Костянтин ЛОБАЧ, Олександр КУПРІН, Віктор ВОЄВОДІН, Сергій САЄНКО, Ігор КОЛОДІЙ

МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ОБОЛОНКОК ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ВОДО-ОХОЛОДЖУВАНИХ ЯДЕРНИХ РЕАКТОРІВ, ТОЛЕРАНТНИХ ДО АВАРІЇ: ПРОБЛЕМИ І ПЕРСПЕКТИВИ

Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» вул. Академічна, 1, Харків, 61108, Україна. E-mail: voyev@kipt.kharkov.ua

Kostiantyn LOBACH, Oleksandr KUPRIN, Sergiy SAYENKO, Victor VOYEVODIN, Igor KOLODIY

MATERIALS OF CLADDINGS FOR ACCIDENT TOLERANT FUEL OF WATER-WATER COOLANT NUCLEAR REACTORS: CHALLENGES AND PROSPECTS

National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" 1, Akademicheskaya St., Kharkov, 61108, Ukraine. E-mail: voyev@kipt.kharkov.ua

ABSTRACT

This article shows the main directions for development of loss-of-coolant accident tolerant fuel claddings for water-cooled reactors. The authors present the main NSC KIPT research results on the development of materials intended for the ATF claddings. In particular, chromium vacuum-arc coatings have been developed for creating the ATF claddings to be used in water-cooled reactors of PWR and BWR types. It is demonstrated that SiC ceramics with chromium doping have improved the mechanical properties as well as the resistance to hydrothermal corrosion under normal operating conditions of water-cooled reactors and can be used as of SiC-matrix in SiC/SiC composites in manufacturing of fuel element claddings. Fe-Cr-Al based alloys with various alloying elements were also obtained. These alloys show high efficiency to high-temperature oxidation in air.

KEY WORDS: loss-of-coolant accident, accident-tolerant fuel, fuel claddings, zirconium alloys, oxidation, protective coatings, silicon carbide, SiC/SiC composites, corrosion, Fe-Cr-Al based alloys.

ВСТУП

Термін АТFC (Accident Tolerant Fuel Cladding – стійка до аварій паливна оболонка) для водо-охолоджуваних реакторів виник після аварії на атомній електростанції (AEC) Фукусіма в Японії в березні 2011 року. Тоді в 130 km від берега Японії відбувся 9 бальний землетрус, який призвів до руйнування ліній електроживлення AEC. А цунамі, який почався згодом, затопив і вивів з ладу аварійні дизельні генератори, які знаходилися на нижніх рівнях майданчика AEC, що призвело до остаточного і повного відключення станції – Station Blackout (SBO) від подачі електроенергії і як наслідок до втрати теплоносія – Loss-of-Coolant Accident (LOCA) [1]. При такому типі аварій в ядерному реакторі продовжується інтенсивне тепловиділення, з підвищенням температури за рахунок ядерних реакцій в паливних таблетках UO₂ і приблизно з 950 °C починається реакція між цирконієвої оболонкою ТВЕЛ та паром – паро-цирконієва реакція:

$$Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2 + Q$$
 (1)

При температурі 1200°С дана реакція вже починає розвиватися стрімко з великим виділенням тепла і стає самопідтримною, що призводить до розплавлення оболонки ТВЕЛ [2]. З виділенням тепла також має місце і велика кількість виділення водню – так на 1 g Zr, що прореагував, виділяється до 0,5 l H₂, який накопичується всередині реактора та реакторного блоку, що неминуче призводить до вибухонебезпечної ситуації.

На сьогоднішній день в світі в усіх водо-охолоджуваних реакторах використовуються паливні оболонки з цирконієвих сплавів (Е110, М5, Zirlo, Циркалой 4 тощо), тому небезпека важких наслідків в разі виникнення аварії із втратою теплоносія залишається. Створення оболонок ТВЕЛ, що стійкі до аварійних умов (ATFC), має значно підвищити безпеку використання сучасної ядерної енергетики. Наукові дослідження щодо створення ATFC просуваються за різними напрямками та відрізняються за термінами своєї реалізації:

1) Короткострокові технології – передбачають нанесення захисних покриттів на поверхню існуючих оболонок з цирконієвих сплавів (покриття на основі FeCrAl, Cr, SiC, MAX-фази);

2) Середньострокові технології – передбачають повну заміну оболонки, виготовленими з інших матеріалів (металеві сплави на основі FeCrAl, Mo/FeCrAl та керамічніна основі SiC);

3) Довгострокові технології – передбачають модифіковане ядерне паливо (U-Mo, U_3Si_2 , $U^{15}N, U^{11}B_2$) [3].

