

УДК 538.9

## СЕЛЕКТИВНОЕ РАСПЫЛЕНИЕ СТАЛИ ЕВРОФЕР ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2022 г. А. В. Голубева<sup>а, \*</sup>, Б. И. Хрипунов<sup>а</sup>, В. Х. Алимов<sup>б</sup>,  
Н. П. Бобырь<sup>а</sup>, Д. А. Терентьев<sup>с</sup>, Е. В. Кукуева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,  
Москва, 123182 Россия

<sup>б</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, 119071 Россия

<sup>с</sup>Institute for Nuclear Materials Science, Belgian Nuclear Research Centre SCK CEN,  
B-2400, Mol, Belgium

\*e-mail: av\_golubeva@nrcki.ru

Поступила в редакцию 27.09.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 20.11.2021 г.

Исследовано селективное распыление низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали Еврофер при облучении дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ при температуре образцов 550 К в диапазоне доз облучения  $(3-70) \times 10^{24}$  1/м<sup>2</sup>, а также в температурном диапазоне 350–730 К при фиксированной дозе облучения  $3 \times 10^{25}$  1/м<sup>2</sup>. Получены данные о коэффициенте распыления и о формировании сложного рельефа на поверхности стали Еврофер при ионном облучении. Элементный состав приповерхностного слоя был исследован методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и резерфордовского обратного рассеяния. Обнаружено обогащение поверхностного слоя вольфрамом, тем большее, чем выше доза ионного облучения. При максимальной дозе облучения концентрация вольфрама на поверхности, усредненная по площади анализирующего пучка 1.7 мм<sup>2</sup>, выросла примерно в 13 раз и достигла значения около 6 ат. % (около 14 мас. %).

**Ключевые слова:** низкоактивируемая ферритно-мартенситная сталь, Еврофер, селективное распыление, рельеф поверхности, вольфрам, обогащение.

**DOI:** 10.31857/S1028096022070068

### ВВЕДЕНИЕ

В качестве конструкционных материалов промышленных термоядерных установок рассматривают аустенитные стали, композиты на основе карбида кремния, сплавы ванадия и ферритно-мартенситные стали с быстрым спадом наведенной активности при облучении термоядерными нейтронами (низкоактивируемые). Недостатком аустенитных сталей является их активация при облучении нейтронами в термоядерных установках. Сплавы ванадия захватывают больше водорода в сравнении со всеми другими перечисленными материалами. При их использовании в термоядерных установках в них будут накапливаться высокие концентрации радиоактивного трития, что является существенным недостатком этих материалов. Поэтому из перечисленных материалов низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали в настоящий момент являются фаворитами, несмотря на то, что это магнитные материалы и их размещение в магнитном поле

токамака может быть сопряжено с некоторыми проблемами. Однако эти материалы пригодны для использования в термоядерных установках с непрерывным режимом работы.

Внутреннюю поверхность стальной стенки термоядерных реакторов, обращенную к плазме, защищают от воздействия плазмы путем облицовки более устойчивыми материалами – в первую очередь бериллием и вольфрамом. Однако в ряде работ предложено использовать низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали без защитной облицовки в областях, на которые приходится относительно низкие потоки плазмы и энергии [1, 2]. Кроме того, плазменному облучению в реакторе будут подвергаться и удаленные от плазмы конструктивные элементы из низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали в результате вторичных разрядов или срывов плазмы, а также в случае повреждения защитных покрытий.

Низкоактивируемые ферритно-мартенситные стали разработаны для применения в условиях

нейтронного облучения, т.е. в ядерных и термо-ядерных установках. Базовый элемент этих материалов – железо. Также эти стали содержат 8–12 мас. % Cr, 1–2 мас. % W и ряд добавок, содержание которых составляет доли мас. %. Пороговые энергии распыления и коэффициенты распыления компонентов стали различны при облучении плазмой [3]. Железо и хром в процессе облучения будут распыляться значительно быстрее, чем вольфрам, поэтому поверхностный слой низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали будет обогащаться вольфрамом. Этот феномен называется селективным распылением. Селективное распыление будет приводить к изменению физико-механических свойств поверхностного слоя, а также к изменению параметров накопления и проникновения изотопов водорода, попадающих на поверхность.

Вопрос селективного распыления низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей в настоящее время очень актуален. Исследования в этой области были начаты с селективного распыления бинарных систем W–Fe [4, 5]. Было обнаружено, что при облучении низкоэнергетическими ионами коэффициенты распыления таких систем уменьшаются с ростом дозы облучения, по мере обогащения поверхностного слоя вольфрамом. Затем было изучено селективное распыление низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей Еврофер [6, 7], F82H [6, 8], CLAM [9], Русфер [10]. Если энергия облучающих ионов больше пороговой энергии распыления железа и меньше пороговой энергии распыления вольфрама, можно наблюдать обогащение поверхностного слоя вольфрамом. В ряде случаев, как, например, в [8], на распыляемой поверхности образуется сложный рельеф. Образование рельефа происходит в некотором диапазоне плотности потока, доз ионного облучения и температуры образцов. Существует несколько публикаций, в которых рассмотрено селективное распыление стали Еврофер. В табл. 1 представлены основные параметры и результаты проведенных ранее экспериментов по распылению стали Еврофер.

В [2] исследован коэффициент распыления стали Еврофер при облучении дейтериевой плазмой. Энергия дейтронов составляла 90, 140, 190 эВ. Коэффициент распыления стали Еврофер при температуре 180°C в десять раз ниже, чем коэффициент распыления чистого железа. Однако при температуре 500°C разница нивелируется.

В работе [6] образцы стали Еврофер облучали дейтериевой плазмой, преимущественно состоявшей из ионов  $D_3^+$ . Энергия ионов составляла 100 эВ (33.3 эВ/ион), доза облучения в пересчете на атомы дейтерия –  $10^{23}$ – $10^{25}$  м<sup>-2</sup>. Облучение проведено в диапазоне температур 350–780 К. При этой энергии ионов модификация поверхно-

сти при максимальной дозе облучения ограничена образованием незначительного количества сегрегаций преимущественно на границах зерен. Данных, подтверждающих обогащение поверхности стали Еврофер вольфрамом, в работе не приведено.

В работе [11] образцы стали Еврофер облучали низкоэнергетической дейтериевой плазмой с энергией ~40 эВ. В пересчете на атомы дейтерия поток составлял  $(2-6) \times 10^{23}$  м<sup>-2</sup> · с<sup>-1</sup>, температура образцов при облучении – от 500 до 950 К, доза облучения – до  $10^{27}$  1/м<sup>2</sup>. До температуры 620 К модификация поверхности была незначительной. При температурах ниже 770 К рельеф поверхности составляли остроконечные выступы. При температурах 790 К и выше на поверхности развивался “кораллообразный” рельеф, представляющий собой сетку углублений между выступающими областями материала образца. Энергодисперсионный анализ (ЭДС) показал обогащение вершин рельефа вольфрамом.

