 | 0,00007 |
| | ВЧ-4 | 3,16549 | 0,00006 |
| СВИ-1 | до отжига | 3,16711 | 0,00011 |
| | W-8 | 3,16601 | 0,00006 |
| | W-9 | 3,16606 | 0,00007 |

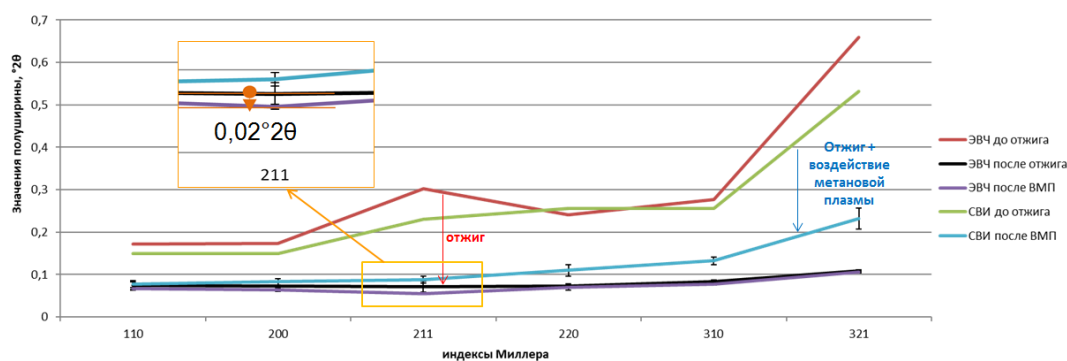


Рисунок 5. Диаграммы значений полуширин линий вольфрама в исходном состоянии и после разных этапов воздействия

образцов вольфрама марки ЭВЧ после воздействия метановой плазмы совпадают в пределах погрешности экстраполяции и оказались выше среднего значения параметра решетки отожженных образцов (примерно на 0,006–0,007 %).

Для образцов марки СВИ-1 значения параметров решетки вольфрама после воздействия метановой плазмы также очень близки. Различаются они в пределах погрешности. Различия параметра решетки от исходного образца составляет 0,03 %.

Можно предположить, что наиболее значительные трансформации параметра решетки происходят в процессе рекристаллизационного отжига. Наблюдается увеличение параметра решетки вольфрама после воздействия метановой плазмы по сравнению с образцами после рекристаллизационного отжига, но это изменение на порядок ниже, чем влияние термического воздействия.

Произведено сравнение интегральных ширин и полуширин линий для дифрактограмм вольфрама марок СВИ-1 и ЭВЧ. Результаты представлены на рисунке 5. В целом между изменениями полуширины и интегральной ширины линий наблюдается схожесть, линии диаграмм рисунка 5 отличаются лишь абсолютными величинами, но ведут себя одинаково.

Ширина линий значительно уменьшается после проведения рекристаллизационного отжига, что наиболее заметно для образцов марки ЭВЧ. Последующее воздействие плазмы на образцы не привело к измеряемому изменению ширины линий. Для образцов марки СВИ-1 уменьшение ширин линий после отжига и последующих воздействий плазмы также оказалось значительным, но чуть меньшим, чем для вольфрама марки ЭВЧ. На дифрактограмме исходного состояния вольфрама марки СВИ-1 уровень ширин ниже, чем вольфрама ЭВЧ. Высокая остаточная ширина линий вольфрама марки СВИ-1 после отжига вероятнее всего свойственна легированному вольфраму и является следствием растворения атомов легирующих добавок (оксида иттрия) в кристаллической решетке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Изменения структуры после воздействий углеродосодержащей плазмы удается идентифицировать рентгеноструктурными методами по результатам идентификации линий карбидов вольфрама и по изменению параметров решетки и полуширины (интегральной ширины) линий вольфрама.