Усі ці дослідження спрямовані на зменшення навантаження на систему охолодження під час аварій LOCA шляхом зменшення швидкості та загального обсягу виділеного тепла (Q), яке утворюється при окисленні оболонки під дією високотемпературного пару, що, насамперед, знижує швидкість підйому температури. Більш повільне підвищення температури стримує процес розвитку реакції (1), що забезпечує додатковий час для усунення аварії та її подальшого розвитку [4]. Таким чином, для створення ATF палива потрібні матеріали зі значно вищою стійкістю до окислення високотемпературним паром, ніж мають сучасні цирконієві оболонки. Після аварії на Фукусімі по всьому світу були започатковані різні програми досліджень і розробок (R&D) для розв'язання цього питання [5]. Проведені дослідження показали, що хоч високотемпературний пар ϵ і набагато більш агресивним середовищем, ніж сухий O₂ [6], та для захисту цирконієвих сплавів можуть бути використані оксидні плівки. Плівки мають бути стійкими до окислення у високотемпературному парі та фізично й хімічно стабільними, діючи як бар'єри, тобто шляхом обмеження твердофазної дифузії між основним матеріалом і O, OH та H₂O. Такі властивості мають три класи захисних плівок: оксид хрому, алюмінію та силікату [7].

Хоча оксид цирконію виявляє виняткову термодинамічну стабільність у водяному парі, але при T > 1100 °C він є швидким провідником кисню і не захищає основний метал Zr. З іншого боку, оксид хрому, оксид алюмінію та оксид кремнію демонструють прийнятну стабільність у високотемпературному парі, вони можуть реагувати з паром і випаровуватися при підвищених температурах [8, 9], хоча й повільно, діючи як ефективні бар'єри для дифузії продуктів реакції (кисню та водню). Швидкість окислення таких плівок приблизно на два порядки нижча. Це зниження швидкості окислення безпосередньо призводить до зниження швидкості генерації тепла і водню в водо-охолоджуваних реакторах під час аварії типу LOCA.

У даній статті пропонується стислий огляд результатів досліджень, отриманих в ННЦ ХФТІ за двома основними напрямками (коротко та середньострокові технології) створення оболонок палива ATFC, що активно розвиваються в різних міжнародних програмах.

ПОКРИТТЯ ДЛЯ ОБОЛОНОК ТВЕЛ

Очевидним та еволюційним підходом до створення АТFC є нанесення на поверхню оболонки з цирконієвих сплавів захисних покриттів. Необхідно, щоб покриття мали максимальну адгезію та були хімічно стабільними з оболонкою під час нормальної експлуатації у воді (T=350 °C, P=15 MPa) першого контуру реактора та захищали оболонку від швидкого окислення в умовах аварії типу LOCA. Як зазначено вище, матеріали, що здатні виявляти стійкість до окислення в високотемпературному пару, – це оксиди хрому, алюмінію та кремнію. Тому будь-яке захисне покриття оболонки АТFC повинно містити принаймні один з цих елементів: Сг, Al або Si. Захисні покриття повинні мати радіаційну стійкість не меншу, ніж цирконієва оболонка, на яку вони осаджені.

Експериментальні дослідження показують, що серед широкого спектру захисних покриттів, нанесені на цирконієві сплави різними методами, найкращі захисні властивості мають хромові покриття отримані методами фізичного осадження (PVD) [10].

У ННЦ-ХФТІ проводяться комплексні роботи з розробки та нанесення захисних вакуумно-дугових покриттів на фрагменти твельних трубок з цирконієвих сплавів та вивчення їх впливу на механічні властивості при різних температурах [11-13], стійкості до окислення та насичення воднем [14-16] і дослідження радіаційної стійкості [17].

Вакуумно-дуговий метод осадження покриттів серед інших методів фізичного осадження має суттєву перевагу – це високий ступінь іонізації осаджуваного матеріалу, що дозволяє отримувати відносно тонкі покриття ~ 10 ÷ 20 µm без наскрізних пір з високою адгезією. Цей метод дозволяє отримувати наноструктурні, багатошарові, в тому числі керамічні покриття за

температури осадження, яка не перевищує фінішну обробку оболонок з цирконієвих сплавів (~450 °C), що не призводить до структурних змін у виготовлених твелах та не знижує їх механічні властивості при температурах випробувань 20 та 350 °C [15-17].