Влияние температуры на обогащение вольфрамом поверхности стали Еврофер при распылении было исследовано в [7]. В этой работе образцы облучали дейтронами с энергией 250 эВ при температурах 300–800 К до максимальной дозы  $10^{23}$  м<sup>-2</sup>. Обогащение поверхности вольфрамом при температуре 520 К было вдвое меньше, чем при комнатной температуре, а при температуре 800 К – не было зарегистрировано. Однако при потоке в четыре раза выше в [12] обогащение поверхности вольфрамом наблюдали и при 1050 К.

В [13] образцы стали Еврофер облучали при комнатной температуре ионами с энергией 200 эВ до дозы  $10^{24}$  м<sup>-2</sup> в пересчете на атомы дейтерия. В этих условиях распыление зерен сплава происходило неравномерно. В ходе трех последовательных этапов облучения наблюдали снижение коэффициента распыления на 71%. Около 30% поверхности оставалось гладкими и было распылено заметно меньше, чем остальные 70% поверхности. Участки поверхности, подвергшиеся большему распылению, были сплошь покрыты остроконечными выростами высотой в несколько десятков нм. По данным резерфордского обратного рассеяния концентрация W на поверхности после облучения достигла 9 ат. %, по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии – около 20 ат. %, т.е. выросла в 60 раз.

В [14] образцы стали Еврофер облучали дозой  $10^{23}$  1/м<sup>2</sup> дейтронов с энергией 200 эВ при температурах 310 и 900 К. Было зарегистрировано обогащение поверхности вольфрамом при обеих температурах. Путем моделирования сравнивали обогащения вольфрамом и развития рельефа на снижение коэффициента распыления. Было установлено, что при прогреве модельных систем W–Fe при  $T = 910$  К в течение 10 часов также про-

Таблица 1. Условия экспериментов по исследованию распыления стали Еврофер и краткие результаты

Работа, год, автор	Облучение, установка	Энергия, эВ	Поток в пересчете на атомы дейтерия, $\text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Доза в пересчете на атомы дейтерия, $\text{м}^{-2}$	Температура, К	Основные результаты
[2], 2014, Roth	Плазма PISCES-A $D^+ : D_2^+ : D_3^+ = 30 : 38 : 32$	90, 40, 190	$(2-6) \times 10^{21}$ *	$3 \times 10^{23} - 6 \times 10^{25}$	353-773	При $T < 450$ К коэффициент распыления стали Еврофер в 10 раз ниже чем у Fe при максимальной дозе облучения. При 773 К различий нет
[6], 2016, Ashikawa	Плазма Pla-Q $D_3^+$	33.3	$10^{19} - 10^{20}$	$10^{23} - 10^{25}$	350-680	Модификация поверхности незначительна. Обогащение W отмечено, но не исследовано
[11], 2017, Balden	Плазма PSI $D^+$	40	$(2-6) \times 10^{23}$	$\leq 10^{27}$	410-950	Рельеф поверхности – остроконечные пики при средних T, “кораллообразный” – при высоких T
[7], 2018, Koslowski	Ионы LEIS	250	$2 \times 10^{18}$	$10^{23}$	300-800	При 500 К обогащение W вдвое меньше, чем при комнатной температуре. При 800 К нет обогащения W
[12], 2018, Strom	Ионы SIESTA	200	$(7-9) \times 10^{18}$	$10^{21} - 10^{24}$	300, 750, 900, 1050	При дозе $\geq 10^{23} \text{ м}^{-2}$ и комнатной температуре происходит обогащение поверхности W. Рост содержания W в слое несколько нм до 18 раз. Рельеф не изменился
[14], 2018, Mayer	Ионы, SIESTA	200	Не известен	$10^{23}$	310, 900	Обогащение при обеих температурах. При 910 К сегрегация вносит вклад в обогащение вольфрамом
[13], 2020, Arredondo	Ионы, SIESTA	200	Не известен	$10^{24}$	293	Неравномерное травление зерен. Рост пиков на 70% поверхности. Обогащение W до 15 ат. % (в 60 раз). Моделирование роста пиков

\*Приведена плотность потока ионов плазмы.

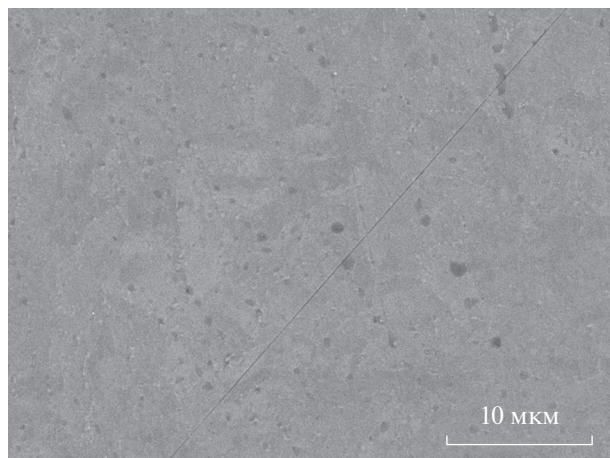


Рис. 1. Поверхность образца стали Еврофер после полировки и отжига в вакууме.

исходит обогащение поверхности вольфрамом вследствие сегрегации.

Таким образом, коэффициент распыления, степень обогащения поверхности вольфрамом, развивающийся рельеф существенно зависят от совокупности условий на поверхности при облучении: температуры поверхности, энергии ионов, дозы облучения, плотности потока. Параметры и краткие итоги ранее проводившихся экспериментов суммированы в табл. 1. Как видно из таблицы, распыление стали Еврофер в основном исследовано при энергиях бомбардирующих ионов или плазмы 30–40 и 200–250 эВ/ион.

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей селективного распыления стали Еврофер при высокопоточном облучении низкоэнергетической дейтериевой плазмой с энергией 100 эВ.

## МАТЕРИАЛЫ И ОБРАЗЦЫ

В работе исследованы образцы ферритно-мартенситной стали Еврофер со сниженной активацией Еврофер [15] (номер партии – 83699). В состав этого материала входят: железо (базовый элемент); 0.007 мас. % Ni; 0.15 мас. % С; 0.017 мас. % N; 0.19 мас. % V; 8.99 мас. % Cr; 0.44 мас. % Mn; 0.014 мас. % Ta; 1.1 мас. % W.

