

621.039.68

ПРОНИКНОВЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ ЧЕРЕЗ НИЗКОАКТИВИРУЕМЫЙ СПЛАВ V—4Cr—4Ti И СПЛАВ V—4Cr—4Ti С НАНЕСЁННЫМИ AlN/Al-ПОКРЫТИЯМИ

Д.И. Черкез¹, А.В. Спицын¹, А.В. Голубева¹, О.И. Обрезков¹, С.С. Ананьев¹, Н.П. Бобырь¹, В.М. Чернов²

¹НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

²АО «ВНИИИМ», Москва, Россия

Сплавы на основе ванадия рассматриваются в качестве кандидатных конструкционных материалов для термоядерных (ТЯР) и быстрых ядерных реакторов. Некоторые свойства сплавов ванадия особенно привлекательны для ТЯР — быстрый спад наведённой активности, стойкость в среде жидкого лития, жаропрочность. В то же время сплавы ванадия хорошо сорбируют и растворяют изотопы водорода и потоки водорода сквозь материалы на основе ванадия достаточно высоки. Водород оказывает влияние на пластичность V-сплавов и при высоких концентрациях значительно снижает её. Это необходимо учитывать, рассматривая возможность использования сплавов ванадия в элементах конструкции ТЯР, в особенности если предполагается контакт этих материалов с радиоактивным тритием. Настоящая работа посвящена исследованию проникновения дейтерия через сплав V—4Cr—4Ti и тот же сплав с осаждёнными покрытиями из AlN на адгезионном подслое из Al. Осаждение изоляционных покрытий на конструкционные материалы blankets позволит уменьшить влияние сильных магнитных полей токамака на течение жидкометаллического теплоносителя (например, лития). Показано, что покрытия также приводят к уменьшению проникающего потока дейтерия в несколько раз по сравнению с подложкой из V—4Ti—4Cr, покрытой оксидной плёнкой, и до 3—4 порядков относительно литературных данных для ванадия и его сплавов с поверхностями, свободными от окислов. По совокупности свойств (термомеханических, изоляционных, умеренному распуханию под воздействием нейтронного облучения, теплопроводности на порядок больше, чем у оксидных покрытий) AlN-покрытия кажутся привлекательными для применения в ТЯР как в качестве изоляционного, так и покрытия, подавляющего проникновение водорода.

Ключевые слова: ванадиевые сплавы, водородная проницаемость, изоляционные покрытия, снижение проникающих потоков.

DEUTERIUM PERMEATION THROUGH THE LOW-ACTIVATED V—4Cr—4Ti ALLOY AND V—4Cr—4Ti COVERED WITH AlN/Al COATINGS

D.I. Cherkez¹, A.V. Spitsyn¹, A.V. Golubeva¹, O.I. Obrezkov¹, S.S. Ananyev¹, N.P. Bobyr¹, V.M. Chernov²

¹NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

²SC «VNIINM», Moscow, Russia

V-based alloys are candidate structural materials for fusion and fast neutron reactors. Fast decay of induced activity, durability in liquid lithium at high temperatures — are the properties of vanadium alloys making them very attractive for fusion. At the same time, V-alloys can absorb and dissolve hydrogen isotopes and the hydrogen flows through these materials can be high as compared with other structural materials. Hydrogen has an influence on the plasticity of V-alloys, and at high concentrations significantly reduces it. This should be taken into account while consider the possibility of using vanadium alloys for structural elements of fusion reactors, especially if these elements contact with radioactive tritium. This work is devoted to study of deuterium permeation through V—4Cr—4Ti alloy and the same alloy with the deposited coatings of AlN on the adhesion sublayer of Al. The deposition of insulating coatings on structural materials of the blanket will reduce the influence of strong magnetic fields of the tokamak if liquid-metal coolant (e.g., lithium) is used. It was shown that coatings also reduce deuterium permeating flux by several times in comparison with a substrate of V—4Ti—4Cr coated with an oxide film and up to 3—4 orders of magnitude relative to the literature data for vanadium and its alloys with oxide-free surfaces. By the combination of properties (thermomechanical, insulating, moderate swelling under the influence of neutron irradiation, thermal conductivity an order of magnitude greater than that of oxide coatings), AlN coatings seem to be attractive for FR usage both as an insulating and as the hydrogen permeability reduction

Key words: vanadium alloys, hydrogen permeability, insulating coatings, suppression of hydrogen permeability.

DOI: 10.21517/0202-3822-2018-41-2-41-58

ВВЕДЕНИЕ

Ванадиевые сплавы — перспективные материалы для использования в термоядерных и быстрых ядерных реакторах [1]. Эти сплавы имеют более высокую по сравнению со сталями длительную прочность при температуре 700—750 °C [2], практически не расщелачиваются и сохраняют стабильные механические свойства в среде жидкого лития [3, 4], обладают высокой технологичностью при обработке [5]. Большинство композиций V-сплавов создаются с использованием малоактивируемых под воздействием нейтронного облучения элементов. При этом содержание неблагоприятных с точки зрения активации

примесных элементов с применением современных технологий и подходов удаётся минимизировать [6]. В результате спад наведённой активности ванадиевых сплавов, облучённых в спектрах быстрых и термоядерных реакторов, происходит существенно быстрее по сравнению со сталями [6, 7]. Чистый ванадий достаточно интенсивно набухает под воздействием нейтронного облучения [8, 9]. Легирование ванадия титаном позволяет снизить набухание в диапазоне температуры 420—700 °С. Добавление в сплав хрома несколько увеличивает набухание, но повышает коррозионную стойкость сплава [10]. По результатам многочисленных работ и по совокупности признаков к наиболее привлекательным для ТЯР сплавам системы V—Ti—Cr относят V—4Ti—4Cr и V—5Ti—5Cr [11—14].

Ванадиевые сплавы [15] наряду с ферритно-мартенситными сталями [16] в настоящее время рассматриваются как кандидатные конструкционные материалы для использования в blankets ТЯР с жидким литием или литий-свинцовой эвтектикой. Одной из ключевых проблем в развитии концепции жидкометаллического blankets считается взаимодействие жидкого металла с сильным магнитным полем токамака, которое, в частности, приводит к падению давления в потоке жидкого металла [17]. Падение давления можно уменьшить до приемлемых значений, если использовать электроизоляционные покрытия, например, AlN [17—19], Al₂O₃, Er₂O₃, CaO, Y₂O₃ и некоторые другие [18, 20—22]. При этом набухание покрытий из нитрида и оксида алюминия и их механические свойства при облучении быстрыми нейтронами до высоких значений флюенса остаются на приемлемом уровне [23]. Отличительными особенностями изолирующих материалов на основе нитридов также являются их полупроводниковые свойства и, как следствие, более высокая теплопроводность. Например, теплопроводность керамики из AlN практически на порядок больше, чем Al₂O₃, что повышает привлекательность её использования в зонах blankets с высоким тепловыделением.

К особенностям ванадиевых сплавов можно отнести геттерные свойства по отношению к ряду газов, в особенности к кислороду и водороду, и их влияние на прочностные свойства [24, 25]. В частности, отмечается значительное уменьшение пластичности ванадиевых сплавов при увеличении в них содержания водорода 0—0,4 вес. % [26, 27]. При этом концентрация подобных примесей может изменяться в процессе изготовления и обработки металла [5, 28].

Ванадию и сплавам на его основе, как и некоторым металлам пятой группы Nb, Ta, свойственны высокая растворимость и значительная подвижность растворённого водорода, что в результате приводит к рекордно высокой по сравнению с другими металлами водородопроницаемости [29]. Данные особенности V-сплавов могут играть как положительную, так и отрицательную роль в контексте их применения в ТЯР. Так, например, утечки трития в различные подсистемы ТЯР, в особенности в парогенератор, крайне нежелательны и могут на порядки превосходить экологически допустимые уровни даже при использовании сталей [30]. В то же время высокая водородопроницаемость V-сплавов может быть использована для селективной экстракции наработанного трития из жидкометаллического теплоносителя в blankets [31—33], селективной откачки DT-топлива сверхпроницаемыми мембранами, установленными как на выходе из вакуумной камеры ТЯР [34, 35], так и в диверторной зоне [36], для промышленных систем диффузионной очистки изотопов водорода [37] и т.д.

Таким образом, прогнозирование утечек трития, его накопления в материалах реактора, а также ряд исследований, учитывающих специфику ТЯР (низкое давление, диапазон температуры, влияние плазменного облучения) и влияние изоляционных покрытий на водородопроницаемость, представляются крайне целесообразными из-за радиоактивности трития и его высокой стоимости. Ввиду национального и стратегического характера термоядерных установок следующих поколений, в особенности термоядерного источника нейтронов ТИН [38, 39], при проектировании и создании подобных установок использование материалов, доступных на территории РФ, является предпочтительным, что обуславливает актуальность проведения подобных исследований в России и представленных результатов в рамках данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследование проникновения дейтерия через образцы из сплава V—4Cr—4Ti и сплава с осаждёнными AlN/Al-покрытиями проводилось на установке ПИМ (плазменный источник магнитный)

НИЦ «Курчатовский институт». Установка была разработана в 1998 г. для исследования явления сверхпроницаемости изотопов водорода через металлические мембраны ниобия [40]. На установке возможно исследование проникновения водорода как из газовой фазы [41], так и при облучении плазмой. Недавно стенд ПИМ был значительно модернизирован [42]. Принципиальная схема текущей конфигурации установки показана на рис. 1. Стенд ПИМ состоит из двух вакуумных объёмов — камеры экспозиции 1, в которой находится источник плазмы, и камеры регистрации 4 (см. рис. 1) с отдельными системами откачки.

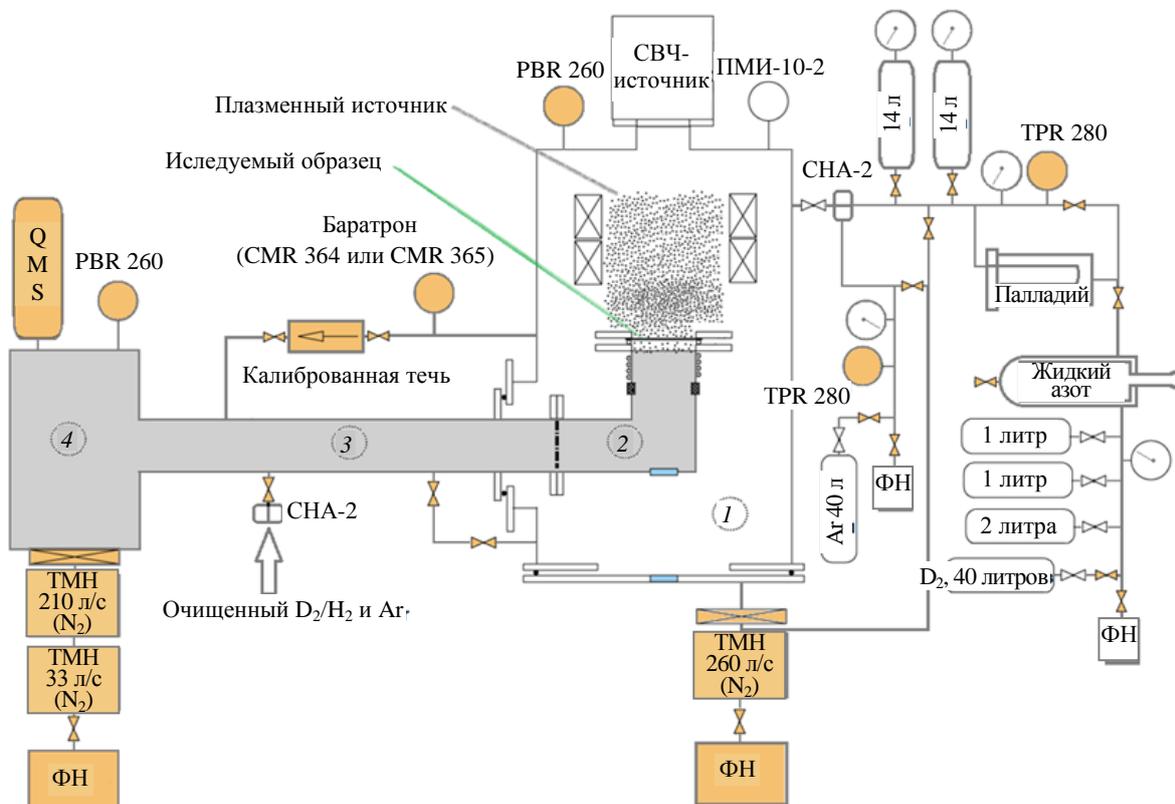


Рис. 1. Схема установки ПИМ [42]: 1 — камера экспозиции; 2 — съёмный мишенный узел; 3 — промежуточный объём; 4 — камера регистрации; TPR 280 — конвекционный датчик давления типа Пирани; PBR 260 — широкодиапазонный датчик давления; CMR 364/365 — датчик давления ёмкостного типа

Исследуемый образец закрепляется в съёмном мишенном узле 2 (см. рис. 1) и разделяет эти два вакуумных объёма. Камера регистрации оборудована квадрупольным масс-анализатором (QMS), который в ходе экспериментов регистрирует парциальные давления ряда газов. Для пересчёта ионных токов QMS в абсолютные величины газовых потоков используется система калибровки [43, 42], состоящая из течи малой проводимости и датчиков давления ёмкостного типа CMR 364 или CMR 365, не чувствительных к роду газа. В процессе калибровки перед течью в камере экспозиции посредством системы напуска СНА-2 варьируется давление газа, по которому осуществляется калибровка D_2 , H_2 , Ar, He и регистрируются соответствующие изменения ионных токов QMS в камере регистрации. Использование подобной методики калибровки QMS позволяет проводить измерения с относительной погрешностью 0,5—2% в широком диапазоне проникающих потоков [43].