Розроблені багатошарові покриття Cr/CrN та Cr, які при товщині ~ 10 µm суттєво уповільнюють швидкість окислення цирконієвих сплавів на повітрі та у водяному парі при температурі 1100 °C протягом не менше 3600 s. Стійкість покриттів на сплавах E110 i Zr1Nb до окислення на повітрі при температурах випробувань від 660 до 1100 °C не залежить від типу сплаву і фазових перетворень у цирконію. Висока стійкість розроблених покриттів обумовлена формуванням на їх поверхні щільного шару оксиду хрому (рис. 1) [14-16].



Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення шліфів трубок із сплаву Е110 після окислення у повітрі при 1100 °С протягом 3600 s: *a* – без покриття, *b* – із захисним покриттям Cr (10 µm) [16].
Fig. 1. SEM images of E110 alloy tubes after oxidation in air at 1100 °C for 3600 s: *a* – without coating, *b* – with protective Cr coating (10 µm) [16].

Дослідження радіаційної стійкості хромових покриттів проводили методами ПЕМ після опромінення на прискорювачі «ЕСУ-2» іонами Ar⁺ з енергією 1,4 MeV при температурі 400 °C в інтервалі доз 5-25 dpa [17]. Вакуумно-дугові хромові покриття у вихідному стані мають дрібнокристалічну структуру (рис. 2 *a*) з середнім розміром зерен ~ 250 nm. У середині зерен присутні дислокації із щільністю ~ 8×10^{14} m⁻². Електронограма хромового покриття (рис. 2 *a*, вставка), містить текстурні максимуми у вигляді точок, що вказує на орієнтований ріст деяких зерен. Поряд з точками присутні максимуми у вигляді дужок, які свідчать про присутність зерен із випадковою орієнтацією.



Рис.2. ПЕМ зображення структури вакуумно-дугового Сг покриття: *а* – до опромінення та *b* – після опромінення дозою 25 dpa [17].

Fig. 2. Structure of the vacuum-arc Cr coatings (TEM): a – before and b – after irradiation to 25 dpa [17].

Встановлено, що радіаційне розпухання хромових покриттів при опроміненні дозою 5 dpa становить ~ 0,16%, а при збільшенні дози до 25 dpa досягає 0,66% (рис. 2 *b*), що свідчить про високу радіаційну стійкість розроблених хромових покриттів.

Наведені результати досліджень наочно показують, що вакуумно-дугові хромові покриття можуть бути використані для забезпечення захисту від корозії оболонок з цирконієвих сплавів для водо-охолоджуваних реакторів типу PWR та BWR.

ОБОЛОНКИ ТВЕЛ НА ОСНОВІ КАРБІДУ КРЕМНІЮ (SIC)

Матеріали на основі SiC наділені такими привабливими властивостями, як стійкість до високотемпературного окислення [7], міцність, високотемпературна хімічна та радіаційна стійкість, що робить їх найперспективнішими для застосування в якості оболонки палива ATF в водо-охолоджуваних реакторах. На сьогодні у світі R&D по отриманню оболонок на основі SiC переважно проводяться за двома окремими напрямками:

1. Метод хімічного просочування парами – Chemical Vapor In filtration (CVI) є найпоширенішим підходом у світі для виробництва оболонок. Цей метод включає в себе осадження SiC з газової фази на волокна SiC, що призводить до отримання високочистого і кристалічного композиту SiC з високою радіаційною стійкістю, але з відносно низькою щільністю (пористість становить 10-25 %) [18].

2. Метод просочування нанопорошків і утворення евтектичної фази – Nano-Infiltration and Transient Eutectic-phase (NITE) переважно застосовується в Японії, включає в себе просочування тканини з волокон SiC нанопорошком β-SiC з подальшим використанням методу гарячого пресування (ГП) для виробництва оболонок з SiC/SiC композиту. Цей метод забезпечує отримання високощільного матеріалу з поліпшеними фізико-механічними властивостями [19].

У ННЦ-ХФТІ проводяться дослідження з розробки матеріалів на основі SiC, що отримані методом високошвидкісного гарячого пресування (ВГП) [20] та дослідження впливу легуючих домішок на механічні характеристики SiC [21] та корозійну стійкість в гідротермальних умовах [22].