Образцы стали Еврофер размером 10 × 10 мм были вырезаны механически из листа толщиной 10 мм и механически отполированы с двух сторон до зеркального блеска при последовательном уменьшении размера абразивных частиц от 35 до 0.04 мкм. Толщина образцов после полировки составила 1 мм. После резки и полировки образцы были промыты в нескольких растворах в ультразвуковой ванне, после чего помещены в вакуум и прогреты при 773 К в течение 2 ч с целью релакса-

ции напряжений, образовавшихся при подготовке образцов. Эта процедура является стандартной при подготовке образцов низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали [16]. Согласно результатам микроскопии, на поверхности отполированных образцов отсутствовал заметный рельеф. Изображение поверхности подготовленного образца приведено на рис. 1.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В начале исследований каждый образец взвешивали. Затем образцы облучали дейтериевой плазмой. Пороговая энергия ионов дейтерия, достаточная для распыления материала, составляет ~50 эВ для железа [3], ~35 эВ для хрома [17] и ~230 эВ для вольфрама [3]. В настоящей работе, целью которой являлось исследование селективного распыления, проведено облучение ионами с энергией 100 эВ, которая достаточна для распыления основных компонентов стали Еврофер – железа и хрома – и не достаточна для распыления вольфрама. После облучения образцы вновь взвешивали, чтобы оценить коэффициент распыления по потере веса образца. Далее образцы были направлены на анализ поверхности и поперечного сечения приповерхностного слоя с помощью сканирующего и просвечивающего электронных микроскопов. Содержание ряда элементов (Fe, Cr, W) определяли в нескольких областях образца методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Затем состав поверхностного слоя некоторых образцов определяли методом резерфордовского обратного рассеяния.

### Облучение плазмой

Облучение образцов стали Еврофер низкотемпературной дейтериевой плазмой было осуществлено на установке “ЛЕНТА” (НИЦ “Курчатовский институт”). Эта установка представляет собой генератор стационарной плазмы, которая образуется в результате пучково-плазменного взаимодействия электронного пучка с газом в аксиальном магнитном поле (0.2 Тл). Основным компонентом плазмы на установке “ЛЕНТА” являются ионы  $D^+$ , содержание ионов  $D_2^+$  составляет менее 10%, содержание примеси  $O^+$  заведомо меньше 1%.

Плазму создавали в виде плазменного цилиндра в области электронного пучка диаметром ~2 см, а образцы размещали сбоку от него таким образом, чтобы поток плазмы поступал на поверхность образца поперек магнитного поля.

В конструкции мишенного узла предусмотрено водяное охлаждение подложки, к которой крепятся образцы, и возможность подачи на нее электрического потенциала. Энергия ионов, по-

падающих на поверхность образцов, определяется разностью между потенциалом смещения, поданным на образец, и потенциалом плазмы. Последний по результатам зондовых измерений при температуре электронов  $\sim 4$  эВ и плотности плазмы  $\sim 10^{13}$  см $^{-3}$  составлял менее +10 В. Отрицательный потенциал смещения в экспериментах был выбран таким образом, чтобы энергия ионов плазмы на поверхности составила 100 эВ. Таким образом, энергия ионов дейтерия была достаточной для распыления основного компонента стали – Fe, и вдвое ниже пороговой энергии распыления тяжелого компонента стали – W. Поток ионов дейтерия на поверхность составлял  $(3-7) \times 10^{21}$  1/м $^2 \cdot$  с. Облучение осуществляли дозами  $(3-70) \times 10^{24}$  1/м $^2$ .

Температуру образцов измеряли с помощью термопары, закрепленной в держателе и контактирующей с обратной стороной образца. Температура образца при облучении определяется балансом энергии, приходящей на образец из плазмы, и величиной теплового потока, отводимого системой охлаждения держателя. Поэтому, варьируя условия облучения, можно в некоторых пределах регулировать температуру образцов. Диапазон регулирования температуры образца в данных экспериментах составил 300–750 К.

### *Микроскопия*

Для исследования микроструктуры образцов использовали растровый электронно-ионный микроскоп Helios Nanolab 600i FEI ресурсного центра НИЦ “Курчатовский институт”. Этот микроскоп представляет собой комбинацию растрового электронного микроскопа и источника фокусированного ионного пучка, который может быть применен для послойного травления поверхности и для подготовки сечений образцов для последующего анализа. Разрешение при использовании пучка электронов с энергией 15 кэВ составляет 0.8 нм; при использовании пучка ионов с энергией 30 кэВ – 4.5 нм. Определение элементного состава поверхности осуществляли методом ЭДС. Метод заключается в регистрации рентгеновского излучения, которое испускают атомы, возбужденные путем облучения пучком электронов. Анализируя спектр, можно определить качественный и количественный состав материала.

### *Метод резерфордовского обратного рассеяния*

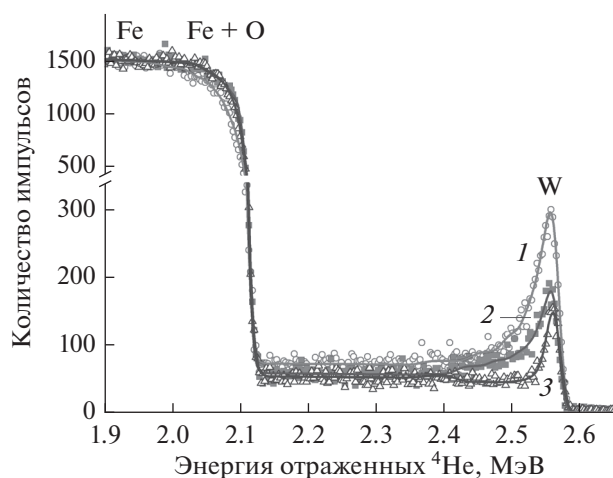
Концентрация W в приповерхностном слое стали Еврофер была определена методом резерфордовского обратного рассеяния [18]. Облучение ионами  $^4\text{He}$  с энергией 2.8 МэВ проведено на тандемном ускорителе NEC Pelletron accelerator (Национальный институт термоядерных техно-

логий, Япония). При облучении по нормали к образцу диаметр облучаемой области составлял примерно 1.5 мм. Отраженные частицы  $^4\text{He}$  регистрировали под углом рассеяния  $170^\circ$  твердотельным кремниевым детектором с телесным углом 2.26 мср [19]. Спектры отраженных атомов  $^4\text{He}$  (рис. 2) были преобразованы в профили распределения атомов W в стали по глубине при помощи программы SIMNRA [20]. В этой программе можно задавать послойный состав мишени. Варьируя толщину и состав слоев, добиваются оптимального совпадения модельного спектра отраженных атомов гелия с экспериментальным, таким образом получают информацию о распределении элементов по глубине образца. Разрешение по глубине составляло около 10 нм [2]. Чтобы выполнить моделирование экспериментально полученных спектров резерфордовского обратного рассеяния, в программу были введены слои, содержащие железо и вольфрам. Поскольку торможение атомов He в хrome, магнии и никеле (компонентах низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали) происходит практически также, как в железе [21], нет необходимости вводить эти элементы в слои мишени при моделировании. Тантал, содержащийся в стали Еврофер в количестве менее 0.2 мас. %, а также элементы с более низкими атомными номерами (C, N $_2$ , Si) практически не влияют на форму спектра резерфордовского обратного рассеяния. Однако, чтобы описать правый край экспериментально измеренного спектра с помощью модельной кривой, необходимо ввести в несколько поверхностных слоев элемент легче железа. В нашем случае в поверхностные слои при моделировании был введен кислород, концентрация была задана так, что уменьшалась с увеличением глубины. Нужно отметить, что концентрация W, полученная при совпадении экспериментальных и модельных спектров резерфордовского обратного рассеяния, была рассчитана в предположении, что поверхность образца гладкая и распределение вольфрама по ней равномерное. Поэтому полученная методом резерфордовского обратного рассеяния концентрация вольфрама на поверхности является усредненной величиной и не отражает максимально достигнутой.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Коэффициенты распыления*