2. Формирование карбидов вольфрама идентифицировано в поверхностном слое образцов W-11, W-12, W-13, W-14 вольфрама марки СВИ-1. Основной фазовый состав образцов W-12 и W-13 является кристаллическая модификация фазы W_2C . Конкретизировать, какой симметрии принадлежит фаза карбида дифольфрама, не удалось. В качестве наиболее вероятных вариантов рассматривались гексагональная и орторомбическая кристаллические системы. На дифрактограмме образца W-12 присутствуют пики кристаллического монокарбида вольфрама достаточно высокой интенсивности. Интенсивности фазы WC на дифрактограмме образца W-13 значительно (в 10 раз) ниже. На дифрактограммах образцов W-11 и W-14 пики, принадлежащие кристаллическим фазам карбидов WC и W_2C имеют очень невысокую интенсивность.

3. Толщина карбидного слоя на поверхности образцов вольфрама марки СВИ-1 изменяется от 0,2 мкм (W-11) до 3,1 мкм (W-12).

4. В образцах ВЧ-1 и ВЧ-2 вольфрама марки ЭВЧ также были обнаружены карбиды. В образце ВЧ-1 основной фазовый состав карбидного слоя являются модификации карбидов вольфрама, идентифицированные как WC и $C_{5,08}W_{12}$. В карбидном слое образца ВЧ-2 на фоне дифракционной картины вольфрама присутствуют линии только фазы полукарбида вольфрама, идентифицированной как W_2C .

5. Толщины карбидного слоя на поверхности образцов вольфрама марки ЭВЧ составляют 0,4 мкм (ВЧ-2) и 1,7 мкм (ВЧ-1).

6. В образцах W-8, W-9 вольфрама марки СВИ-1 и образцах ВЧ-3, ВЧ-4 вольфрама марки ЭВЧ карбиды не обнаружены. Различия в состоянии вольфрама

после воздействия метановой плазмы выражено в изменении параметров решетки и ширины линий по сравнению с исходным состоянием.

7. Исследование образцов после рекристаллизационного отжига, и после воздействия плазмы позволяет сделать вывод о том, что различия в структуре возникают на этапе рекристаллизационного отжига. Воздействие плазмы на структуру отожженного материала, при котором, не было сформировано карбидных соединений, не вызывало дополнительных структурных изменений состояния кристаллической решетки вольфрама, определяемых методами рентгеноструктурного анализа.

8. Параметр решетки вольфрама в образцах марки ЭВЧ значительно уменьшается в процессе рекристаллизационного отжига (на 0,04 %). После воздей-

ствия метановой плазмы параметр решетки относительно отожженного состояния возрастает примерно на 0,006–0,007 % . Для образцов марки СВИ-1 параметр решетки вольфрама после отжига и воздействий плазмы также уменьшается на величину порядка 0,03 % от исходного состояния.

9. Полуширина линий значительно уменьшаются после проведения рекристаллизационного отжига, это заметно по дифрактограммам образцов марки ЭВЧ. Метановая плазма не оказывает значительного влияния на исследуемые параметры. Для высокочистого вольфрама уменьшение ширины более существенно, чем для вольфрама марки СВИ-1.

Методика идентификации изменений в структуре и фазовом составе поверхностного слоя вольфрама показала свою состоятельность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ссылка: <https://www.iter.org/mach/divertor>.
2. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
3. Gražulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A. F. T.; Quirós, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P. & Le Bail, A.; Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures, J. Appl. Cryst., 2009, 42, 726–729] и база данных PDF-2 ICDD Release 2004.
4. Редкол.: Кнузняк И.Л. (гл. ред.). Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.
5. Гуляев А.П. Металловедение. Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1986. 544 с.
6. Вольфрам. Зеликман А.Н., Никитина Л.С. М.: Металлургия, 1978. 272 с.
7. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2013. – 272 с.
8. Иванов А.Н. Дифракционные методы исследования материалов: конспект лекций по спецкурсу Физика металлов. / А.Н. Иванов – М.: МИСиС. – 2008. – 99 с.
9. М.А. Блохин, И.Г. Швейцер. Рентгеноспектральный справочник. М.: Наука, 1982 г., 374 с.
10. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. /Под общей ред. Б.А. Калина. Т.3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов/ Н.В. Волков, В.И. Скрытный, В.П. Филиппов, В.Н. Яльцев. – М.: МИФИ, 2008. – 808 с.