У роботі [20] проведені дослідження встановлення оптимальних технологічних параметрів для отримання високощільної SiC кераміки, методом ВГП. Цей метод заснований на прямому пропусканні струму через прес-форму та матеріал, що спікається і має суттєву перевагу над методом ГП в швидкості процесу спікання (до 400°С/тіп). Так під час швидкого нагрівання, процес спікання миттєво проходить через низькотемпературну стадію, де механізми зростання зерен зазвичай домінують, і переходить на високотемпературну стадію, де вже переважають механізми ущільнення. Також концентрація тепловиділення на поверхні частинок викликає плавлення поверхневих шарів і руйнування оксидних плівок, що призводить до прискорення хімічних реакцій [23].

На рис. З наведено структури поперечного перерізу SiC кераміки отриманої за не/та оптимальними технологічними параметрами методу ВГП. Встановлено, що найкращі фізикомеханічні властивості SiC кераміка отримує при температурі спікання T = 2050 °C, тиску P = 40 MPa та часу витримки під тиском φ = 30 min. Отримана кераміка має високу щільність (до 99,4% від теоретичної), твердість – 27,3±0,5 GPa та монолітну і однорідну структуру з чітко визначеними межами зерен та з ознаками крихкого руйнування, що є наслідком руйнування шарової структури, яка властива SiC кераміці з високими механічними властивостями (рис. 3 *b*).



Рис 3. Мікроструктура поперечного перерізу SiC кераміки: *a* – неоптимальні параметри, *b* – оптимальні параметри метода ВГП [20]. Fig.3. Microstructure of the cross-section of the SiC ceramics: *a* – non-optimal parameters, *b* – optimal parameters of the HSHP method [20].

У роботі [21] проведено дослідження по поліпшенню фізико-механічних властивостей SiC шляхом введення різних легуючих домішок (табл. 1).

Зразки	Щільність, g/sm ³	Відкрита пористість, %	Твердість Н _v , GPa	Тріщиностійкість K_{1c} , MPa·m ^{1/2}	
SiC	3.19	0	27.3	4.3	
SiC +Cr	3.16	0-1	28.0	6.2	
SiC +Si	3.18	0-1	30.0	4.7	

Таблиця 1. Значення твердості та в'язкості руйнування SiC Table 1. The hardness and the fracture toughnessof SiC samples

Як видно з отриманих даних, при аналогічних параметрах щільності, відкритої пористості та твердості значення в'язкості руйнування зросли, в зразках з добавками Cr. Так, параметри в'язкості руйнування зростають на 25–30 %, з $K_{1c} = 4,3$ МРа·m^{1/2} для керамічних зразків SiC до $K_{1c} = 6,2$ МРа·m^{1/2} для зразків SiC з добавками Cr. На рис. 4 наочно показано вплив домішки Cr на коефіцієнт в'язкості руйнування. Так при однаковому навантажені в 9,81 N помітно, що в зразку SiC з домішками Cr (рис. 4 *b*) помітні тріщини не спостерігаються, тоді як в чистому зразку SiC (рис. 4 *a*) такі тріщини утворюються.



Рис. 4. Вплив Cr на коефіцієнт в'язкості руйнування SiC: a – чистий зразок SiC, b – зразок з домішками Cr [21] Fig.4. Influence of the Cr on the fracture toughness coefficient of SiC: a – initial SiC sample, b – sample with Cr additives [21]

Отримані результати можуть бути враховані та значно вплинути на технологію виробництва SiC-матриці в SiC/SiC композиті для виготовлення оболонок ТВЕЛ, оскільки існує проблема виготовлення тонкостінних трубок (оболонок) з крихкої кераміки SiC, яка має низькі значення коефіцієнта в'язкості руйнування.

У роботі [22] проведено дослідження вивчення поведінки SiC кераміки в гідротермальних умовах. Відомо, що незважаючи на корозійну стійкість у високотемпературному парі, кераміка на основі SiC розчиняється у високотемпературній воді, тобто за умов неаварійної експлуатації в водоохолоджуваних реакторах. Показано, що існує можливість виходу радіонуклідів з ядерного палива через оболонку ТВЕЛ до теплоносія внаслідок утворення гідротермальної корозії та мікротріщин [24]. Проведені дослідження вказують на те, що для зниження швидкості розчинення SiC в гідротермальних умовах повинні бути запропоновані методи введення легуючих антикорозійних добавок, використання корозійностійких покриттів або їхня комбінація [25].