Каждый образец был взвешен до и после плазменного облучения. Погрешность определения потери массы составляла 0.1 мг. На рис. 3 представлены зависимости потери массы образцов  $\Delta m$  от дозы облучения при фиксированной температуре 550 К и от температуры при фиксированной дозе облучения  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25}$  1/м $^2$ . Зависи-



**Рис. 2.** Спектры атомов гелия, отраженных от образцов стали Еврофер, облученных дозами  $7.3 \times 10^{25}$  (1);  $1.3 \times 10^{25}$  (2);  $2.8 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$  (3) дейтериевой плазмы с энергией 100 эВ при температуре 550 К. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями – модельные спектры.

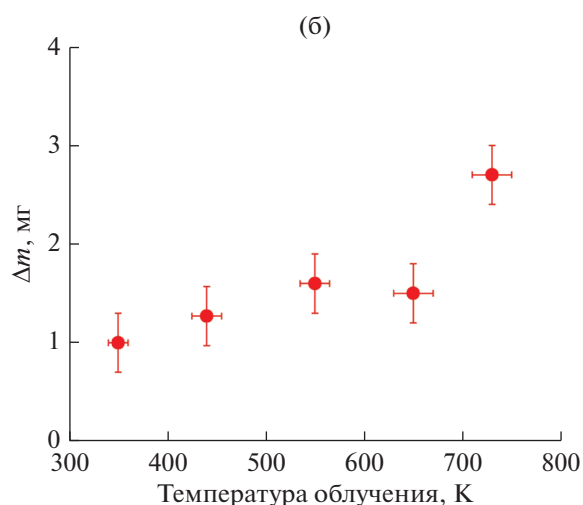
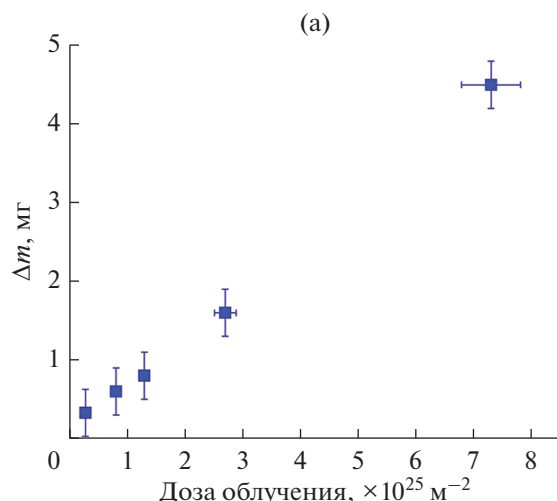
мость потери массы от дозы облучения линейна. С ростом температуры потеря массы при распылении возрастает, и при температуре образца 740 К потеря массы вдвое выше, чем при 350 К.

По измеренной потере массы коэффициент распыления  $R$  оценивали как отношение числа распыленных атомов  $N_r$  к числу ионов, облучивших поверхность  $N_i$ :

$$R = N_r / N_i. \quad (1)$$

$N_r$  вычисляли из  $\Delta m$ . Поскольку энергия ионов плазмы была недостаточна для распыления вольфрама, а из оставшихся компонентов стали Еврофер основными являются железо и близкий к нему по атомной массе хром, для оценки коэффициента распыления можно считать, что все распыленные атомы являлись атомами железа. Зависимости коэффициента распыления от дозы облучения при фиксированной температуре и от температуры при фиксированной дозе облучения представлены на рис. 4.

С ростом дозы облучения коэффициент распыления снижается в 2.5 раза. В [2] приводится дозовая зависимость коэффициента распыления железа из стали Еврофер, при облучении дейтериевой плазмой ( $D^+ : D_2^+ : D_3^+ = 30 : 38 : 32$ ) с энергией ионов 90, 140, 190 эВ. Авторы делали выводы в предположении, что за распыление ответственны исключительно ионы  $D^+$ . Температура во время облучения была точно не известна, однако находилась в интервале 350–470 К. При энергии ионов 140 эВ с ростом дозы облучения в интервале  $10^{24} - 10^{25} \text{ м}^{-2}$  коэффициент распыления сни-



**Рис. 3.** Потеря массы образца стали Еврофер  $\Delta m$  при облучении дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ в зависимости от дозы облучения дейтериевой плазмой при температуре образца 550 К (а); в зависимости от температуры при дозе облучения  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$  (б).

жался в 7 раз, с  $9.5 \times 10^{-2}$  до  $2 \times 10^{-2}$ . Условия облучения в настоящей работе не точно совпадают с рассмотренными в литературе, однако зависимость коэффициента распыления от дозы облучения (рис. 4а) качественно и по порядку величины соответствует полученной в [2] при близких условиях.

### Модификация поверхности

На рис. 5 представлен рельеф поверхности четырех образцов стали Еврофер, облученных различными дозами дейтериевой плазмы с энергией ионов 100 эВ при фиксированной температуре образцов 550 К. С ростом дозы облучения на поверхности развивается рельеф, состоящий из ко-



нусообразных структур. Перепад высот рельефа увеличивается с ростом дозы облучения и при максимальной дозе  $7 \times 10^{25} \text{ л/м}^2$  достигает 1650 нм. Следует учитывать, что высота этих структур в разы меньше толщины распыленного слоя, что иллюстрирует рис. 6. Таким образом, развитый рельеф образуется глубоко под уровнем первоначальной поверхности и растет по мере удаления от первоначального уровня вследствие распыления.

Характер образованного рельефа существенно зависит от температуры, при которой происходило облучение образца (рис. 7). Все эксперименты были проведены при практически одинаковой плотности потока ионов на мишень, за исключением облучения при 540 К, где плотность потока была почти вдвое выше. Характерные перепады рельефа поверхности как функция дозы облучения приведены на рис. 8. При температуре 350 К в результате плазменного облучения поверхность покрылась плотно стоящими конусами высотой 100–200 нм. С ростом температуры высота образований на поверхности увеличивается, а их форма становится более сложной. При температуре 725 К на поверхности присутствуют конусообразные структуры высотой более 2.5 мкм, между ними образуются более низкие структуры высотой порядка 0.5 мкм, по форме напоминающие шарик на ножке.

На поверхностях металлов и сплавов неоднократно наблюдали рост разнообразных микроскопических структур при ионном травлении: конусов, пирамидок, чередующихся канавок и гребней. В каждом конкретном случае причины, приводящие к формированию рельефа, свои и не всегда они очевидны и математически описаны. За развитие структур на распыляемой поверхности могут быть ответственны – по отдельности или вместе – неравномерное стравливание разных участков поверхности, из-за наличия областей с более низким коэффициентом распыления; ионно-стимулированные процессы диффузии в полях напряжений, возникших при ионном облучении.