МЕТАН ПЛАЗМАСЫНЫҢ ӘСЕРІ НӘТИЖЕСІНДЕ ПАЙДА БОЛҒАН ВОЛЬФРАМНЫҢ БЕТКІ ҚАБАТЫННЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНДАҒЫ ӨЗГЕРІСТЕРДІ СӘЙКЕСТЕНДІРУ

^{1,2)} О.С. Букина, ¹⁾ И.М. Кукушкин

¹⁾ ҚР ҰАО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан
²⁾ «И.И. Ползунов атындағы Алтай мемлекеттік техникалық университеті» жоғары білім беретін Федералдық мемлекеттік бюджеттік білім беру мекемесі, Барнаул, Ресей

Жұмыстың өзектілігі ТЯР диверторының плазмаға айналдырылған материалы ретінде вольфрамды алғандығымен негізделді. Осыған орай Атом энергиясы институтында вольфрамдағы карбиттік жабындарды алу және зерттеу бойынша жұмыстар жүргізілуде. Плазма-шокты қондырғы шартында метан плазмасының әсері бойынша эксперименттерден кейін үлгілердің беткі қабаттарының фазалық құрамын бақылау жүргізілуде. Рентгенфазалық талдау құрылымдылық және отын материалдарын сынау зертханасында жүргізіледі.

Фазалық құрамын анықтау – рентгенфазалық талдаудың әдеттегі міндеттері. Фазалық құрамдағы өзгерістер кезінде болатын құрылымдылық трансформациялар вольфрамның өзінің кристалдық құрылымының қайта түрленуі үдірістері алдында болуы мүмкін. Нәтижелерге түсініктемелер беру талданатын заттар туралы қосымша мәліметтерді қатыстыруды талап етеді.

Мақалада вольфрам бетінің көміртегімен әсері кезіндегі фазалық қайта айналу вариациялары қарастырылған, вольфрамның метан плазмасымен әсеріне дейінгі және кейінгі құрылымдылық сипаттары қайта талданды. Оларды өлшеу және есептеу ерекшеліктері сөз етілді. Құрылымдылық параметрлерінің есебінің нәтижесі келтірілді. Ұсынылған әдістеме материалдардың құрылымдылық-фазалық жағдайын зерттеудің замануи әдістердің физикалық негіздер көзқарасы бойынша негізделген болып саналады.

**IDENTIFICATION OF CHANGES IN A STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION
OF TUNGSTEN SURFACE LAYER RESULTED FROM METHANE PLASMA AFFECT**

^{1,2)} O.S. Bukina, ¹⁾ I.M. Kukushkin

¹⁾ *Branch "Institute of Atomic Energy" RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan*

²⁾ *Federal State Budget Educational Institution of Higher Education
"Polzunov Altai State Technical University", Barnaul, Russia*

Applicability of the work is caused by the fact that tungsten was selected as plasma faced material of FR diverter. In this regard, Institute of Atomic Energy implements the work to obtain and study carbide coatings on tungsten. Following methane plasma affect tests under plasma-beam installation conditions, phase composition of samples surface layer is monitored. The X-ray phase analysis is carried out in the Laboratory for Structural and Fuel Materials Testing.

Phase state definition is a typical task for X-ray phase analysis. The transformation processes of the tungsten crystal structure may precede the structural transformations occurring when the phase composition changes. Interpretation of the results requires additional information about the analyzed substances.

The paper considers variations of phase transformations when interaction between tungsten surface and carbon, structural properties of tungsten were analyzed before and after methane plasma affect. In addition, it refers to peculiarities of their change and calculation. There are calculation results of structural parameters. Presented method is reasonable in terms of the physical basis of modern methods of structural and phase state studying of materials.