Для откачки вакуумных объёмов применяются безмасляные турбомолекулярные и мембранные насосы. Предельно достижимые величины фоновых давлений составляют $<1 \cdot 10^{-7}$ и $<2 \cdot 10^{-6}$ Па в камерах регистрации и экспозиции соответственно. Линии напуска газов могут быть откачаны турбомолекулярным насосом камеры экспозиции до высокого вакуума $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па. Для очистки используемых в экспериментах изотопов водорода используется двухступенчатая система, состоящая из азотной ловушки для откачки конденсируемых при температуре жидкого азота примесей и палладиевого фильтра для диффузионной очистки газов. Получаемый после очистки газ преимущественно состоит из изотопов водорода $\geq 99,98\%$. Присутствующие примеси CO, CD_4 в целом химически инертны и в сопоставимых количествах образуются в камере экспозиции во время прогрева образцов в дейтерии в процес-

се экспериментов. Более подробно описание установки, её подсистем и используемых экспериментальных методик приведено в работе [42].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

В настоящей работе представлены данные по проникновению дейтерия из газовой фазы через сплав ванадия V—4Cr—4Ti производства АО «ВНИИНМ им А.А. Бочвара» [44] и по влиянию AlN/Al-покрытий на водородопроницаемость этого сплава. На заключительном этапе подготовки материала производителем был проведён стабилизирующий отжиг при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па. Образцы были вырезаны из горячекатаной фольги толщиной 100 мкм и представляли собой диски диаметром 60 мм. В таблице представлен химический состав сплава [44] с учётом примесей.

Элементный состав сплава V—4Cr—4Ti (весовые %) [44]

V	C	O	Ti	V	Cr	Fe	Si	Al	N	Cu	Ni + Nb + Mo	Co
0,002	0,013	0,02	4,36	Основа	4,21	0,016	0,019	0,003	0,11	0,001	0,003	0,00003

Изоляционные покрытия из нитрида алюминия AlN были осаждены на лицевую (входную) поверхность двух мембран. Покрытия состояли из пары слоёв: адгезионного подслоя из Al и защитного (изоляционного) покрытия из AlN. Одно из покрытий состояло из одной пары таких слоёв (AlN/Al), общая толщина этого покрытия составила 2,3 мкм. Другое покрытие состояло из пяти пар слоёв (AlN/Al, AlN/Al) общей толщиной 1 мкм. Далее в тексте покрытия именуются как «однослойное» (одна пара слоёв AlN/Al) и «многослойное» (пять пар слоёв AlN/Al). Исследования водородопроницаемости проводились в диапазоне температуры 573—873 К при давлении молекулярного дейтерия над поверхностью образцов в диапазоне $p = 10^{-2}$ —10 Па.

Образцы без покрытия уплотнялись аргонодуговой сваркой тонких торцов держателя и прижимного кольца из нержавеющей стали (рис. 2, а). Образцы с осаждёнными покрытиями во избежание разрушения покрытий уплотнялись с помощью кольца из золота, как это показано на рис. 2, б. Между мембраной и держателем с выточенной центрующей прокладкой канавкой расплющивалось кольцо с внешним диаметром ~ 50 мм из золотой проволоки диаметром 1,5 мм. Выдержка образцов в атмосфере аргона показала, что уплотнения сохраняют герметичность в диапазоне температуры и давления, при которых проводились эксперименты.

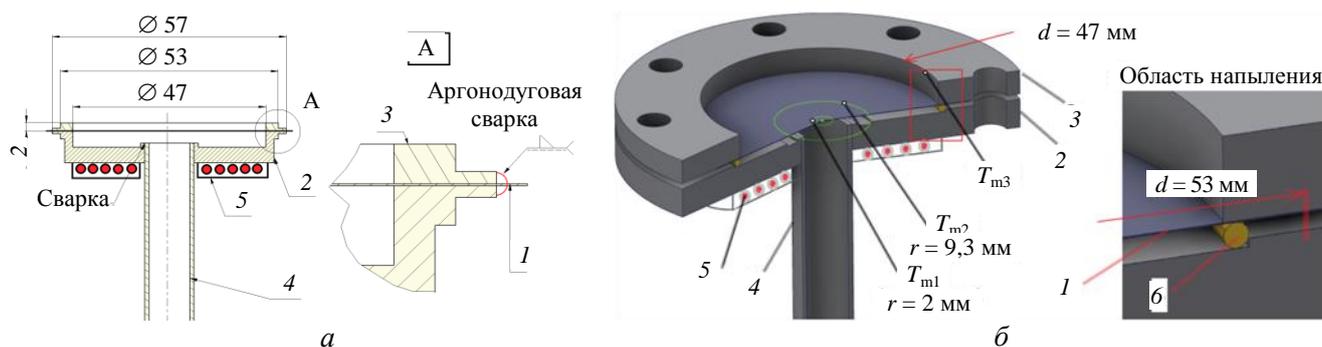


Рис. 2. Схема диффузионной ячейки и уплотнения мембран из фольги V—4Cr—4Ti без покрытия (а), с покрытием (б): 1 — мембрана; 2 — держатель; 3 — прижимное кольцо; 4 — трубка; 5 — изолированный нагреватель; б — уплотнительное кольцо; T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} — точки крепления термопар в температурном эксперименте

Для нагрева мембран использовалась молибденовая проволока, намотанная спиралью в керамическом изоляторе на заднюю поверхность держателя мембраны и закрытая со стороны вакуумной камеры несколькими экранами из нержавеющей стали. Ввиду малой толщины исследуемых образцов и их значительного диаметра в экспериментах наблюдались заметные градиенты температуры по радиусам мембран, что необходимо учитывать при обработке экспериментальных данных. В ходе экспериментов температура образцов контролировалась с помощью нескольких термопар. К образцу без покрытия две термопары были приварены точечной сваркой на расстояниях $R_1 = 9,6$ мм ($R_1 \approx 0,34R$) и $R_3 = 28,2$ мм (на

периферии, $R_3 \sim R$) от центра мембраны. На рис. 3, *a* показано распределение температуры по радиусу мембраны из V—4Cr—4Ti без покрытия в диапазоне температуры 300—650 °C на её периферии. Линиями показаны предполагаемые профили распределения температуры, точками — экспериментально измеренные значения температуры. При построении температурного профиля предполагались аксиально-симметричное распределение температуры и равномерное распределение температуры в области под прижимным кольцом (от $R_2 \sim 0,83R$ до R_3). Зависимость температуры на мембране в точке $T(R_1)$ от температуры на сварном шве $T(R_3)$, показанная на рис. 3, *б*, линейна, что является аргументом в пользу линейного распределения температуры по радиусу мембраны. Как видно на рисунке, максимальный перепад температуры по радиусу мембраны не превышает ~120 и ~40 °C в области высоких и низких температур соответственно.

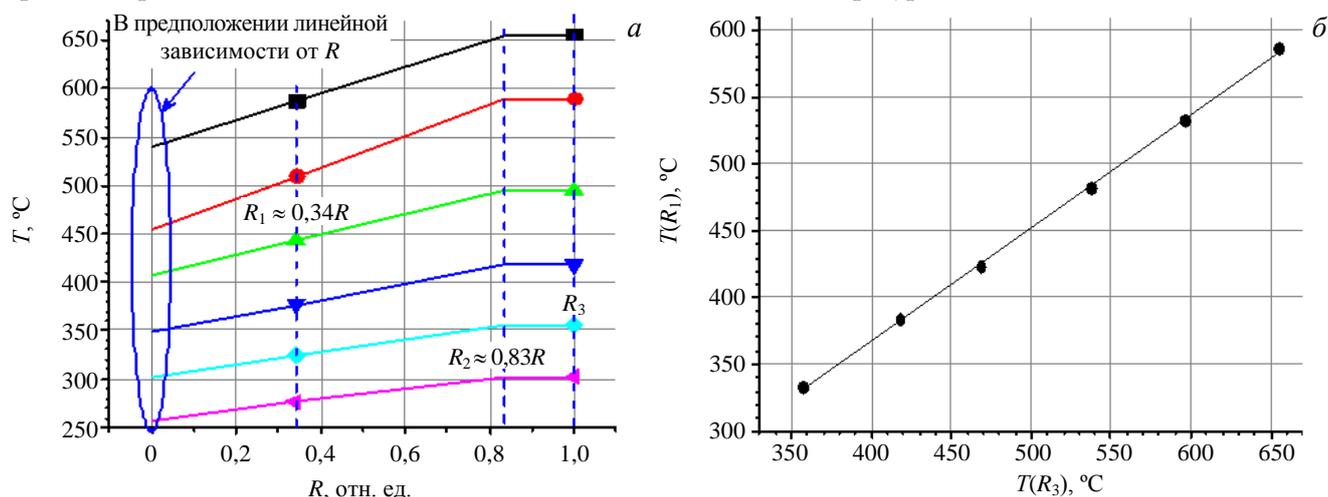


Рис. 3. Распределение температуры по радиусу мембраны без покрытия (*a*) и зависимость температуры в точке $T(R_1)$ от температуры на сварном шве $T(R_3)$ (*б*)

Температура образцов с покрытиями во время экспериментов контролировалась в трёх точках. Термопары были приварены точечной сваркой в двух точках на прижимном фланце: в точке T_{m3} , находящейся на внутреннем радиусе прижимного кольца (см. рис. 2, *б*), и в точке, находящейся на внешнем радиусе прижимного кольца (на рисунке не показана). Показания термомпар на внешнем и внутреннем радиусе прижимного кольца отличались незначительно — температура на внешнем радиусе прижимного кольца была меньше на $\leq 1,5\%$, чем температура в точке T_{m3} . Также температура контролировалась в точке, находящейся практически в центре мембраны. Во избежание повреждения покрытия кончик термомпары аккуратно поджимался к мембранам со стороны входной поверхности.