Если формирование рельефа обусловлено неравномерным стравливанием участков поверхности из-за неодинаковых коэффициентов распыления, то образующийся рельеф, как правило, представляет собой конусы или усеченные конусы. При  $T \geq (0.3-0.4)T_{\text{пл}}$  вклад ионно-стимулированной диффузии атомов сплава становится существенным. Температура плавления  $T_{\text{пл}}$  стали Еврофер составляет  $\sim 1620$  К. Таким образом, можно предположить, что при температуре 730 К, при которой на поверхности образуются не только конусообразные структуры, но и структуры “шарик на ножке”, ионно-стимулированная диффузия давала заметный вклад в формирование рельефа.

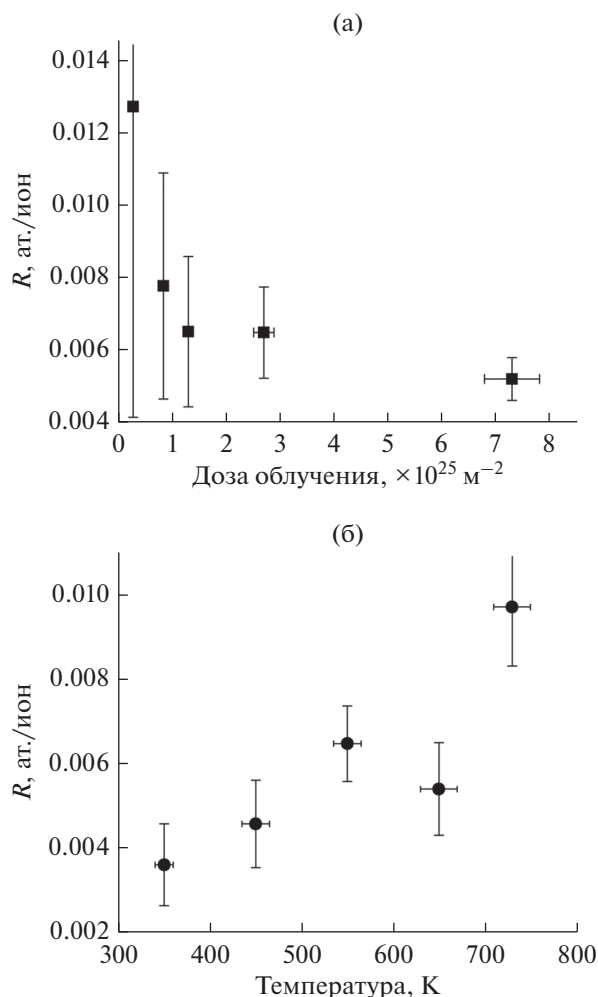
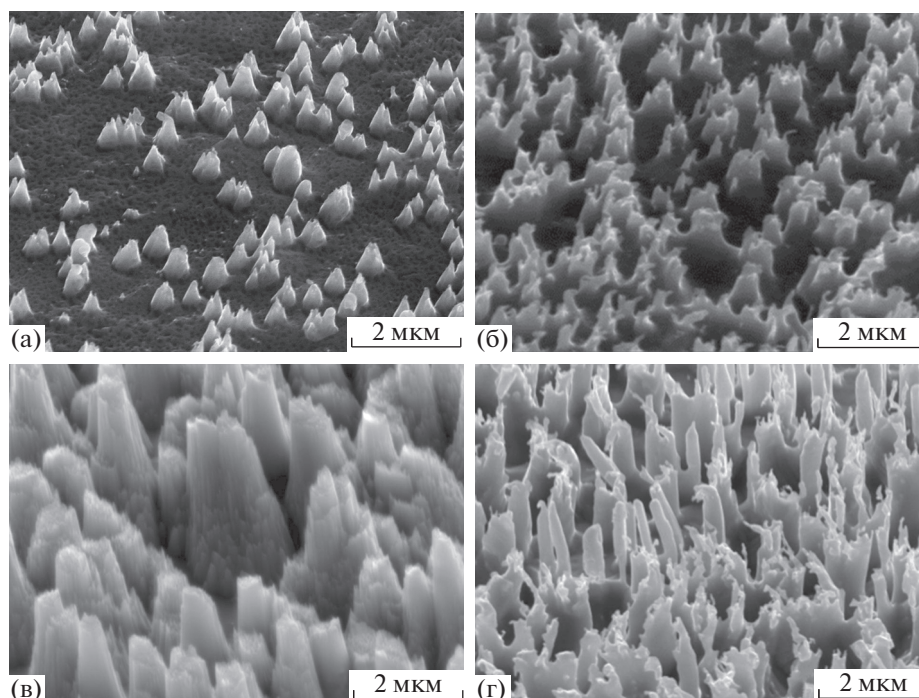


Рис. 4. Зависимость коэффициента распыления стали Еврофер  $R$  от дозы облучения дейтериевой плазмой при температуре образца 550 К (а) и от температуры при дозе облучения  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$  (б).

#### Обогащение поверхности вольфрамом

При облучении стали Еврофер ионами дейтерия с энергией 100 эВ должно происходить обогащение поверхности вольфрамом. Для того, чтобы установить факт обогащения поверхности вольфрамом, был использован метод ЭДС. Как было показано в [10], метод ЭДС малоинформативен при попытке установить степень обогащения поверхности низкоактивируемой ферритно-мартенситной стали вольфрамом, поскольку обогащение происходит непосредственно на поверхности, а толщина слоя, к которым относится результат ЭДС, составляет 2.5 мкм. Подготовка срезов поверхности образца для исследований на просвечивающем электронном микроскопе позволила повысить информативность метода.

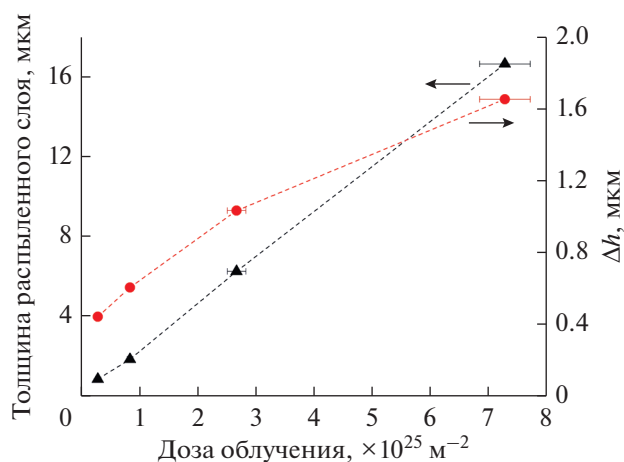
С помощью фокусированного ионного пучка из образца, облученного максимальной дозой, был вырезан узкий фрагмент материала (ламель



**Рис. 5.** Рельеф поверхности стали Еврофер после облучения дозами  $2.8 \times 10^{24}$  (а);  $8.1 \times 10^{24}$  (б);  $2.7 \times 10^{25}$  (в);  $7.3 \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$  (г) дейтериевой плазмы. Энергия ионов составляла 100 эВ, плотность потока –  $2.4 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , температура образцов во время облучения – 550 К.