Як показано вище, найкращі результати на корозійну тривкість мають покриття на основі Cr. Цей елемент використовують при розробці металевих сплавів на основі FeCrAl та Mo/FeCrAl, які є корозійнотривкими [7]. Також Cr використовують для підвищення корозійної тривкості в сталях, так введення не менше 12 % Cr в сплав різко підвищує корозійну тривкість (нержавіюча сталь). Вплив Cr на корозійну тривкість матеріалів також може бути пояснено деякими властивостями хрому. Відомо, що Cr належить до легкопасивуючих легуючих елементів, який ефективно підвищує корозійну тривкість металів, внаслідок переведення матеріалу до пасиваційного стану та за рахунок виникнення на поверхні щільної і міцної плівки оксиду хрому Cr_2O_3 . Враховуючи все це, в якості основної антикорозійної легуючої домішки в роботі [22] був використаний Cr.

У табл. 2 наведено результати корозійних випробувань у гідротермальних умовах при температурі води 350° C і тиску 16,8 MPa зразків SiC з домішками Cr і Si та без домішок, отриманих методом ВГП. На зразках SiC з домішками Cr після 100 h витримки спостерігається збільшення маси на площу ~ 3,27 mg/dm², при цьому маси зразків SiC з домішками та без зменшуються. Надалі зменшення маси спостерігається і в зразках з Cr, але найкраща корозійна тривкість у гідротермальних умовах випробування була продемонстрована керамікою SiC з домішками Cr.

Тривалість випробувань, h	$SiC + Cr, mg/dm^2$	SiC, mg/dm^2	$SiC + Si, mg/dm^2$						
0	0	0	0						
100	3,27	-4,01	-2,74						
350	-3,07	-7,27	-4,96						
600	-5,42	-8,27	-7,20						
1000	-8,49	-12,53	-10,66						

Таблиця 2. Результати корозійних випробувань зразків SiC Table 2. Corrosion tests results of SiC samples

Кілька груп авторів вивчали гідротермальну корозію карбіду кремнію [26, 27] і показали, що між SiC та водою можливі наступні термодинамічні реакції:

(2)

(3)

(4) (5)

 $SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + CH_4;$

 $SiC + 4H_2O \rightarrow SiO_2 + CO_2 + 4H_2$

 $SiC + 3H_2O \rightarrow SiO_2 + CO + 3H_2$

$$SiC + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + C + 2H_2$$

Збільшення маси зразка SiC з домішками Cr може свідчити про те, що за цей час на поверхні формувались/наростали корозійностійкі плівки SiO₂, відповідно до реакцій (2–5) та плівки Cr₂O₃, що суттєво впливають на здатність плівок SiO₂ до пасивації поверхні зразків.

За отриманими результатами можна стверджувати, що наявність навіть десятих відсотків домішок Сг призводить до принципової зміни поведінки кераміки під час окислення та формування більш корозійностійких захисних плівок SiO₂ на поверхні зразків SiC з добавками хрому та забезпечує в гідротермічних умовах уповільнення корозійних процесів.

ОБОЛОНКИ ТВЕЛ НА ОСНОВІ СПЛАВУ ФЕХРАЛІ (Fe-Cr-Al)

Сплави на основі Fe-Cr-Al розглядаються в межах концепції АТFC як один із можливих варіантів заміни традиційних цирконієвих сплавів для оболонок ядерного палива після аварії на японській атомній станції Фукусіма [7, 28]. Такі сплави мають підвищену стійкість до окислення (понижене накопичення водню) і більш високу міцність порівняно з цирконієвими сплавами, принаймні, до температури 1300 °C. Відмінною особливістю сплавів на основі Fe-Cr-Al, є утворення тонкої захисної плівки оксиду алюмінію при високотемпературних випробуваннях у водяному парі [7] та висока корозійна тривкість при випробуваннях в умовах, близьких до нормальної експлуатації, за рахунок формування плівки шпінелі із оксидів хрому та заліза [29]. Крім того, до переваг цих сплавів, по відношенню до корозійностійких аустенітних сталей, відноситься відсутність нікелю, наявність якого небажана в матеріалах реакторів на теплових нейтронах [30]. По комплексу нейтронно-фізичних характеристик і радіаційній стійкості ці сплави також задовольняють вимоги до оболонкових матеріалів [31].