После исследования проницаемости был проведён температурный эксперимент, заключавшийся в выдержке образца с многослойным покрытием при некоторых температурах в вакууме и газе. Для этого дополнительно две термопары были точно приварены к мембране в точках, в которых покрытие было частично удалено. В результате температура измерялась в трёх точках T_{m1} , T_{m2} , T_{m3} , отмеченных на рис. 2, *б*. Распределение температуры по радиусу мембраны с покрытием в диапазоне температуры, при котором проводились эксперименты, показано на рис. 4, *a*. В качестве температурных распределений в

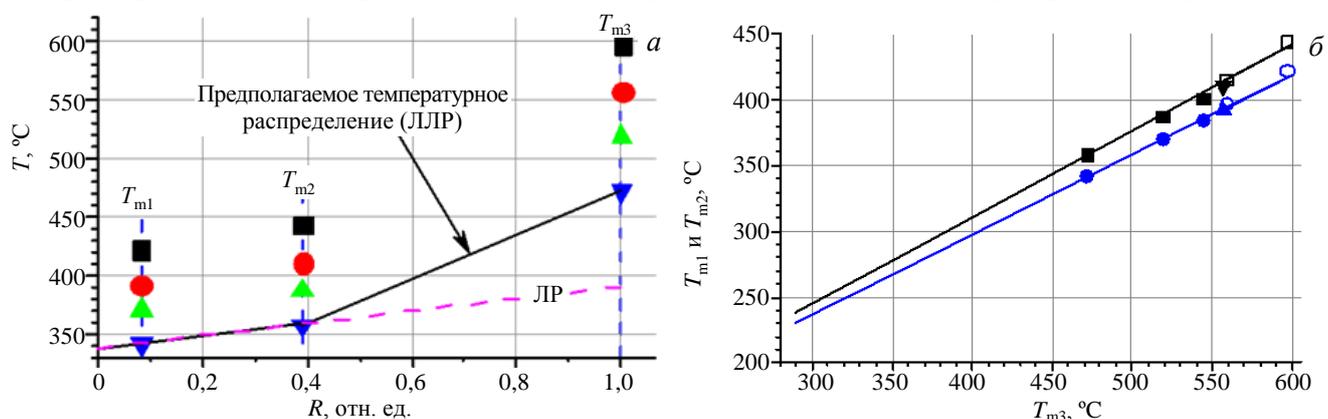


Рис. 4. Распределение температуры по радиусу мембраны с покрытием (*a*) и зависимости температур друг от друга в температурном эксперименте (*б*): — T_{m2} , для расчётов (10,5 Па); — T_{m1} , для расчётов (10,5 Па); □, ○ — вакуум; ▼, ▲ — 1,2 Па; ■, ● — 10,5 Па

расчётах эффективной температуры рассматривались линейное (ЛР) и линейное распределение с ломаным профилем (ЛЛР), показанные на рис. 4, *а*. Зависимость температуры в точках на мембране T_{m1} и T_{m2} от температуры на прижимном фланце (T_{m3}) также подчинялась линейному закону (рис. 4, *б*). Максимальный перепад температуры по радиусу мембраны не превышал 50 и 160 °С в низкотемпературной и высокотемпературной области соответственно.

Ввиду наличия температурных градиентов для корректного сопоставления и анализа экспериментальных данных в работе введена эффективная температура, при определении которой принимались следующие предположения:

- аксиально-симметричное распределение температуры по радиусу мембран;
- линейный или ломаный линейный профиль распределения T ;
- аррениусовская зависимость проникающего потока от температуры.

Мембрана рассматривалась как совокупность тонких концентрических колец площадью S_i и температурой в каждой точке кольца T_i . Таким образом, измеренный в ходе экспериментов проникающий поток дейтерия $J_{\text{эксп}}$ представляет собой сумму потоков J_i , проникающих через кольца площадью S_i . На основании полученных экспериментальных данных о суммарном потоке $J_{\text{эксп}}$ при нескольких значениях температуры, используя рассматриваемые температурные распределения $T_i(R)$, подбирались однозначно определяемые (в случае одновременного анализа более двух значений $J_{\text{эксп}}$) параметры J_0 и a , и определялась эффективная температура $T_{\text{эф}}$ из выражения

$$J_{\text{эксп}} = \sum_i J_i = \frac{J_0}{S} \sum_i \exp(-a/T_i) S_i = J_0 \exp(-a/T_{\text{эф}}). \quad (1)$$

МОРФОЛОГИЯ ОБРАЗЦОВ ДО ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы V—4Cr—4Ti без покрытий не полировались. Перед нанесением покрытий подложки полировались вручную. Изображения поверхности фольги из V—4Cr—4Ti толщиной 100 мкм до и после полировки показаны на рис. 5.

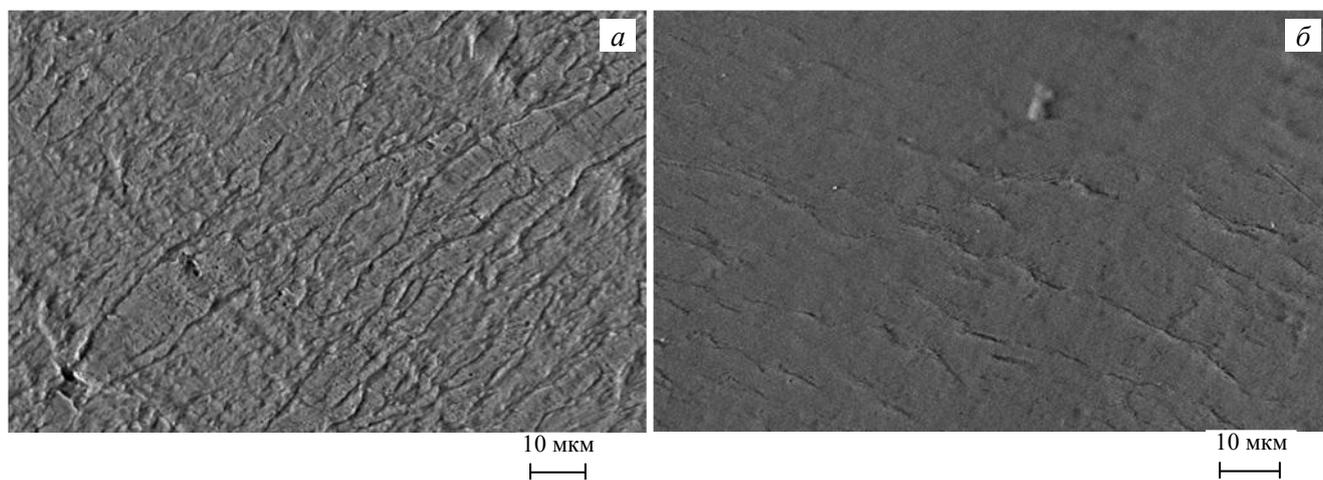


Рис. 5. Микрофотография поверхности фольги из V—4Cr—4Ti: *а* — исходный образец; *б* — поверхность после полировки. Изображения получены с помощью СЭМ

Как видно на рисунке, после полировки поверхность стала значительно более сглаженной — практически исчезли характерные для прокатанного материала черты.

Исследуемые в работе покрытия были осаждены в ООО «Имплантек» методом магнетронного напыления в вакууме. Перед напылением покрытий подложки были протёрты бензином и ацетоном. Напыление осуществлялось в следующем порядке:

- откачка установки до $3 \cdot 10^{-3}$ Па;
- травление поверхности ионами аргона ($0,5 \text{ мА/см}^2$, 1,5 кэВ) в течение 10 мин при рабочем давлении 0,12 Па и расходе аргона 43 см^3 в минуту для очистки поверхности от примесей;

— напыление адгезионного подслоя 3 (рис. 6) из алюминия при мощности магнетрона 3 кВт и ускоряющем напряжении 50 В. Расстояние от магнетрона до образцов составляло 65 мм, рабочее давление 0,25—0,3 Па. Осаждаемая толщина подслоя из алюминия составляла 0,5—0,8 мкм;

— нанесение покрытия из нитрида алюминия при мощности магнетрона 3 кВт, расходе аргона и азота 61 и 21 см³ в минуту соответственно.

Схема осаждённого указанным способом многослойного покрытия показана на рис. 6. В случае однослойного покрытия барьерный слой 4 представляет собой AlN, в случае многослойного (пять пар слоёв) — AlN/Al.

Толщина адгезионного подслоя, осаждённого на образец с однослойным покрытием, составляла ~0,8 мкм, для образца с многослойным покрытием ~0,5 мкм. Скорость осаждения покрытий определялась весовым методом с применением весов OHAUS PA114 Pioneer.

Одновременно с V—4Cr—4Ti-подложками покрытия были осаждены на образцы-свидетели — полированную пластину из аморфного кремния и полоску из фольги V—4Cr—4Ti толщиной 100 мкм. Подложка из кремния легко разламывается, и при разломе можно получить практически недеформированное сечение покрытия, что также позволяет оценить толщину осаждённого покрытия с применением электронной или оптической микроскопии. На рис. 7 показаны микрофотографии лицевой поверхности образцов-свидетелей с осаждёнными покрытиями, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Как видно на рисунке, на поверхности многослойного покрытия различимы структуры характерным размером ~0,1—0,5 мкм, которые не наблюдаются на образце с однослойным покрытием даже при большем разрешении.

Микрофотографии сечения образцов-свидетелей с покрытиями показаны на рис. 8. В сечении «однослойного» покрытия (см. рис. 8, а) отчётливо различимы слои и хорошо видна их толщина. Видно, что суммарная толщина покрытия составляет ~2,3 мкм (на рисунке нанесены три масштабные линии размером 1 мкм). В сечении образца с многослойным покрытием (см. рис. 8, б) слои плохо различимы. Светлые полосы на рис. 8, б, по всей видимости, обусловлены неравномерным разломом покрытия с провисанием и засветкой некоторых его слоёв, что более отчётливо видно на рис. 9. Возможно, такое поведение слоёв при разломе связано с большей по сравнению с однослойным покрытием устойчивостью многослойного покрытия к механическим деформациям. Как можно оценить из рис. 8, 9, суммарная толщина многослойного покрытия составляет ~1 мкм.

Микрофотографии лицевой поверхности образца-свидетеля из неполированной фольги V—4Cr—4Ti с осаждённым однослойным покрытием показаны на рис. 10. Видно, что поверхности однослойного покрытия, осаждённого на подложки из кремния (см. рис. 7, а) и фольги V—

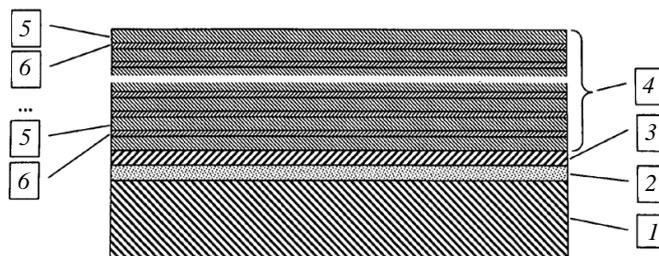


Рис. 6. Схема многослойного покрытия [45]: 1 — подложка из V—4Cr—4Ti; 2 — активированный подслоя; 3 — адгезионный подслоя; 4 — защитный (барьерный) слой; 5 — AlN; 6 — Al

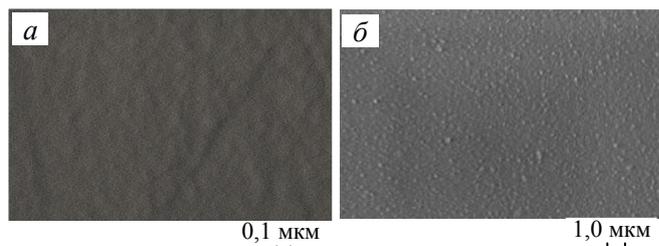


Рис. 7. Микрофотографии лицевой поверхности образцов-свидетелей (Si) с покрытием AlN/Al: а — одна пара слоёв; б — пять пар слоёв

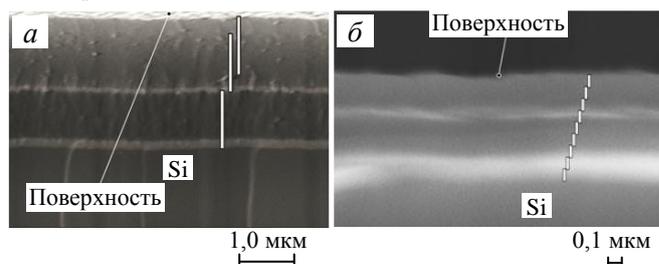


Рис. 8. Микрофотографии сечения образцов-свидетелей (Si) с покрытием AlN/Al: а — одна пара слоёв; б — пять пар слоёв

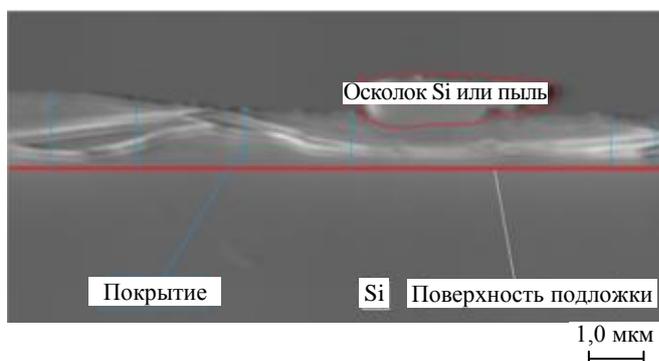


Рис. 9. Микрофотография сечения образца-свидетеля с многослойным покрытием AlN/Al

4Cr—4Ti (см. рис. 10), значительно отличаются. Отчётливо просматриваются структуры характерными размерами 0,5—2 мкм.