толщиной  $\sim 70$  нм). На рис. 9 представлена поверхность вырезанной ламели образца стали Еврофер. Рамками показаны области 1–4, в которых элементный состав был проанализирован методом ЭДС. В табл. 2 приведены концентрации основных компонентов стали в этих областях. Напомним, что изначально сталь Еврофер содержит  $\sim 1$  мас. % W. Из табл. 2 видно, что степень

обогащения вольфрамом максимальна (в 70 раз больше первоначального содержания) на острие конуса, в объеме материала конуса концентрация вольфрама лишь вдвое выше, чем на острие пика, а в объеме материала под рельефной поверхностью концентрация вольфрама осталась неизменной. Измерения были проведены для нескольких участков вырезанной ламели. Максимальное обогащение вольфрамом во всех случаях зарегистрировано непосредственно на остриях структур на поверхности. Не исключено, что с ростом дозы облучения будет достигнуто состояние, когда на поверхности будет присутствовать исключительно вольфрам.

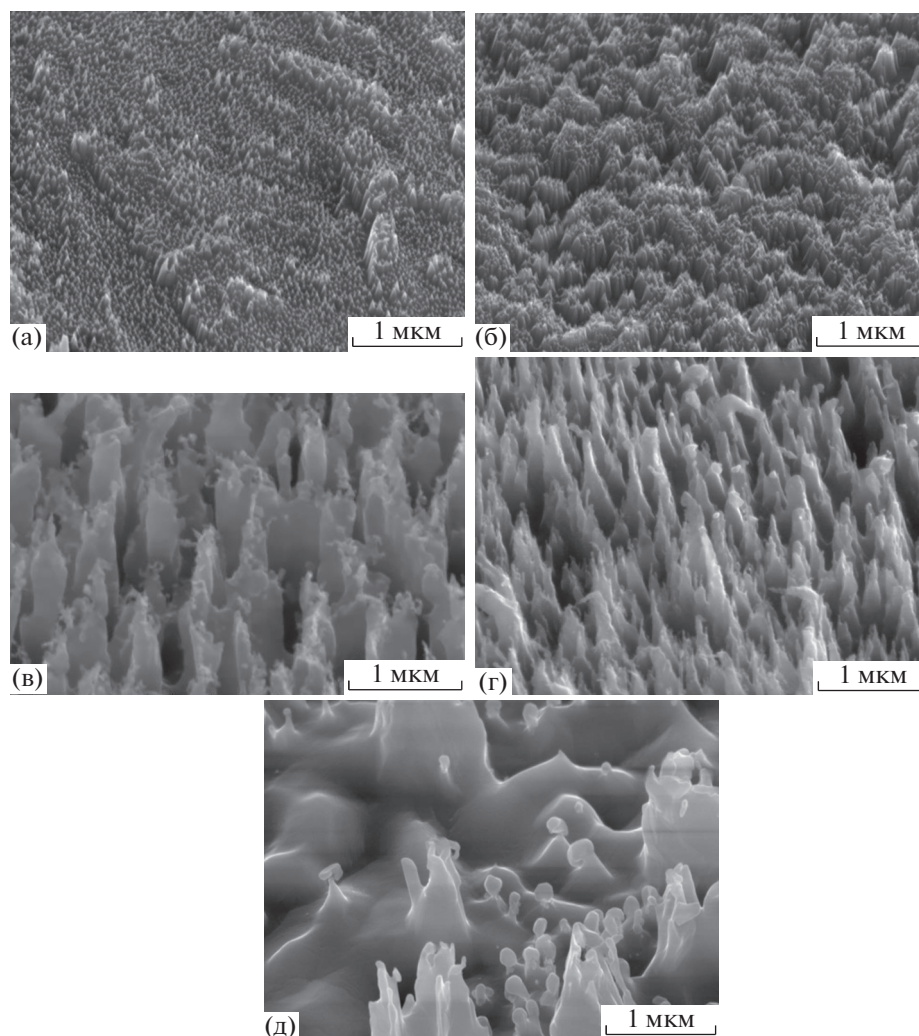


**Рис. 6.** Толщина распыленного слоя и перепад рельефа поверхности  $\Delta h$  в зависимости от дозы облучения образца при температуре 550 К и энергии ионов дейтериевой плазмы 100 эВ.

Более высокая концентрация вольфрама на остриях гребней лучше защищает материал под поверхностью от распыления, что обуславливает формирование столь развитой поверхности. Также нельзя исключить возможность ионно-стимулированной диффузии вольфрама на острия в полях ионно-индуцированных напряжений, особенно при температурах  $\geq 0.3 T_{пл}$ .

Обогащение поверхности вольфрамом было также исследовано методом резерфордовского обратного рассеяния. Полученные путем моделирования экспериментальных спектров (рис. 2) профили распределения вольфрама по глубине приведены на рис. 10. Видно, что при максимальной дозе облучения  $7 \times 10^{25} \text{ 1/м}^2$  обогащение





**Рис. 7.** Рельеф поверхности стали Еврофер после облучения дозами  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$  дейтериевой плазмы с энергией ионов 100 эВ при температуре 350 (а); 450 (б); 550 (в); 650 (г); 730 К (д). Плотность потока ионов составляла  $\sim 3 \times 10^{21} \text{ 1/м}^2 \cdot \text{с}$  в случаях (а), (б), (г) и (д);  $\sim 5 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  (в).

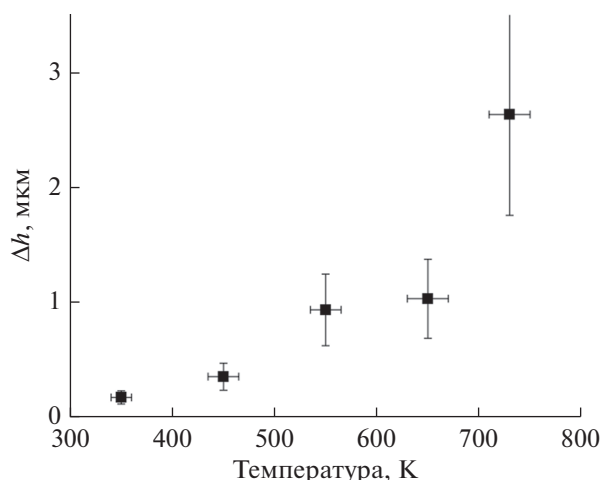
вольфрамом затрагивает слой толщиной 0.1 мкм. Как можно видеть из рис. 11, с ростом дозы облучения по данным резерфордовского обратного рассеяния концентрация вольфрама на поверхности увеличивается и достигает 6.4 ат. % (14.8 мас. %), что приблизительно в 13 раз больше, чем на поверхности исходного материала. Поскольку диаметр анализирующего пучка при исследовании методом резерфордовского обратного рассеяния составлял 1.5 мм, полученные данные являются усредненными по анализируемой площади, состоящей из выступов и впадин. Данные резерфордовского обратного рассеяния и ЭДС дополняют друг друга.

