

Акционерное общество
«Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических
материалов имени академика А.А. Бочвара»

ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ

Серия:
***МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ***

Тематика журнала:

Металлургия и металловедение	2.6.2 Metallургия черных, цветных и редких металлов (технические науки)
Химическая технология	11.4.4. Физическая химия (технические науки, физико- математические науки, химические науки)
Энергетика	2.4.9 Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная безопасность (технические науки)

Москва – 2024

АО «ВНИИНМ». Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2024. Выпуск 4 (125) – 115 стр.

Данный выпуск журнала содержит статьи, посвященные проблемам научно-технологических работ в области материаловедения и новых материалов для ядерной техники. Представлены результаты исследований по физическому материаловедению, радиационной повреждаемости, активации и трансмутации материалов, физике радиационных явлений, механизмам формирования исходной и радиационной микроструктуры, теории, моделированию и экспериментальным исследованиям дефектов, структуры и свойств материалов.

Ответственный за выпуск: Л.А. Карпюк

Рукописи, поступающие в редакцию журнала, рецензируются.

Редакционная коллегия

Л.А. Карпюк (главный редактор), М.В. Поздеев (зам. главного редактора), В.М. Чернов (зам. главного редактора), А.В. Ананьев (зам. главного редактора по направлению «Химическая технология»), А.В. Ватулин (зам. главного редактора по направлению «Энергетика»), А.П. Варлаков, Г.В. Кулаков, А.В. Лаушкин, И.Г. Лесина, В.В. Новиков, А.А. Парфенов, А.О. Титов, В.Н. Голованов, С.Н. Калмыков, С.Н. Ливенцов, В.Д. Рисованный, М.Г. Исаенкова, Ф.Ф. Соколов (научный редактор), М.Р. Махмутова (компьютерный набор, верстка), Л.М. Родионова (ответственный секретарь)

Editorial board

L.A. Karpyuk (editor-in-chief), M.V. Pozdeev (deputy editor-in-chief), V.M. Chernov (deputy editor-in-chief), A.V. Ananyev (deputy editor-in-chief in the direction of «Chemical Technology»), A.V. Vatulin (deputy editor-in-chief in the direction of «Power»), A.P. Varlakov, G.V. Kulakov, A.V. Laushkin, L.G. Lesina, V.V. Novikov, A.A. Parfenov, A.O. Titov, V.N. Golovanov, S.N. Kalmykov, S.N. Liventsov, V.D. Risovanyu, M.G. Isaenkova, F.F. Sokolov (scientific editor), M.R. Makhmutova, L.M. Rodionova (executive secretary)

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук.

Журнал включён в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ).

Электронные копии журнала находятся в базе данных Научной электронной библиотеки www.elibrary.ru

Библиографическая и реферативная информация размещена на сайте АО «ВНИИНМ» www.bochvar.ru

*При перепечатке и цитировании ссылка на журнал обязательна.
Перепечатка материалов допускается только с письменного разрешения редакции.*

Журнал издается с 1972 года.

© Акционерное общество «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), 2024.

СОДЕРЖАНИЕ

МЕТАЛЛУРГИЯ И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ	5
Методика определения трибологических характеристик смазочных материалов, используемых при холодной прокатке <i>Н.А. Матюшкин, К.В. Ожмегов, А.С. Заводчиков</i>	6
Разработка и аттестация методики измерений адгезионной прочности хромового покрытия на подложке из циркониевого сплава <i>К.В. Ожмегов, Н.В. Сычева, Я.Е. Енина, А.С. Заводчиков, М.А. Илюхина, А.А. Кабанов</i>	15
Механизмы пластической деформации и разрушения сплава V-Cr-W-ZrC в условиях фазовой нестабильности кристаллической решетки <i>А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, И.В. Смирнов, Ю.П. Пинжин, К.В. Гриняев, В.М. Чернов, М.М. Потапенко, К.А. Мороз, Н.А. Дегтярев</i>	28
Факторы, определяющие сопротивление коррозии и высокотемпературному окислению циркониевых оболочек с защитным хромовым покрытием <i>И.А. Шелепов, А.Г. Мальгин, В.А. Маркелов, Е.Г. Буланцова, Н.С. Сабуров, С.И. Лукашов, И.С. Ерёмин</i>	48
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	63
Оптимизация спекания керамики на примере соединений урана <i>В.В. Гузеев</i>	64
Термодинамические расчеты взаимодействия меди и оксидной пленки на меди с расплавом хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония и экспериментальное подтверждение расчетных данных <i>А.И. Кастерин, И.О. Чернявский, А.С. Заводчиков</i>	74
Возможности применения индукционной технологии для нагрева расплава хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония <i>Т.С. Руднева, И.О. Чернявский, А.С. Заводчиков</i>	81