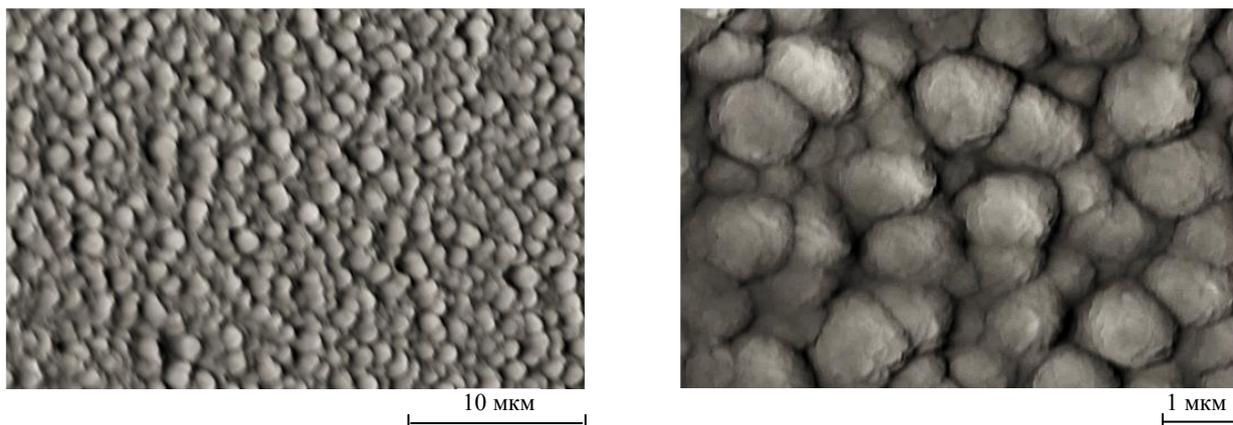


Рис. 10. Микрофотографии лицевой поверхности образца-свидетеля из неполированной V—4Cr—4Ti-фольги толщиной 100 мкм с осаждённым однослойным покрытием AlN/Al

Микроскопия многослойного покрытия (пять слоёв), нанесённого на полированную подложку из V—4Cr—4Ti, показана на рис. 11. Впоследствии исследовалась проницаемость дейтерия через этот образец. При создании многослойного покрытия толщина осаждаемого подслоя из Al в барьерном покрытии 4 (см. рис. 6) была в 3—10 раз меньше толщины подслоя из AlN. Толщина осаждаемого подслоя из AlN, в свою очередь, не превышала 0,1 мкм, при которой в нитридных покрытиях не происходит образование крупномасштабных столбчатых структур [46, 45]. Как видно на рис. 11, при осаждении многослойного покрытия на поверхности также наблюдаются схожие с приведёнными на рис. 10 структуры, однако их характерные размеры несколько меньше и составляют 0,1—0,4 мкм.

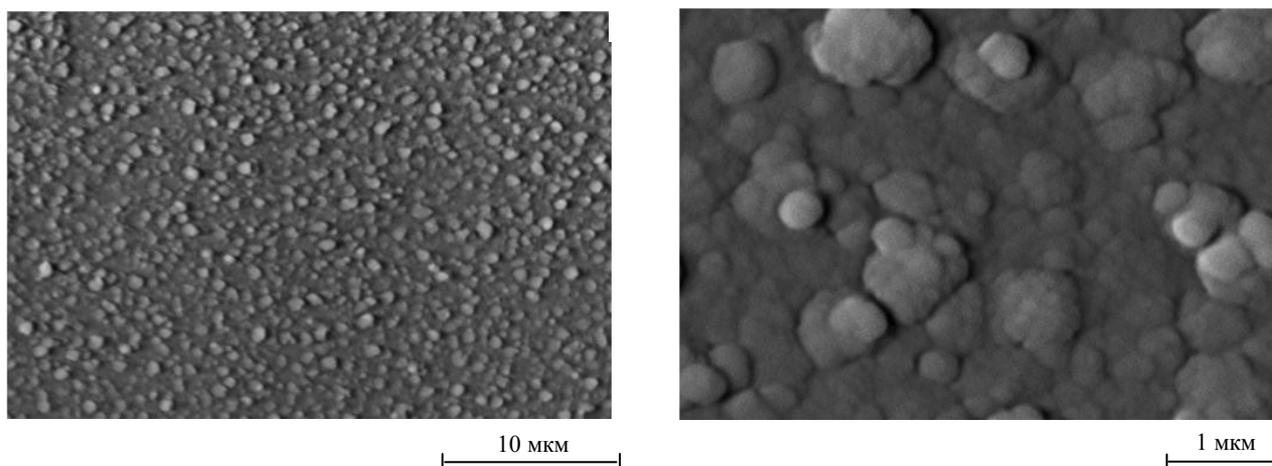


Рис. 11. Микрофотографии входной поверхности образца из полированной V—4Cr—4Ti-фольги с осаждённым многослойным покрытием AlN/Al

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ

Для исследований проникновения дейтерия в данной работе применялся дифференциальный метод измерения газовой проницаемости. Суть метода заключается в измерении изменяющегося во времени потока газа, проходящего через исследуемую мембрану, при непрерывной откачке выходной поверхности мембраны. В начальный момент времени над входной поверхностью мембраны создаётся избыточное давление дейтерия. Через некоторое время, необходимое для того, чтобы атомы газа проникли через мембрану, парциальное давление дейтерия в камере регистрации начинает расти, а затем достигает стационарного значения. После откачки газа из камеры взаимодействия парциальное давление водорода в камере регистрации постепенно снижается.

Часто для описания процессов проникновения применяются численные методы, однако в некоторых предельных случаях зависимости проникающего потока от времени можно описать аналитическими вы-

ражениями [47]. В случае, если в объёме материала нет активных ловушек водорода (например, все ловушки заполнены и не создаётся новых), процесс проникновения из газа можно разделить на стадии: процессы на входной поверхности, диффузия через объём, процессы на выходной поверхности. Если диффузия происходит медленнее, чем процессы на поверхностях, то режим называют ограниченным диффузией (Diffusion Limited Regime, DLR), если диффузия происходит быстрее, режим называют лимитированным поверхностью (Surface Limited Regime, SLR). Временная зависимость, описывающая рост проникающего потока после импульсного нагружения входной поверхности образца водородом при давлении p в момент времени $t = 0$, может быть описана следующими выражениями [48, 49]:

$$J_{\text{DLR}} = \frac{DS\sqrt{p}}{L} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2}{L^2} t\right) \right); \quad (2)$$

$$J_{\text{SLR}} = S^2 p \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2} \tanh^2 \left(t \frac{S}{L} \sqrt{p K_1 (K_1 + K_2)} \right), \quad (3)$$

где D и S — коэффициенты диффузии и растворимости; p — давление над входной поверхностью; L — толщина образца; K_1 и K_2 — коэффициенты рекомбинации на входной и выходной поверхностях. В режиме DLR (2) проникающий поток не зависит от коэффициентов рекомбинации, в SLR (3) — от коэффициента диффузии. Как видно из выражений (2) и (3), при большом времени экспоненциальный ряд и гиперболический тангенс устремляются к единице и достигается постоянство проникающего потока от времени. При этом стационарные значения проникающего потока по-разному зависят от давления: для DLR — зависимость корневая, для SLR — линейная. Стационарное значение проникающего потока в DLR может быть записано как уравнение Ричардсона

$$J_{\text{DLR}} = \frac{DSp^{0.5}}{L} = \frac{Pp^{0.5}}{L} = \frac{P_0 \exp(-E_p/RT)}{L} p^{0.5}, \quad (4)$$

где $P = DS$ — константа проницаемости; E_p — энергия активации проницаемости; R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К. При этом зависимость константы проницаемости, как и коэффициентов диффузии и растворимости, от температуры аррениусовская. Коэффициенты рекомбинации K_1 и K_2 в зависимости от принятой модели сорбции могут также иметь аррениусовские температурные зависимости. Таким образом, рассмотренный способ определения эффективной температуры (1) при наличии значительных температурных градиентов представляется справедливым.

Напомним, что при обработке экспериментальных данных для мембраны без покрытия и мембран с покрытиями принимались температурные распределения, подобные представленным на рис. 3 и 4 соответственно. В результате расчётов с использованием выражения (1) эффективная температура мембраны без покрытия практически не отличалась и линейно зависела от температуры на обечайке: $T_{\text{эф}} = 0,95T(R_3) + 6,7$. Для мембран с покрытиями рассматривались два температурных профиля (см. рис. 4): линейное (ЛР) и ломаное линейное распределение (ЛЛР). Зависимость эффективной температуры мембраны с однослойным покрытием от $T_{\text{м3}}$ (см. рис. 2, б) также была линейна и составляла $T_{\text{ЛЛР}} = 0,814T_{\text{м3}} + 26,5$ и $T_{\text{ЛР}} = 0,704T_{\text{м3}} + 41,7$. Для мембраны с многослойным покрытием зависимость $T_{\text{эф}}(T_{\text{м3}})$ составляла $T_{\text{ЛЛР}} = 0,837T_{\text{м3}} + 22,2$ и $T_{\text{ЛР}} = 0,707T_{\text{м3}} + 41,3$. Таким образом, температурная зависимость проникающего потока $J_{\text{экс}}(T)$ для ЛЛР будет смещена в область более высоких температур, ЛР — низких. В представленных далее данных в качестве температуры мембраны без покрытия используется расчётная эффективная величина, для мембран с покрытиями — усреднение $T_{\text{эф}} = (T_{\text{ЛР}} + T_{\text{ЛЛР}})/2$ с погрешностями, крайние значения которых ЛР и ЛЛР.

На рис. 12 показаны нормированные на максимальное значение зависимости от времени по-

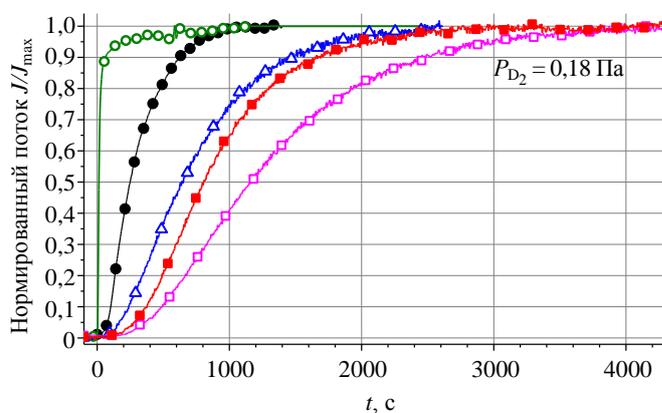


Рис. 12. Зависимости от времени потока дейтерия, проникающего через покрытие и не покрытые образцы из V—4Cr—4Ti при близких температурах: ● — без покрытия, слой окислов, 475 °C; ○ — без покрытия, после чистки Ar^+ , 475 °C; ▲ — однослойное, 418 ± 21 °C; ■ — многослойное, 393 ± 21 °C; ■ — многослойное, 440 ± 25 °C

тока дейтерия, проникающего через непокрытый образец и образцы с покрытиями при близких температурах. Во время экспозиции входных поверхностей мембран в дейтерии откачка камеры не прекращалась с целью минимизации влияния остаточных газов в камере экспозиции (пары воды, СО и др.) на состояние входной поверхности. Временная зависимость проникающего потока дейтерия через образец без покрытия была получена после нескольких циклов прогрева в вакууме и экспозиции с дейтерием в течение 10 ч при температуре от 405 до 475 °С. Как видно на рисунке, фронт достаточно пологий и стационарное значение проникающего потока достигается через 1000 с от начала экспозиции в газе.