Как было сказано выше, при фиксированной температуре коэффициент распыления падает с ростом дозы облучения. Одновременно с этим происходит как обогащение поверхности вольфрамом, так и увеличение высоты структур на по-

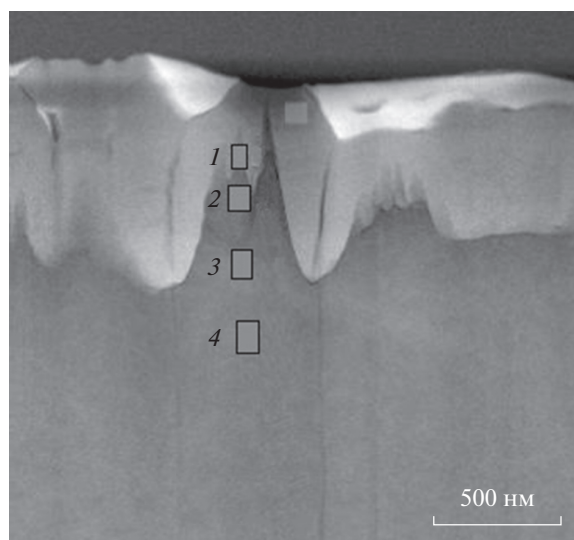
верхности. Оба этих фактора ответственны за снижение коэффициента распыления. Вольфрам на поверхности защищает материал от распыления, поскольку энергия дейтронов была ниже пороговой энергии распыления вольфрама. Разви-

**Таблица 2.** Концентрации основных элементов стали Еврофер по данным ЭДС в областях, отмеченных на рис. 9

Область анализа	Cr	Fe	W
	мас. %		
1	0.48	22.03	77.47
2	4.86	58.94	35.9
3	20.43	75.17	2.4
4	9.54	88.65	1.13



**Рис. 8.** Температурная зависимость перепада рельефа  $\Delta h$  на поверхности стали Еврофер при облучении дозами дейтериевой плазмы  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$ . Поток ионов дейтерия на поверхность составлял  $\sim 3 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , кроме  $T = 550 \text{ К}$  ( $4.8 \times 10^{21} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ).



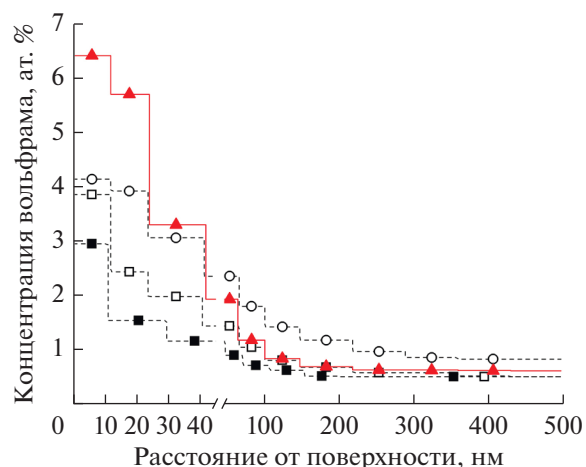
**Рис. 9.** Ламель, вырезанная перпендикулярно поверхности образца стали Еврофер, облученного дозой  $7 \times 10^{25} \text{ м}^{-2}$  при температуре 550 К. 1–4 – области, в которых элементный состав анализировали методом ЭДС.

тый рельеф приводит к тому, что распыленные частицы имеют больше шансов переосадиться на соседних участках поверхности. Согласно проведенному авторами [13] моделированию, при облучении стали Еврофер ионами дейтерия с энергией 200 эВ развитый рельеф поверхности стали является причиной снижения коэффициента распыления на 42%, а обогащение поверхности W и Ta – на 53%. В нашем случае соотношение влияния двух факторов может быть другим, так как расчеты в работе [13] проводили для комнатной температуры и большей энергии ионов.

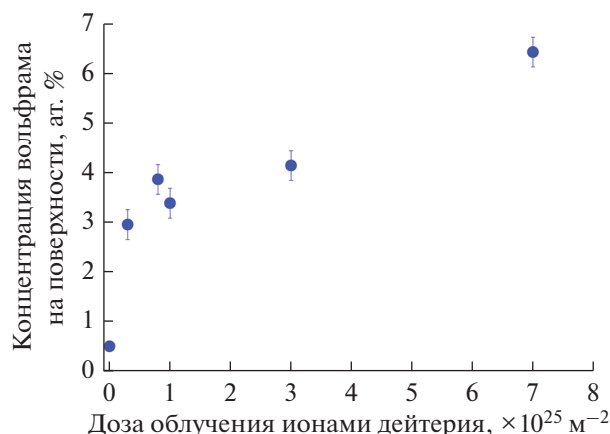
На температурной зависимости коэффициента распыления (рис. 4б) видно, что точка при 550 К выпадает из монотонной температурной зависимости. Именно в этом случае плотность потока ионов была почти вдвое больше, чем в остальных. Можно предположить, что вследствие более плотного потока ионно-стимулированной диффузии происходит более интенсивно, обогащение поверхности вольфрамом происходит быстрее и поверхность лучше защищена от дальнейшего распыления. Вопрос зависимости распыления низкоактивируемых ферритно-мартенситных сталей от плотности потока облучающих ионов безусловно заслуживает отдельного исследования.

Был отмечен двукратный рост коэффициента распыления с увеличением температуры, при которой производили облучение (рис. 4б). Этот результат коррелирует с результатом работы [2], где было установлено, что при температуре 773 К нет различий в коэффициентах распыления стали Еврофер и чистого железа. В [7] было отмечено, что при температуре 800 К при облучении ионами

дейтерия с энергией 200 эВ обогащения поверхности вольфрамом уже не происходит. Возможная причина этого – упрощение взаимной диффузии атомов железа и вольфрама при более высоких температурах. Также с ростом температуры, вероятно, упрощается распыление вольфрама ионами подпороговых энергий, и роль обогащенного вольфрамом слоя как защитного покрытия снижается. Разумеется, эффект более



**Рис. 10.** Профили распределения вольфрама по глубине образцов, полученные на основе моделирования спектров резерфордского обратного рассеяния, при облучении дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ при температуре 550 К. Дозы облучения составляли:  $\blacktriangle$  –  $7.3 \times 10^{25}$ ;  $\circ$  –  $2.7 \times 10^{25}$ ;  $\square$  –  $8.4 \times 10^{24}$ ;  $\blacksquare$  –  $2.8 \times 10^{24} \text{ м}^{-2}$ .