У ННЦ ХФТІ проведено дослідження впливу легуючих елементів (Y, Mo i Zr) на структуру, жаростійкість та фізико-механічні властивості сплавів на основі системи Fe-Cr-Al [32]. В якості матеріалів вибрано шість сплавів (№ 1-№ 6), два з яких (№ 1 і № 2) були промисловими сплавами «фехраль» марки Х23Ю5Т: № 1 – фехраль марки Х23Ю5Т ; № 2 – фехраль після переплаву; № 3 – 72,5Fe-21Cr-6Al-0,5Y; № 4 – 72Fe-21Cr-6Al-1Y; № 5 – 70Fe-21Cr-6Al-1Y-2Mo; № 6 – 63Fe-23Cr-9Al-1Y-2Mo-2Zr. Всі сплави виявилися однофазними, за винятком сплаву № 6, і складалися з ОЦК фази. Встановлено, що молібден рівномірно розподіляється по сплаву, в той час як ітрій концентрується на границях зерен та в оксидних включеннях. Легування фехралі 2% цирконію призводить до формування мікроструктури, що складається із зерен матричної ОЦК фази та міжзеренної евтектики «ОЦК матрична фаза + ОЦК фаза Лавеса на основі ZrFe₂». Основна частина ітрію та цирконію концентрується в евтектиці.

Вплив складу сплавів на їх стійкість до високотемпературного окислення досліджували відпалюванням в печі на повітрі при атмосферному тиску і температурі T = 1300 °C протягом 3 h. Усі зразки після досліджень показали збільшення ваги без осипання (відшарування) з утворенням щільної оксидної плівки темно-сірого кольору. Найменший приріст (0,3 mg/sm²) спостерігався у зразках, легованих молібденом, а найбільший (7,2 mg/sm²) - у зразках, легованих цирконієм. Така поведінка сплавів при окисленні пов'язана з формуванням на їх поверхні різних по фазовому складу окисних шарів. У всіх зразках виявлено ОЦК фазу і оксид алюмінію Al₂O₃- α . Найменшу стійкість показав сплав № 6, на дифрактограмі якого окрім ліній ОЦК фази і Al₂O₃- α присутні також лінії оксиду заліза Fe₂O₃- α і тетрагонального оксиду цирконію ZrO₂-t. У табл. 3 показано, що легування сплаву Fe-Cr-Al різними елементами міняє їх механічні і зносостійкі властивості. Параметри H/E і H^3/E^2 застосовуються для оцінки зносостійкості і опору матеріалів пластичній деформації, відповідно [33]. Нанотвердість, модуль Юнга, мікротвердість і межа плинності на стиснення знижуються для сплавів легованих тільки Y ($N \ge 3$ і $N \ge 4$). Додаткове легування сплаву молібденом ($N \ge 5$) призводить до збільшення нанотвердості і мікротвердості. Одночасне легування Y, Мо та Zr ($N \ge 6$) збільшує всі механічні характеристики сплаву, причому параметри H/E і H^3/E^2 для нього найбільші поміж усіх досліджуваних сплавів.

Таблиця 3. Механічні властивості сплавів на основі Fe-Cr-Al: ρ – густина, H – нанотвердість, E – модуль Юнга, H_{μ}^{200} – мікротвердість при навантаженні 200 г, σ_{гс} – межа плинності на стиснення, V_S – швидкість кавітаційного

руйнування

Table 3. Mechanical properties of the Fe-Cr-Al alloys: ρ – density, H – nanohardness, E – Young's modulus, H_{μ}^{200} – microhardness at load of 200 g, σ_{T} – compressive yield strength, V_s – cavitation failure rate

,									
	Механічні властивості								
№ зразка	/ 3	H,	E,	II/E	U^3/E^2 CDa	H^{200} CDa	$\sigma_{\rm rc}$	$V_{s} \cdot 10^{2}$,	
	$\rho_{g} g/sm^{2}$	GPa	GPa	Π/E	H/E, GPa	Π_{μ} , GPa	kg/mm ²	mm ³ /year	
1	6,8	3,6	230,6	0,016	8,8.10-4	2,35	60,2	9,7	
2	7,13	3,7	218,7	0,017	$1,1\cdot 10^{-3}$	2,40	53,4	19,6	
3	7,2	3,3	220,6	0,015	$7,4.10^{-4}$	2,22	44,2	18,8	
4	6,82	3,4	217,5	0,016	8,3·10 ⁻⁴	2,45	55,7	-	
5	6,93	3,7	219,4	0,017	$1,1\cdot 10^{-3}$	2,51	54,5	27,3	
6	6,56	4,9	215,6	0,023	$2,5 \cdot 10^{-3}$	3,42	97,6	4,57	

Оскільки міцнісні характеристики сплавів на основі Fe-Cr-Al не гірші, чим у цирконієвих сплавів, то найбільш важливою характеристикою для використання цих сплавів в якості реакторних матеріалів є стійкість до високотемпературного окислення. Виходячи з цього сплав № 5 (легований Y та Mo) являється найбільш перспективним.