На рисунке также показана зависимость проникающего потока от времени, полученная сразу после чистки входной поверхности мембраны облучением ионами аргона энергией ~300 эВ/Аг в течение ~10 мин. Плотность ионного тока в процессе облучения составляла $I_{Ar} \sim 1$ мА/см². Временной интервал между выключением чистящего разряда и подачей дейтерия (время, требуемое для откачки аргона) составлял не более 30 с. Как видно на рисунке, проникающий поток стремительно рос и достигал величины $0,9J_{max}$ за время ~60 с от момента нагружения газом входной поверхности мембраны. Особенность на кривой ($t \sim 600$ с) связана с незначительным изменением давления в камере экспозиции в выделенном эксперименте, обусловленным неточностью при его ручной регулировке и высокой скоростью проникновения дейтерия. Из временных зависимостей потока видно, что покрытия существенно замедляют выход проникающего потока дейтерия к стационарному значению, т.е. снижают коэффициент диффузии. Время, необходимое для достижения стационарного значения проникающего потока, по сравнению с образцом без покрытия, входная поверхность которого была очищена облучением ионами аргона, больше на 3000 с. Оцененный по выражению (2) коэффициент диффузии дейтерия для образцов с покрытием составляет $\sim 10^{-12}$ м²/с, в то время как для ванадия и его сплавов [29] при $T \sim 400$ °С он находится в диапазоне $0,05\text{--}2 \cdot 10^{-8}$ м²/с.

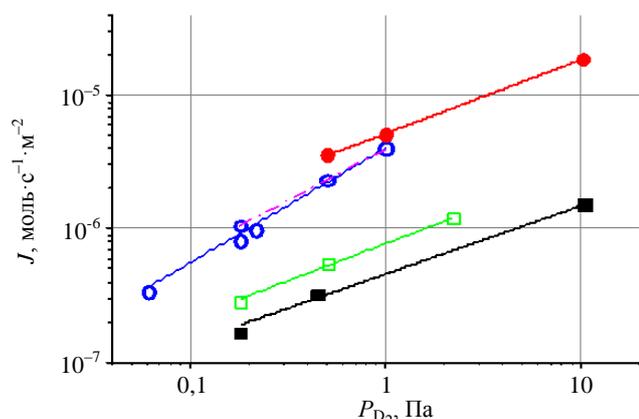


Рис. 13. Зависимость стационарных значений проникающих потоков от давления у входной поверхности через подложку из V—4Cr—4Ti и их аппроксимация: \circ — $T = 474$ °С, $J = 4,03 \cdot 10^{-6} p^{0,86}$; \bullet — $T = 565$ °С, $J = 5,18 \cdot 10^{-6} p^{0,56}$, $J \sim p^{0,77}$, образцы с покрытиями: \square — однослойное, $T = 378 \pm 18$ °С, $J_{1 \text{ пар}} = 7,75 \cdot 10^{-7} p^{0,56}$; \blacksquare — многослойное, $T = 462 \pm 25$ °С, $J_{5 \text{ пар}} = 7,57 \cdot 10^{-7} p^{0,56}$

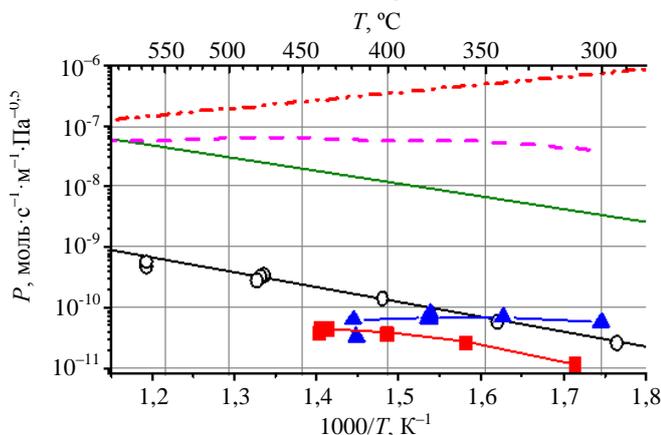


Рис. 14. Зависимость констант водородопроницаемости от эффективной обратной температуры для покрытых и не покрытых образцов из V—4Cr—4Ti: \circ — V—4Cr—4Ti, без покрытия, $P = 5,8 \cdot 10^{-7} e^{-46900/(RT)}$; \blacktriangle , \blacksquare — однослойное и многослойное покрытия на подложках из V—4Cr—4Ti; литературные данные для ванадия и его сплавов: --- — V, H₂, DLR (R. Causey [29]); --- — V—4Cr—4Ti, H₂, 10—50 Па, SLR, «чистая поверхность» (Т. Кульсаров [50]); --- — V—6Cr—5Ti, H₂, 100—1000 Па, SLR (О. Романенко [51])

На рис. 13 показаны зависимости стационарных значений потоков, проникающих через покрытый и непокрытый образцы из V—4Cr—4Ti, в диапазоне давления у входной поверхности 0,06—10 Па при некоторых температурах мембраны. Экспериментально полученные значения $J(p)$ были аппроксимированы степенной зависимостью. Видно, что для образца без покрытия корневая зависимость от давления (DLR, $J \sim p^{0.5}$) достигается при давлении $>0,5$ Па и температуре 565 °С. Для образцов с покрытиями диффузионно-ограниченный режим проникновения наблюдался в более широком диапазоне давления (0,18—10 Па), что позволяет оценить константу проницаемости дейтерия как образца с покрытием, так и самого покрытия, зная величину водородопроницаемости подложки при той же температуре.

На рис. 14 представлена температурная зависимость констант водородопроницаемости для покрытой и непокрытой мембраны из V—4Cr—Ti в сравнении с литературными данными. Как видно на рисунке, значение константы проницаемости дейтерия для V—4Cr—4Ti, полученное в на-

стоящей работе, меньше на 1,5—3 порядка, чем литературные данные для V—Cr—Ti-сплавов, однако обладает близкой энергией активации (4) (схожие углы наклона кривых на графике) к данным из работы [51]. На рисунке также показана константа проницаемости водорода (против) через чистый ванадий, рассчитанная с использованием рекомендованных автором обзора [29] R. Causey коэффициентов диффузии и растворимости: $P = DS = 4 \cdot 10^{-9} \exp(-24\,700/(RT))$ моль·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-0,5}. Отметим, что в данном выражении энергия активации водородопроницаемости имеет отрицательную величину — проникающий поток уменьшается с ростом температуры.

Полученная в настоящей работе энергия активации константы проницаемости по дейтерию $E_p = 46,9$ кДж/моль хорошо согласуется с данными работы [52], в которой E_p составляла 46,6 кДж/моль для отожжённого в вакууме образца из сплава V—4Cr—4Ti. Авторы работы [52] объясняли увеличение E_p (с 14,9 до 46,6 кДж/моль) и снижение проницаемости отожжённого образца (на 2—4 порядка) по сравнению с не отожжённым сегрегацией титана на поверхности в процессе вакуумного отжига ($T = 1000$ °С, 2 ч, $p \sim 3 \cdot 10^{-5}$ Па) [53] и его последующего окисления в среде остаточных газов (H₂O, CO₂). По всей видимости, схожая ситуация наблюдалась и для исследованного в настоящей работе образца из сплава V—4Cr—4Ti, поверхности которого не обрабатывались механически после проведённого изготовителем стабилизационного отжига ($T = 1000$ °С, 1 ч, $p \sim 10^{-3}$ Па). Таким образом, на основании сопоставления полученных экспериментальных данных для сплава V—4Cr—4Ti и литературных данных можно заключить, что образованная в процессе стабилизирующего отжига образца оксидная плёнка достаточно устойчива и также снижает проникающие потоки на 2—4 порядка величины при $T = 900—600$ К.

Константы проницаемости дейтерия для образцов с покрытиями в сравнении с подложкой в более наглядном масштабе показаны на рис. 15. Напомним, в настоящей работе покрытия осаждались на отполированные с двух сторон подложки. Таким образом, можно считать поверхности подложек свободными от окислов, образованных в процессе вакуумной термообработки фольги, однако не стоит исключать возможность образования подобных окислов в процессе осаждения покрытий. Как видно на рисунке, осаждённые покрытия демонстрируют снижение проницаемости по дейтерию в несколько раз (до 6) по сравнению с подложкой без покрытия и на ~3—5 порядков — по сравнению с литературными данными для ванадия и V—Cr—Ti и его сплавов (см. рис. 14). Погрешностями по температуре на рис. 15 отмечены границы, которые соответствуют принятым температурным распределениям ЛЛР и ЛР слева и справа соответственно.

Полученные данные были аппроксимированы аррениусовской зависимостью. Для образца с однослойным покрытием зависимость проводилась через наибольшие значения констант проницаемости. Большинство значений констант проницаемости для мембраны с однослойным покрытием были получены последовательно при увеличении температуры. Значения, обозначенные буквами А и Б, были получены последовательно и последними в серии экспериментов с образцом. Между точками А и Б мембрана несколько раз прогревалась в вакууме при $T \leq 450$ °С. Снижение проницаемости, вероятно, связано с окислением алюминия (адгезионного подслоя) или алюминия в покрытии, не образовавшего нитрид (AlN). Как видно на рис. 15, в области температуры <360 °С водородопроницаемость мембраны с однослойным покрытием сравнима и даже несколько больше, чем мембраны без покрытия. Напомним (см. рис. 13), что для V—4Cr—4Ti без покрытия режим, близкий к DLR, достигается при $T_{эф} = 565$ °С и $p > 0,5$ Па, при снижении температуры до $T_{эф} = 474$ °С в диапазоне

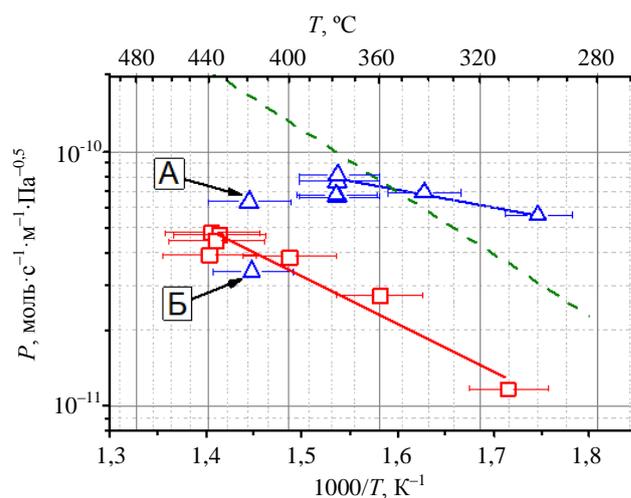


Рис. 15. Зависимость от обратной эффективной температуры констант проницаемости дейтерия для образцов с покрытиями и подложки V—4Cr—4Ti: — — — без покрытия, $P = 5,8 \cdot 10^{-7} e^{-46900/(RT)}$; Δ — однослойное покрытие, $P = 9,2 \cdot 10^{-10} e^{-13276/(RT)}$; \square — многослойное покрытие, $P = 1,45 \cdot 10^{-8} e^{-33865/(RT)}$

давления 0,5—1 Па показатель в зависимости проникающего потока от давления был выше ($J \sim p^{0,77}$), что соответствует промежуточному между DLR и SLR режиму проникновения. Ввиду этого в области температуры <474 °С формула для DLR, вероятно, даёт заниженную оценку на величину константы проницаемости. Существенное влияние поверхностных процессов на проникновение водорода через ванадий и сплавы на его основе часто наблюдается в экспериментах по проницаемости [50, 51, 54], что во многом обусловлено их высокой химической активностью и значительными коэффициентами диффузии и растворимости изотопов водорода. В результате присутствие даже незначительных концентраций примесей в водороде способствует значительному увеличению доли рекомбинационных процессов и уменьшению доли процессов диссоциативной хемосорбции на поверхности. Таким образом, в области низких давлений (или водорода с примесями) преобладание рекомбинационных процессов вызывает недонасыщенность экспонируемой поверхности водородом, что приводит к невыполнению закона Сивертса, и в результате наблюдается SLR $J \sim p$ (3). При большем давлении (чистом газе) равновесие на поверхности смещается в область диссоциативной хемосорбции и режим проникновения водорода может становиться ограниченным диффузией DLR (2). Данное обстоятельство, а также образование слоёв окислов на поверхности, по-видимому, и объясняет отклонение от рассчитанной максимальной константы водородопроницаемости $P = DS$ из обзора [29], в котором DS были получены независимо от P в экспериментах по водородопроницаемости [54].