**Рис. 11.** Концентрация вольфрама на поверхности образца стали Еврофер по данным резерфордовского обратного рассеяния в зависимости от дозы облучения дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ при температуре 550 К.

выражен при энергии ионов 200 эВ и менее выражен в нашем случае, когда энергия ионов составляла 100 эВ. Особенности обогащения поверхности в зависимости от температуры также требуют дополнительных исследований.

## ВЫВОДЫ

Исследовано распыление стали Еврофер при облучении дейтериевой плазмой с энергией ионов 100 эВ. Полученные значения коэффициента распыления коррелируют с литературными данными для стали Еврофер.

При распылении низкоэнергетической дейтериевой плазмой на распыляемой поверхности стали Еврофер развивается рельеф в виде конусообразных структур. По мере увеличения дозы облучения перепад высоты рельефа становится больше. При температуре 550 К и дозе облучения  $7 \times 10^{25} \text{ 1/м}^2$  максимальная высота структур на поверхности составила  $\sim 1.6$  мкм. С ростом температуры во время облучения высота перепада рельефа на поверхности увеличивается. При максимальной температуре 730 К и дозе облучения  $3 \times 10^{25} \text{ 1/м}^2$  высота конусообразных структур на поверхности достигла 2.6 мкм. При этой температуре также образуются структуры вида “шарик на ножке”, что, вероятно, связано с активацией ионно-стимулированной диффузии в этих условиях.

При распылении стали Еврофер происходило обогащение поверхностного слоя вольфрамом. По данным резерфордовского обратного рассеяния концентрация вольфрама на поверхности росла с увеличением дозы облучения до 13 раз. На остриях конусообразных структур на поверхности методом ЭДС отмечен еще более значительный рост локальной концентрации вольфра-

ма по сравнению с первоначальной – в 70 раз, т.е. до 77 мас. % (51 ат. %). С ростом дозы облучения дейтериевой плазмой коэффициент распыления стали Еврофер падает. Причинами этого являются как обогащение поверхности вольфрамом, так и образование развитого рельефа.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт”, приказ 2948 от 18.11.2021.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bolt H., Barabash V., Federici G., Linke J., Loarte A., Roth J., Sato K. // J. Nucl. Mater. 2002. V. 307–311. P. 43. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01175-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01175-3)
2. Roth J., Sugiyama K., Alimov V., Höschen T. et al. // J. Nucl. Mater. 2014. V. 454. I. 1–3. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.042>
3. Eckstein W., Garcia-Rosales C., Roth J., Ottenberger W., Sputtering data / IPP Report. 1993. V. 9/82.
4. Sugiyama K., Roth J., Alimov V.Kh., Schmid K. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. V. 463. P. 272. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.044>
5. Caniello R., Uccello A., Ghezzi F., Minelli D. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2017. V.10. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.01.014>
6. Ashikawa N., Sugiyama K., Manhard A., Balden M. et al. // Fus. Eng. Design. 2016. V. 112. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.04.029>
7. Koslowski H.R., Bhattacharyya S.R., Hansen P., Linsmeier Ch. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2018. V. 16. P. 181. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.07.001>
8. Alimov V.Kh., Hatano Y., Yoshida N., Bobyr N.P. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 510. P. 366. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.037>
9. Qiao L., Xu Ch., Zhang H., Fu E., Wang P. // Surf. Interfaces. 2019. V. 17. P. 100371. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100371>
10. Голубева А.В., Хрунунов Б.И., Алимов В.Х., Преснякова Н.Н. и др. Селективное распыление стали ЭК-181 (Русфер) // ВАНТ. Термоядерный синтез. 2021. V. 44. № 3. С. 63–74.
11. Balden M., Elgeti S., Zibrov M., Bystrov K. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2017. V. 12. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2017.01.001>
12. Strom P., Petersson P., Parra R. A., Oberkofler M. et al. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 508. P. 139. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.031>
13. Arredondo R., Balden M., Mutzke A., von Toussaint U. et al. // Nucl. Mater. Energy. 2020. V. 23. P. 100749. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2020.100749>
14. Mayer M., Silva T.F., Arredondo R., Balden M., et al. // Nucl. Mater. Energy. 2018. V. 17. P. 147. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2018.10.004>
15. Lindau R., Möslang A., Schirra M. // Fusion Engineer. Design. 2002. V. 61–62. P. 659. [https://doi.org/10.1016/S0920-3796\(02\)00178-3](https://doi.org/10.1016/S0920-3796(02)00178-3)

16. Голубева А.В., Бобырь Н.П., Черкез Д.И., Гаспарян Ю.М. и др. // Перспективные материалы. 2021. № 4. С. 5. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-4-5-18>
17. Schmitz J., Mutzke A., Litnovsky A., Klein F. et al. // J. Nucl. Mater. 2019. V. 526. P. 151767. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151767>
18. Chu W.K., Mayer J.W., Nicolet M.A. Backscattering Spectrometry. New York: Academic Press, 1978. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1948.0807>
19. Alimov V.Kh., Yajima M., Masuzaki S., Tokitani M., LHD Experiment Group // Fusion Eng. Des. 2019. V. 147. P. 111228. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.06.001>
20. Mayer M. SIMNRA User's Guide. IPP Report. 1997. V. 9/113.
21. Ziegler J.F. Helium: Stopping Powers and Ranges in All Elemental Matter. New York: Pergamon Press, 1977.

## Selective Sputtering of Eurofer Steel by Deuterium Plasma

A. V. Golubeva<sup>1,\*</sup>, B. I. Khripunov<sup>1</sup>, V. Kh. Alimov<sup>2</sup>, N. P. Bobyr<sup>1</sup>, D. A. Terentyev<sup>3</sup>, E. V. Kukueva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>NRC "Kurchatov institute", Moscow, 123182 Russia

<sup>2</sup>Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, 119071 Russia

<sup>3</sup>SCK CEN, Nuclear Materials Science Institute, Boeretang 200, B-2400 Mol, Belgium

\*e-mail: av\_golubeva@nrcki.ru

The selective sputtering of reduced activated ferritic-martensitic steel Eurofer at deuterium plasma irradiation with ion energy of 100 eV was investigated. The experiments were carried out at 550 K and the radiation dose range of  $(3-70) \times 10^{24}$  ion/m<sup>2</sup>, and in the temperature range 350–730 K at fixed radiation dose of  $3 \times 10^{25}$  ion/m<sup>2</sup>. The sputtering coefficient dependencies and the information about a complex relief forming on the surface of Eurofer steel under ion irradiation were obtained. The elemental composition of the near-surface layer was studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy and Rutherford backscattering. The enrichment of the surface layer with tungsten was found, increasing with a fluence of plasma irradiation. At the maximum radiation dose, the concentration of tungsten on the surface, averaged over the area of the analyzing beam of 1.7 mm<sup>2</sup>, increased by about 13 times and reached a value of about 6 at. % (about 14 wt %).

**Keywords:** reduced activation ferritic-martensitic steel, plasma, deuterium, selective sputtering, tungsten, enrichment.