висновки

У роботі проведений стислий огляд напрямків створення оболонок ТВЕЛ та результати досліджень в ННЦ ХФТІ щодо створення матеріалів для оболонок палива АТГ:

- розроблені хромові вакуумно-дугові покриття за комплексом своїх властивостей можуть бути використані для забезпечення захисту від корозії оболонок з цирконієвих сплавів для водо-охолоджуваних реакторів типу PWR та BWR та запобіганню аварій типу LOCA.

- оптимізовані технічні параметри отримання SiC кераміки з високими фізико-механічними властивостями методом ВГП. Показано, що легування SiC кераміки хромом призводить до підвищення коефіцієнта тріщиностійкості (K_{1c}) на 25–30 % та уповільнює корозійні процеси у гідротермальних умовах, що відповідають нормальної експлуатації водо-охолоджуваних реакторів. Отримана кераміка на основі SiC може бути використана в якості SiC-матриці в SiC/SiC композитах для виготовлення оболонок ТВЕЛ.

- отримано сплави на основі Fe-Cr-Al, легованих Y, Мо та Zr, досліджено їх структуру, жаростійкість та фізико-механічні властивості. Показано, що ці сплави є перспективним матеріалом паливних оболонок реакторів на заміну традиційних цирконієвих сплавів в рамках концепції ATFC.

Отримані в ННЦ ХФТІ результати можуть бути враховані та застосовані для вирішення задач по отриманню оболонки палива для водо-охолоджуваних реакторів у межах розвитку сталої ядерної енергетики України.

ЛІТЕРАТУРА

- 1. Holt M., Campbell R.J., Nikitin M.B. Fukushima Nuclear Disaster // Congressional Research Service. 2018. P. 1-12.
- 2. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective / Zinkle S.J., Terrani K.A., Gehin J.C.et. al. // Journal of Nuclear Materials. 2014. № 448. P. 374-379.
- 3. Shannon B. S. Development of advanced accident-tolerant fuels for commercial LWRs // Nuclear News. 2014. № 57. P. 83-91.
- 4. Ott L.J., Robb K.R., Wang D. Preliminary assessment of accident-tolerant fuels on LWR performance during normal operation and under DB and BDB accident conditions// Journal of Nuclear Materials. 2014. № 448. P. 520–533.
- Goldner F. Development Strategy for Advanced LWR Fuels with Enhanced Accident Tolerance // U.S. Department of Energy. – 2012. – P. 1–15.