Для описания эффективности работы покрытий в плане подавления проникновения водорода используют коэффициент снижения проницаемости

$$\text{PRF} = J_1/J_2, \quad (5)$$

где J_1 и J_2 — потоки, проникающие через мембрану без покрытия (подложку) и мембрану с покрытием. Стоит отметить, что величина снижения проникающих потоков также зависит и от водородопроницаемости подложки и для определения эффективности покрытия целесообразно рассматривать систему подложка—покрытие как многослойную мембрану. В общем случае это представляет собой достаточно сложную задачу: необходимы учёт коэффициентов рекомбинации на границе слоёв мембраны, учёт разности растворимостей на границах слоёв и т.д. Однако в режиме, ограниченном диффузией, поток, проникающий через многослойную мембрану, может быть записан как [55]

$$J_{\text{DLR}} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{L_i}{P_i p^{0,5}} \right)^{-1}, \quad (6)$$

где P_i — константа водородопроницаемости для i -го слоя мембраны; L_i — толщина i -го слоя; p — давление у входной поверхности мембраны. При сравнении с формулой Ричардсона (4) хорошо виден переход от случая многослойной мембраны к однослойной при $n = 1$. Величина проникающего потока через двухслойную мембрану, состоящую из подложки и покрытия, может быть описана выражением, полученным из (6) для $n = 2$:

$$J_{\text{DLR}} = p^{0,5} \left(\frac{P_1 P_2}{L_1 P_2 + L_2 P_1} \right) = p^{0,5} \frac{P}{L}, \quad (7)$$

где P_1 и L_1 (P_2 и L_2) — константа водородопроницаемости и толщина подложки (покрытия); P — определённое по результатам экспериментов значение константы водородопроницаемости мембраны с покрытием; $L = L_1 + L_2$ — толщина мембраны с покрытием. Тогда из выражений (7) и (5) можно выразить константу водородопроницаемости покрытия как

$$P_2 = \frac{P L_2 P_1}{P_1 L - P L_1} = \frac{L_2 P_1}{\text{PRF}(L - L_1)}. \quad (8)$$

При оценках подобного рода подразумевается однородность свойств покрытия по толщине. В противном случае необходимо рассматривать мембрану, состоящую из большего числа слоёв.

На рис. 16 показана температурная зависимость константы проницаемости исследованных в работе покрытий (P_2) по дейтерию, рассчитанная из выражения (8). Для сравнения также приведены данные по водородопроницаемости чистого алюминия, взятые из обзора [56].

В данной оценке толщины многослойного и однослойного покрытий были взяты равными 1 и 2,3 мкм соответственно. Поскольку P исследованной V—4Cr—4Ti-подложки и образца с однослойным покрытием оказались близкими величинами (см. рис. 15), для оценки водородопроницаемости однослойного покрытия P_2 за величину водородопроницаемости подложки P_1 была принята $P_1 = DS = 4 \cdot 10^{-9} \exp(24\,700/RT)$ моль·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-0,5} для чистого ванадия из обзорной работы [29] (см. рис. 14). Погрешностью на рис. 16 для образца с многослойным покрытием показана величина константы водородопроницаемости покрытия P_2 , если в качестве P_1 взять величину P_1 для чистого ванадия [29]. Как видно на рис. 16, процесс проникновения водорода в чистом алюминии обладает большей энергией активации по сравнению с исследованными в работе покрытиями, и, вероятно, их константы водородопроницаемости сравнимы в диапазоне температуры 550—590 °С.

Несмотря на то, что достаточно много работ посвящено исследованию свойств изоляционного покрытия AlN [17—23], в литературе практически отсутствуют данные по его водородной проницаемости. Исключение составляют данные, представленные в работе [57], в которых AlN-покрытие толщиной 0,4 мкм осаждалось ВЧ-магнетроном на подложку из аустенитной стали SS316L толщиной 0,5 мм. После 4 ч осаждения образец с покрытием выдерживался в атмосфере азота при температуре 600 °С в течение 1 ч. Стоит отметить, что данные, представленные в работе [57], не в полной мере согласуются с данными других работ. Так, например, энергия активации проницаемости дейтерия через подложку из стали SS316L и образца с покрытием оценивается авторами работы как $E_p = 43,83$ и $57,48$ кДж/моль соответственно. Хотя согласно литературным данным [58, 59] для сталей SS316IG, SS316L, как и многих других сталей аустенитного класса, E_p обычно больше и лежит в диапазоне 55—80 кДж/моль. Также стоит отметить, что калибровка QMS в работе [57], по-видимому, не проводилась и величины проницающих потоков даны в относительных величинах. Тем не менее авторы оценивают PRF образца с покрытием как 36—144 для диапазона температуры 600—250 °С. Таким образом, для оценки константы проницаемости AlN-покрытия по дейтерию P_2 в качестве константы водородопроницаемости подложки нами использовалась величина $P_1 = 4,6 \cdot 10^{-7} \exp(71\,200/RT)$ моль·м⁻¹·с⁻¹·Па^{-0,5} из работы [58]. Аналогично минимальное значение проницаемости AlN-покрытия по дейтерию было оценено при использовании константы водородопроницаемости подложки P_1 из работы [29], максимальное — из работы [60] с учётом изотопического эффекта (классическое приближение $P_{H_2}/P_{D_2} \sim 2^{0,5}$), которые показаны на рис. 17 диапазоном погрешностей.

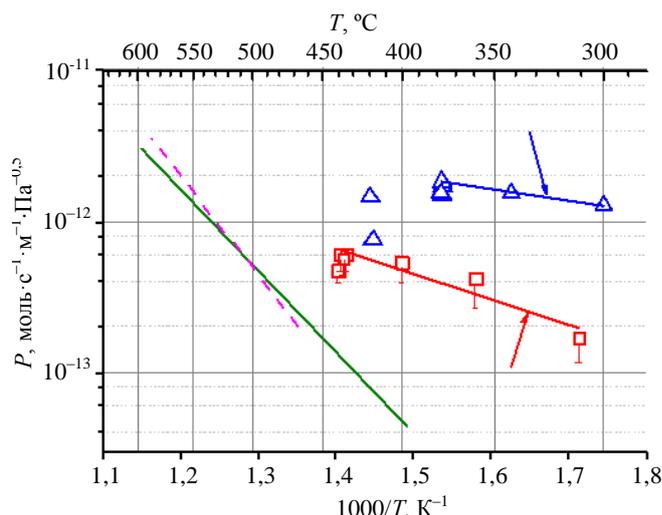


Рис. 16. Зависимость констант проницаемости дейтерия от обратной температуры для: \square — многослойного AlN-покрытия, подложка V—4Cr—4Ti (эта работа); \triangle — однослойного AlN-покрытия, подложка V, $P = DS$ (R.A. Causey); — — — $P_2 = 2,64 \cdot 10^{-11} \exp(-14480/RT)$; — — — $P_2 = 1,41 \cdot 10^{-10} \exp(-31846/RT)$. Литературные данные по константам проницаемости H_2 для чистого Al [56]: — — — $P_2 = 4,5 \cdot 10^{-5} \exp(-102766/RT)$ (Cochran, 1961); - - - - - $1,8 \cdot 10^{-4} \exp(-126795/RT)$ (Eichenauuer and Pebler, 1957)

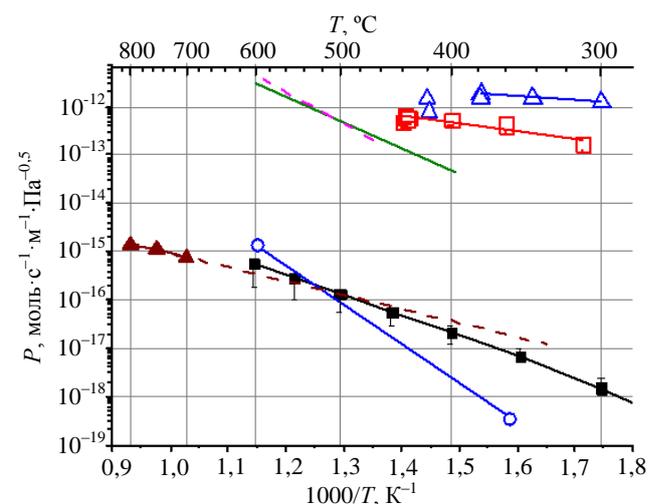


Рис. 17. Зависимость констант проницаемости дейтерия для AlN-покрытий, чистого Al и расчётных величин для AlN- и Al₂O₃-покрытий от обратной температуры: \square — многослойное AlN; \triangle — однослойное AlN; — — — Al, H_2 (Cochran, 1961) [56]; - - - - - Al, H_2 (Eichenauuer and Pebler, 1957) [56]; \circ — Al, H_2 (Eichenauuer, 1961) [56]; \blacksquare — AlN, расчёт, D_2 , $P_2 = 7,3 \cdot 10^{-11} \exp(-84807/RT)$ (Jie Wang, 2016) [57]; \blacktriangle — Al₂O₃, расчёт, D_2 (D. Levchuk, 2004) [61]

В работе [61] исследовалось проникновение дейтерия как через подложку из ферритно-мартенситной стали Eurofer толщиной 0,27 мм, так и через подложку с осаждённым Al_2O_3 -покрытием толщиной 1 мкм. Проницаемость образца с покрытием при взаимодействии с газообразным дейтерием оказалась на три порядка величины ниже, чем образца без покрытия ($\text{PRF} = 1000$). Проникновение дейтерия происходило в промежуточном между DLR и SLR режиме ($J \sim p^{0,7}$). Оцененная величина проницаемости Al_2O_3 -покрытия по дейтерию также приведена на рис. 17 — (\blacktriangle). На рисунке также приведены данные из работы [56] для, вероятно, окисленного алюминия (\circ).

Как видно на рисунке, оцененные величины констант проницаемости AlN - и Al_2O_3 -покрытий по дейтерию весьма близки и сопоставимы с данными для окисленного алюминия [56], что представляет собой крайне любопытный факт ввиду недостаточной освещённости AlN -покрытий в литературе по сравнению с Al_2O_3 в плане снижения проникновения водорода.

МОРФОЛОГИЯ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Фотографии образцов с покрытиями после экспериментов показаны на рис. 18. Видно, что многослойное покрытие оказалось существенно более устойчивым к термоциклированию, и в отличие от однослойного не отшелушилось. Растрескивание однослойного покрытия произошло вблизи края мембраны.

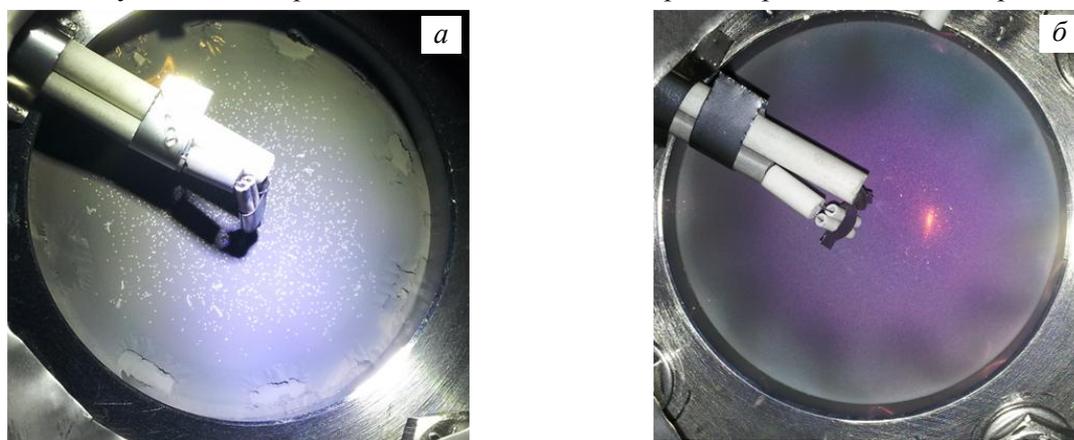
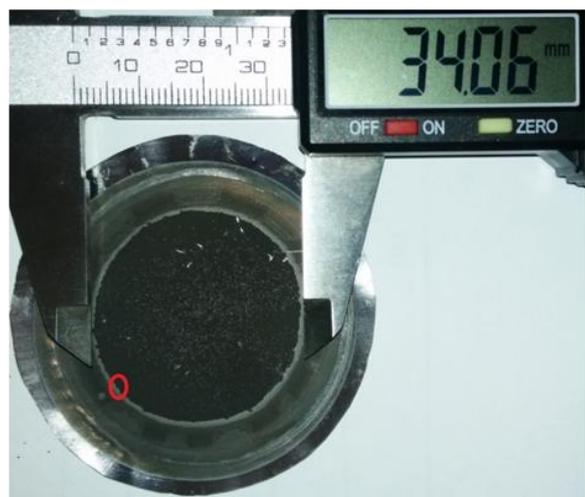
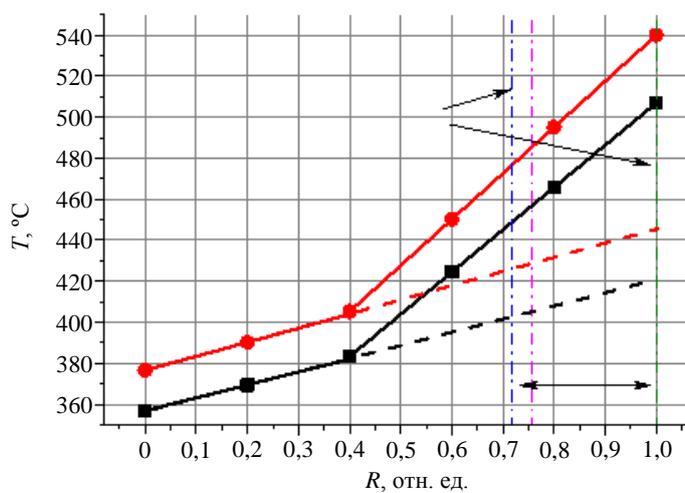


Рис. 18. Образцы с покрытием после экспериментов: *a* — однослойное покрытие; *б* — многослойное покрытие

На рис. 19, *a* показана фотография входной поверхности мембраны с однослойным покрытием после аккуратного извлечения образца из держателя. При демонтаже образца покрытие полностью отшелушилось с значительной площади мембраны. Вероятно, к отшелушиванию покрытия привело много-



a



б

Рис. 19. Фотография входной поверхности мембраны с однослойным покрытием после экспериментов и демонтажа образца из держателя (*a*); распределение температур в процессе экспериментов и прогревов образца в вакууме (*б*): — — — и — — — — границы области с отшелушившимся покрытием; \blacksquare — ЛЛР, $T_{\text{эф}} = 439$ °C, эксперимент; \bullet — ЛЛР, $T_{\text{эф}} = 466$ °C, прогрев; — — —, - - - - — ЛР

кратное чередование прогрева и остывания образца в ходе экспериментов при высоких температурах. Исходя из максимальных температур и предполагаемых температурных распределений (рис. 19, б) в экспериментах и при прогреве образца, разрушение покрытия, вероятно, произошло при достижении температуры $\sim 400\text{--}460\text{ }^\circ\text{C}$.

Микрофотография выделенной на рис. 19, а области мембраны представлена на рис. 20. Напомним, что суммарная толщина осаждённого однослойного покрытия составляла $\sim 2,3\text{ }\mu\text{м}$. Как видно на рис. 20, для области с отшелушившимся покрытием (I) (подслой из Al толщиной $\sim 0,8\text{ }\mu\text{м}$) характерна достаточно неоднородная структура. Ввиду чего верхний защитный слой из AlN (II), вероятно, отшелушился за счёт механических деформаций, возникающих в покрытии при нагреве, которые обусловлены отличиями в коэффициентах теплового расширения подложки из V—4Cr—4Ti и осаждённых подслоёв, а также их значительной толщиной. Также вероятно недостаточная адгезионная прочность между слоями AlN и Al.

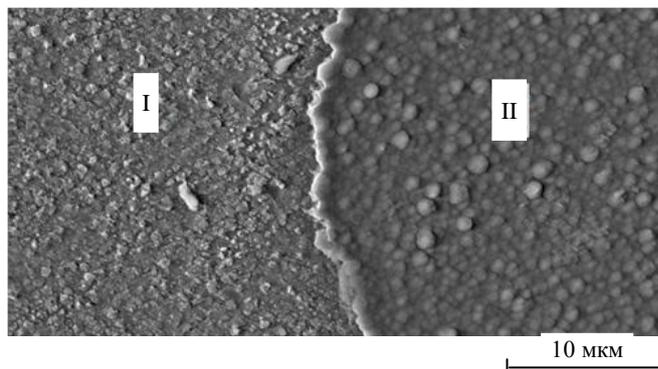


Рис. 20. Микрофотография выделенной на рис. 19, а области на лицевой поверхности мембраны с однослойным покрытием: I — область с отшелушившимся покрытием (Al); II — AlN-покрытие

Таким образом, отмеченное снижение проницаемости дейтерия через образец с однослойным покрытием при увеличении температуры (значения А и Б на рис. 15) может быть связано с растрескиванием AlN-покрытия и частичным окислением адгезионного подслоя, что представляется возможным ввиду наличия в остаточном вакууме в камере экспозиции паров воды ($\sim 10^{-5}\text{--}10^{-6}\text{ Па}$).

Многослойное покрытие осаждалось на более тонкий адгезионный подслоя из Al ($\sim 0,5\text{ }\mu\text{м}$), при этом толщина защитного слоя, состоявшего из пяти пар подслоёв AlN/Al, составляла $\sim 0,5\text{ }\mu\text{м}$ и была меньше толщины защитного слоя из AlN однослойного покрытия в ~ 3 раза. Толщина подслоёв из Al была в 3—10 раз меньше толщины подслоёв из AlN, совокупность которых составляла защитную часть многослойного покрытия. Толщина подслоя из AlN не превышала $0,1\text{ }\mu\text{м}$, при которой согласно [45, 46] образование поперечных столбчатых структур в нитридных покрытиях не происходит. В результате многослойное покрытие проявило большую механическую и когезионную прочность и стойкость при термоциклировании. Несмотря на несколько более высокие температуры прогрева мембраны с многослойным покрытием в ходе экспериментов, морфология входной и выходной поверхности образца не изменилась и неотличима от морфологии тех же поверхностей до экспериментов (см. рис. 11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что исследованные многослойное (пять слоёв) и однослойное (пара слоёв) AlN/Al-покрытия приводят к уменьшению проникающего потока изотопов водорода в несколько раз по сравнению с исследуемым в работе неполированным образцом из сплава V—4Cr—4Ti (вероятно, покрытым стойким слоем оксида титана, сегрегированного и окисленного в процессе термообработки в вакууме). По сравнению с литературными данными о проникновении водорода через ванадий и его сплавы с поверхностью, свободной от окислов, потоки через образцы с защитными покрытиями меньше на 3—4 порядка величины.

Оцененные константы проницаемости покрытий по дейтерию сопоставимы по абсолютной величине с проницаемостью чистого алюминия и, вероятно, при их выдержке в среде азота или кислорода при повышенных температурах способны продемонстрировать большую эффективность в плане снижения водородопроницаемости. Совершенствование технологии нанесения покрытий, вероятно, также сможет привести к повышению их эффективности. По совокупности свойств (термомеханических, изоляционных, умеренному распуханию под воздействием нейтронного облучения, теплопроводности на порядок больше, чем у оксидных покрытий) AlN-покрытия кажутся привлекательными для применения в ТЯР как в качестве изоляционного [17], так и в качестве покрытия, снижающего проницаемость изотопов водорода [57].

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-08-07625 А (в части исследования проницаемости дейтерия через ванадиевые мембраны с покрытием) и Российского научного фонда, грант № 17-72-20191 (в части исследования проницаемости ванадиевых мембран при плазменном облучении).

REFERENCES

1. **Subbotin M.L., Kurbatov D.K., Golubchikov L.G.** Socio-economic aspects of the use of structural materials critical for development of fusion power engineering. Vanadium alloys. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2009, № 1, pp. 30—41 (in Russian).
2. **Shikov A.K., Beliakov V.A.** Overview of recent Russian materials and technologies R&D activities related to ITER and DEMO constructions. — J. of Nucl. Mater., 2007, vol. 367—370, pp. 1298—1304.
3. **Votinov S.N., Bondarenko G.G., Dedyurin A.I., Borovitskaya I.V.** Corrosion resistance of vanadium alloys in lithium under neutron irradiation. — Metally (Metals), 2003, № 2, pp. 67—73 (in Russian).
4. **Grossbeck M.L.** Creep of V—4Cr—4Ti in a lithium environment. — J. of Nucl. Mater., 2002, vol. 307—311, pp. 615—619.
5. **Alekseev O.A., Votinov S.N., Gubkin I.N., Karasev Yu.V., Kolotushkin V.P., Nikulin S.A., Potanina L.V., Sergeev S.G., Sokolovskiy D.V.** Vanadium alloy, clad with ferritic stainless steel, is a material of fuel rods shells of fast neutron reactors. — Perspektivnye materialy (Perspective materials), 2009, № 4, pp. 34—42 (in Russian).
6. **Blokhin D.A., Potapenko M.M., Chernov V.M., Blokhin A.I., Demin N.A., Sipachev I.V.** Nuclear physical properties of V—4Ti—4Cr alloy under conditions of long-term neutron irradiation in fast BH-600 and thermonuclear DEMO-RF reactors. — Perspektivnye materialy (Perspective materials), 2010, № 5, pp. 41—47 (in Russian).
7. **Kolotov V.P.** Theoretical and experimental approaches to solving problems of activation analysis, gamma-spectrometry and low activated materials creation. Autoref. of dis. for scientific degree of the doctor of chemical sciences. V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical chemistry of RAS. Moscow, 2007 (in Russian).
8. **Loomis B.A., Smith D.L., Garner F.A.** Swelling of neutron-irradiated vanadium alloys. — J. of Nucl. Mater., 1991, vol. 179—181, part 1, pp. 771—774.
9. **Smith D.L., Chung H.M., Loomis B.A., Tsai H.-C.** — Ibid., 1996, vol. 233—237, p. 356
10. **Fujiwara M., Takanashi K., Satou M., Hasegawa A., Abe K., Kakiuchi K., Furuya T.** Influence of Cr, Ti concentrations on oxidation and corrosion resistance of V—Cr—Ti type alloys. — Ibid., 2004, vol. 329—333, № 1—3, part A, pp. 452—456.
11. **Markovskij D.V., Forrest R.A., Freiesleben H., Richter D., Seidel K., Unholzer S., Kovalchuk V.D., Tereshkin V.I.** Experimental investigation of radioactivities induced in fusion reactor structural materials by 14-MeV neutrons. — Fusion Engineering and Design, 2000, vol. 51—52, pp. 695—700.
12. **Chernov V.M., Leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M., Budylnkin N.I., Devyatko Yu.N., Ioltoukhovskiy A.G., Mironova E.G., Shikov A.K., Sivak A.B., Yermolaev G.N., Kalashnikov A.N., Kuteev B.V., Blokhin A.I., Loginov N.I., Romanov V.A., Belyakov V.A., Kirillov I.R., Bulanova T.M., Golovanov V.N., Shamardin V.K. et al.** Structural materials for fusion power reactors — the RF R&D activities. — Nuclear Fusion, 2007, vol. 47, № 8, pp. 839—848.
13. **Kupriyanov I.B., Bazaleev E.N., Kurbatova L.A., Lyublinski I.E., Vertkov A.V., Evtikhin V.A.** Some features of beryllium corrosion behavior in Be-liquid Li—V—4Ti—Cr alloy system. — Fusion Engineering and Design, 2005, vol. 75—79, pp. 885—889.
14. **Budilkin N.I., Alekseev A.B., Golikov I.V., Kazennov Yu.I., Khramtsov V.F., Mironova E.G., Tselishev A.V.** Comparison of mechanical properties and structure of vanadium alloys relevant to demo conditions of the first wall and blanket. — J. of Nucl. Mater., 1996, vol. 233—237, pp. 431—437.
15. **Chen J.M., Chernov V.M., Kurtz R.J., Muroga T.** Overview of the vanadium alloy researches for fusion reactors. — Ibid., 2011, vol. 417, issue 1—3, pp. 289—294.
16. **Bhattacharyay R.** Indian TBM team. Status of Indian LLCB TBM program and R&D activities. — Fusion Engineering and Design, 2014, vol. 89, issue 7—8, pp. 1107—1112.
17. **Lyublinski I.E., Evtikhin V.A., Vertkov A.V., Ezhov N.I., Shcherbakov V.M.** Experimental study of lithium MHD flow in slotted channel from V—4Ti—4Cr alloy. — Ibid., 2005, vol. 75—79, pp. 1071—1074.
18. **Smith D.L., Natesan K., Park J.-H., Reed C.B., Mattas R.F.** Development of electrically insulating coatings on vanadium alloys for lithium-cooled blankets. — Ibid., 2000, vol. 51—52, pp. 185—192.
19. **Yano T., Futamura Y., Imai M., Yoshida K.** Recovery behavior of neutron-induced damage of AlN irradiated at higher temperatures by thermal annealing. — J. of Nucl. Mater., 2013, vol. 440, issue 1—3, pp. 495—499.
20. **Smith D.L., Park J.-H., Lyublinski I., Evtikhin V., Perujo A., Glassbrenner H., Terai T., Zinkle S.** Progress in coating development for fusion systems. — Fusion Engineering and Design, 2002, vol. 61—62, pp. 629—641.
21. **Sawada A., Suzuki A., Terai T., Muroga T.** Properties of AlN coatings produced by RF sputtering method. — J. of Nucl. Mater., 2004, vol. 329—333, part B, pp. 1411—1413.
22. **Sawada A., Suzuki A., Terai T.** Lithium compatibility of insulator coatings fabricated by RF sputtering method. — Fusion Engineering and Design, 2006, vol. 81, issue 1—7, pp. 579—582.
23. **Yano T., Ichikawa K., Akiyoshi M., Tachi Y.** Neutron irradiation damage in aluminum oxide and nitride ceramics up to a fluence of $4.2e + 26 \text{ n/m}^2$. — J. of Nucl. Mater., 2000, vol. 283—287, pp. 947—951.