- 6. High temperature oxidation of fuel cladding candidate materials in steam-hydrogen environments / Pint B.A., Terrani K.A., Brady M.P., et al. // Journal of Nuclear Materials. –2013. № 440. P. 420–427.
- 7. Terrani K.A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // Journal of Nuclear Materials. 2018. № 501. P. 13-30.
- 8. Amano T. High-Temperature Oxidation Resistance of Al₂O₃- and Cr₂O₃-Forming Heat-Resisting Alloys with Noble Metals and Rare Earths // ECS Transactions. 2010. Vol. 25, № 25. P. 3–19.
- Opila E.J. Oxidation and Volatilization of Silica Formers in Water Vapor // J. Am. Ceram. Soc. 2003. – Vol. 86, № 8. – P. 1238–1248.
- 10. AREVANP' senhanced accident-tolerant fuel developments: Focuson Cr-coated M5 cladding / Bischoff J., Delafoy C., Vauglin C., et. al. // Nuclear Engineering Technology. 2018. Vol. 50, №2. P. 223–228.
- 11. Mechanical characteristics of Zr1Nb alloy tube after deposition of ion-plasma coatings / Belous V.A., V'ygov P.N., Kuprin A.S., et. al. // Problems of Atomic Science and Technology. 2013. Vol. 84, №2. –P. 140-143.
- Role of surface layer nanosrtucturing in improving mechanical and corrosion properties of reactor materials / Ozhigov L.S., Belous V.A., Savchenko V.I., et. al. // Problems of Atomic Science and Technology. – 2017. – Vol. 108, №2. – P. 168–172.
- 13. Mechanical properties and acoustic parameters tubes of zirconium alloy Zr1%Nb with a protective coatings / Stoev P.I., Belous V.A., Voyevodin V.N., et. al. // Problems of Atomic Science and Technology. 2015. Vol. 99, №5. P. 87–97.
- 14. High-temperature air oxidation of E110 and Zr-1Nb alloys claddings with coatings / Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin, V.N., et. al. // Problems of Atomic Science and Technology. 2014. Vol. 89, №1. P. 126–132.
- Vacuum-arc chromium-based coatings for protection of zirconium alloys from the high-temperature oxidation in air / Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N., et. al. // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – P. 400–406.
- Vacuum-arc chromium coatings for Zr-1Nb alloy protection again sthigh-temperature oxidation in air / Kuprin A.S., Belous V.A., Bryk V.V., et. al. // Problems of Atomic Science and Technology. – 2015. – Vol. 96, №2. – P. 111–118.
- 17. Irradiation resistance of vacuum arc chromium coatings for zirconium alloy fuel claddings / Kuprin A.S., Belous V.A., Voyevodin V.N., et. al. // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 510. P. 163–167.
- 18. Continuous SiC Fiber, CVI SiC Matrix Composites for Nuclear Applications: Properties and Irradiation Effects / Katoh Y., Ozawa K., Shih C., et. al. // Journal of Nuclear Materials. 2014. Vol. 448, № 1–3. P. 448–476.
- 19. Fabrication of the tube-shaped SiC_f/SiC by hot pressing / Yu H.-W., Fitriani P., Lee S., et. al. // Ceramics International. 2015. Vol. 41, №6. P. 7890–7896.
- 20. Improvement of microstructure and mechanical properties of high dense SiC ceramics manufactured by high-speed hot pressing / Voyevodin V., Sayenko S., Lobach K., et al. // Problems of Atomic Science and Technology. 2017. Vol. 108, №2. P. 97–102.
- 21. Optimisation of Properties of Silicon Carbide Ceramics With the Use of Different Additives / Lobach K., Kupriiyanova Y.,Kolodiy I., et. al. // Functional Materials. 2018. Vol. 25, №3. P. 496–504.
- 22. Корозійна тривкість кераміки на основі SiCy гідротермальних умовах / Лобач К.В., Саєнко С.Ю., Шкуропатенко В.А. та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2019. Vol. 55, №5. Р. 56–65.
- 23. Moskovskikh D.O. Polucheniye submikronnogo poroshka karbida kremniya i nanostrukturirovannoy keramiki na yego osnove // Ph.D. Thesis. 2015. P. 28 [In Russian].
- 24. Effect of irradiation damage on hydrothermal corrosion of SiC / Kondo S., Lee M., Hinoki T., et. al. // Journal of Nuclear Materials. 2015. Vol. 464. P. 36–42.
- 25. Hydrothermal Corrosion of Coatings on Silicon Carbide in Boiling Water Reactor Conditions / Raiman S.S., Doyle P., Ang C., et. al. // Corrosion. –2019. Vol. 75, №2. P. 217 223.
- 26. Corrosion Behavior of Silicon Carbide in 290°C Water / Hirayama H., Kawakubo T., Goto A., Kaneko T. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72, №11. P. 2049–2053.
- 27. Predicting oxide stability in high-temperature water vapor / Opila E.J., Jacobson N. S., Myers D. L., Copland E. H. // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS). 2006. Vol. 58, №1. P. 22–28.
- 28. Uniform corrosion of FeCrAl alloys in LWR coolant environments / Terrani K.A., Pint B.A., Unocic K.A., et al. //Journal of Nuclear Materials. 2016. Vol. 479. P. 36–47.
- 29. Material Selection for Accident Tolerant Fuel Cladding / Pint B.A., Terrani K.A., Yamamoto Y., Snead L.L. //Metallurgical and Materials Transactions E. 2015. Vol. 2. P. 190-196.
- Neutronics and fuel performance evaluation of accident tolerant FeCrAl cladding under normal operation conditions / Wu X., Kozlowski T., Hales J. D. // Annals of Nuclear Energy. – 2015. – Vol. 85. – P. 763–775.
- 31. Radiation tolerance of neutron-irradiated model Fe–Cr–Al alloys / Field K.G., Hu X., Littrell K.C., Yamamoto Y., Snead L.L. // Journal of Nuclear Materials. 2015. Vol. 465. P. 746–755.
- Structure, mechanical characteristics, oxidation and cavitation resistance of Fe-Cr-Al based alloys / Kolodiy I.V., Belous V.A., Bortnitskaya M.A., et. al. // Functional materials. – 2020. – Vol. 27, №1. – P. 79–86.
- 33. Leyland A., Matthews A. On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour // Wear. 2000. Vol. 246. P. 1–11.