24. **Shikov A.K., Beliakov V.A.** Overview of recent Russian materials and technologies R&D activities related to ITER and DEMO constructions. — *Ibid.*, 2007, vol. 367—370, pp. 1298—1304.
25. **Koyama M., Fukumoto K., Matsui H.** Effects of purity on high temperature mechanical properties of vanadium alloys. — *Ibid.*, 2004, vol. 329—333, pp. 442—446.
26. **Chen J., Qiu S., Yang L., Xu Z., Deng Y., Xu Y.** Effects of oxygen, hydrogen and neutron irradiation on the mechanical properties of several vanadium alloys. — *Ibid.*, 2002, vol. 302, issue 2—3, pp. 135—142.
27. **Chen J.M., Qiu S.Y., Muroga T., Xu Y., Nagasaka T., Chen Y., Deng Y., Xu Z.Y.** The hydrogen-induced ductility loss and strengthening of V-base alloys. — *Ibid.*, 2004, vol. 334, issue 2—3, pp. 143—148.
28. **Muroga T., Nagasaka T., Iiyoshi A., Kawabata A., Sakurai S., Sakata M.** NIFS program for large ingot production of a V—Cr—Ti alloy. — *Ibid.*, 2000, vol. 283—287, pp. 711—715.
29. **Causey R.A., Karnesky R.A., San Marchi C.** Tritium Barriers and Tritium Diffusion in Fusion Reactors. — In: *Comprehensive Nuclear Materials*. — Oxfor: Elsevier, 2012, pp. 511—549.
30. **Franza F., Boccaccini L.V., Ciampichetti A., Zucchetti M.** Tritium transport analysis in HCPB DEMO blanket with the FUS-TPC code. — *Fusion Engineering and Design*, 2013, vol. 88, issue 9—10, pp. 2444—2447.
31. **D'Auria V., Dulla S., Ravetto P., Savoldi L., Utili M., Zanino R.** Design of a permeator-against-vacuum mock-Up for the tritium extraction from PbLi at low speed. — *Ibid.*, 2017, vol. 121, pp. 198—203.
32. **Garcinuño B., Rapisarda D., Fernández I., Moreno C., Palermo I., Ibarra Á.** Design of a permeator against vacuum for tritium extraction from eutectic lithium-lead in a DCLL DEMO. — *Ibid.*, 2017, vol. 117, pp. 226—231.
33. **Hatano Y., Busnyuk A., Alimov V., Livshits A. I., Nakamura Y., Matsuyama M.** Influence of oxygen on permeation of hydrogen isotopes through group 5 metals. — *Fusion Science and Technology*, 2008, vol. 54, issue 2, pp. 526—529.
34. **Livshits A.I., Notkin M.E., Samartsev A.A., Busnyuk A.O., Doroshin A.Yu., Pistunovich V.I.** Superpermeability to fast and thermal hydrogen particles: applications to the pumping and recycling of hydrogen isotopes. — *J. of Nucl. Mater.*, 1992, vol. 196, pp. 159—163.
35. **Musyaev R.K., Lebedev B.S., Yukhimchuk A.A., Busnyuk A.O., Samartsev A.A., Notkin M.E., Livshits A.I.** Study of the phenomenon of hydrogen isotope superpermeation through a vanadium membrane at «Prometheus». — *VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion)*, 2008, № 2, pp. 26—31 (in Russian).
36. **Nakamura Y., Sengoku S., Nakahara Y., Suzuki H., Ohyabu N., Busnyuk A., Notkin M., Livshits A.** Deuterium pumping experiment with superpermeable Nb membrane in JFT-2M tokamak. — *J. of Nucl. Mater.*, 2000, vol. 278, issue 2, pp. 312—319.
37. **Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I.** Pd—V—Pd composite membranes: hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. — *J. of Membrane Science*, 2014, vol. 457, pp. 103—112.
38. **Kuteev B.V., Shpanskiy Yu.S., DEMO-FNS Team.** Status of DEMO-FNS development. — *Nucl. Fusion*, 2017, vol. 57, p. 076039 (8 p.).
39. **Sergeev V.Yu., Kuteev B.V., Bykov A.S., Gervash A.A., Glazunov D.A., Goncharov P.R., Dnestrovskij A.Yu., Khayrutdinov R.R., Klishchenko A.V., Lukash V.E., Mazul I.V., Molchanov P.A., Petrov V.S., Rozhansky V.A., Shpanskiy Yu.S., Sivak A.B., Skokov V.G., Spitsyn A.V.** Conceptual design of divertor and first wall for DEMO-FNS. — *Ibid.*, 2015, vol. 55, p. 123013 (11 p.).
40. **Skovoroda A.A., Svishchov V.S., Spitsyn A.V.** Plasma-driven superpermeation of hydrogen through Nb membranes: bulk effects. — *J. of Nucl. Mater.*, 2002, vol. 306, pp. 232—240.
41. **Golubeva A.V., Bobyr N.P., Cherkez D.I., Spitsyn A.V., Mayer M., Gasparyan Yu.M., Efimov V.S., Chernov V.M., Leontieva-Smirnova M.V.** Hydrogen interaction with the low activation ferritic-martensitic steel EK-181 (Rusfer). — *Ibid.*, 2013, vol. 438, pp. 983—987.
42. **Golubeva A.V., Cherkez D.I., Spitsyn A.V., Yanchenkov S.V.** Facility for studying the permeability of materials under plasma irradiation. — *Pribory i tekhnika eksperimenta (Instruments and experimental technique)*, 2017, № 6, pp. 67—77 (in Russian).
43. **Cherkez D.I., Anan'ev A.A., Spitsyn A.V., Mednikov A.A.** Stand for calibration of the device for mass spectrometric measurement of gas flows. Pat. № 2616927. Russian Federation, applicant and patent holder NRC «Kurchatov Institute» № 2015156993; inq. 30.12.2015; publ. 18.04.2017 (in Russian).
44. **Potapenko M.M., Chernov V.M., Shikov A.K., Vedernikov G.P. et al.** Production of ingots and flat products from low-activated vanadium alloys of high purity. — *VANT. Ser. Materialovedenie i novye materialy (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Material authority and new materials)*, 2005, issue 1(64), pp. 340—347 (in Russian).
45. **Spitsyn A.V., Bobyr N.P., Cherkez D.I., Golubeva A.V., Anan'ev S.S., Obrezkov O.I., Atamanov M.V., Molchanov A.N.** Multilayer protective coating for structural materials. Pat. № 2534710. Russian Federation, МИК7 C23C 28/00, C23C 14/16, B82Y 30/00; applicant and patent holder NRC «Kurchatov Institute». № 2013121750/02; inq. 14.05.2013; publ. 10.12.2014. — *Bull.* № 34, p. 8 (in Russian).
46. **Thornton J.A., Hoffman D.W.** Stress-related effects in thin films. — *Thin Solid Films*, 1989, vol. 171, issue 1, p. 5—31.
47. **Pisarev A.A., Tsvetkov I.V., Marenkov E.D., Yarko S.S.** The permeability of hydrogen through metals. Tutorial. — M.: MEFPhI, 2008. 144 p. (in Russian).
48. **Pisarev A., Bacherov A.** — *Physica Scripta*, 2004, vol. 108, pp. 124—128.
49. **Pisarev A., Shestakov V., Hayakawa R., Hatano Y., Watanabe K.** Gas-driven hydrogen permeation in the surface-limited regime. — *J. of Nucl. Mater.*, 2003, vol. 320, issue 3, pp. 214—222.
50. **Kulsartov T.V., Shestakov V.P., Tazhibaeva I.L., Kenzhin E.A.** — *Ibid.*, 2000, vol. 283—287, pp. 872—875.
51. **Romanenko O.G., Tazhibaeva I.L., Shestakov V.P., Klepikov A.K., Chikhray Y.V., Golossanov A.V., Kolbasov B.N.** Hydrogen gas driven permeation through vanadium alloy VCr₆Ti₅. — *Ibid.*, 1996, vol. 233—237, pp. 376—380.
52. **Hayakawa R., Hatano Y., Fukumoto K., Matsui H., Watanabe K.** Influence of heat treatment on hydrogen ingress into V—4Cr—4Ti alloy. — *Ibid.*, 2004, vol. 329—333, part A, pp. 411—415.
53. **Hayakawa R., Hatano Y., Fujii K., Fukumoto K., Matsui H., Watanabe K.** Surface segregation and oxidation of Ti in a V—Ti alloy. — *Ibid.*, 2002, vol. 307—311, part 1, pp. 580—584.

54. **Namba T., Miyaguchi H. et al.** Hydrogen permeation through vanadium and the effect of surface impurity layer on it. — *Ibid.*, 1982, vol. 105, issue 2—3, pp. 318—325.
55. **Marenkov E.D.** The effect of hydrogen transport in the first wall of thermonuclear reactors on recycling. Dissertation for scientific degree of the cand. of phys.-math. sciences. Moscow, 2013 (in Russian).
56. **Steward S.A.** Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials. — Lawrence Livermore National Laboratory University of California. Livermore, California, 94550, 1983.
57. **Wang J., Li Q., Xiang Q.-Y., Cao J.-Li.** Performances of AlN coatings as hydrogen isotopes permeation barriers. — *Fusion Engineering and Design*, 2016, vol. 102, pp. 94—98.
58. **Lee S.K., Yun S.-H., Joo H.G., Noh S.J.** Deuterium transport and isotope effects in type 316L stainless steel at high temperatures for nuclear fusion and nuclear hydrogen technology applications. — *Current Applied Physics*, 2014, vol. 14, issue 10, pp. 1385—1388.
59. **Reiter F. et al.** Interaction of hydrogen isotopes with stainless steel 316L. — *Fusion Technology*, 1985, vol. 8, pp. 2344—2351.
60. **Esteban G.A., Perujo A., Douglas K., Sedano L.A.** Tritium diffusive transport parameters and trapping effects in the reduced activating martensitic steel OPTIFER-IVb. — *J. of Nucl. Mater.*, 2000, vol. 281, issue 1, pp. 34—41.
61. **Levchuk D., Koch F., Maier H., Bolt H.** Deuterium permeation through Eurofer and α -alumina coated Eurofer. — *Ibid.*, 2004, vol. 328, issue 2—3, pp. 103—106.

AUTHORS

Cherkez D.I. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; cherkez_DI@nrcki.ru

Spitsyn A.V. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Spitsyn_AV@nrcki.ru

Golubeva A.V. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Golubeva_AV@nrcki.ru

Obrezkov O.I. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Obrezkov_OI@nrcki.ru

Ananyev S.S. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Ananyev_SS@nrcki.ru

Bobyry N.P. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Bobyr_NP@nrcki.ru

Chernov V.M. Public JSC «A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials», Rogova ul. 5a, 123060 Moscow, Russia; VMChernov@bochvar.ru

Received 23 March 2018
Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2018, vol. 41, issue 2, pp. 41—58