Верификация кодов СТАРТ-4А и СТАРТАП по результатам исследований твэлов с МОХ-топливом в реакторах МИР и HALDEN <i>П.Г. Демьянов, Е.А. Кулешов, А.А. Ханков, Е.А. Дергунова</i>	89
Локальное повышенное окисление оболочек твэлов реакторов с водой под давлением (обзор) <i>А.С. Семёновых</i>	99

**МЕТАЛЛУРГИЯ
И МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ**

УДК 621.89: 621.77.016.3

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ

Н.А. Матюшкин, К.В. Ожмегов, А.С. Заводчиков
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
NAMatyushkin@bochvar.ru

В статье приведены задачи, которые решались при создании методики определения трибологических характеристик смазочных материалов с использованием ротационного реометра TA Instruments Discovery DHR-2. Выбрана система контактных поверхностей, используемая для исследования смазок. Определены параметры экспериментов по исследованию свойств смазочных материалов в условиях холодной прокатки. Методика определения характеристик смазочных материалов апробирована на трех смазках, используемых на производстве АО ЧМЗ: смазке №1 – Co Chem, смазке №2, содержащей касторовое масло, тальк, стекло и смазке №3 – Zariten. Показано, что на прокатках, предшествующих финишной операции, целесообразно применение смазок №2 и №3. На финишной операции прокатки целесообразно применение смазок №1 и №3.

Ключевые слова: трибология, реометр, коэффициент трения, холодная прокатка, смазочные материалы.

METHODOLOGY FOR DETERMINING TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF LUBRICANTS USED IN COLD PILGER ROLLING

N.A. Matyushkin, K.V. Ozhmegov, A.S. Zavodchikov
JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

The article presents the tasks that were being solved during the creation of a methodology for determining the tribological characteristics of lubricants using a rotary rheometer TA Instruments Discovery DHR-2. The contact surfaces systems used in the lubricant studies were selected. The parameters of experiments on the study of the properties of lubricants in cold pilger rolling conditions were determined. The measurement procedure for the determination of lubricant's characteristics was tested on three lubricants used at JSC CHMZ: number one (Co Chem), number two lubricant containing castor oil, talc and glass and number three (Zariten). It was shown that the usage of number two and number three lubricants during the rolling operations preceding the finishing operation is advisable. During the final rolling operation, it is advisable to use number one and number three lubricants.

Keywords: tribology, rheometer, coefficient of friction, cold pilger rolling, lubricants.

Одними из факторов, влияющих на качество изделий, получаемых методами холодной прокатки, являются свойства смазочных материалов. При замене поставщика материалов, в том числе смазочных, не всегда достаточен входной контроль на соответствие технической документации. Замена поставщика смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) может приводить к снижению качества проката, простоям оборудования из-за внепланового технического обслуживания, повышенному износу прокатного инструмента в результате преждевременной потери свойств СОЖ.

Кроме того, повышение производительности прокатных станов требует обоснования смазочных материалов для обеспечения необходимого уровня трибоконтактного взаимодействия между прокатным инструментом и прокатываемым металлом для формирования требуемой морфологии поверхности без дефектов.

Эффективным способом выбора и обоснования смазочных материалов, по мнению специалистов АО «ВНИИНМ», является проведение исследований смазочных материалов (смазки, СОЖ) применительно к условиям холодной прокатки труб с использованием ротационного реометра TA Instruments Discovery DHR-2 (рис. 1).



Рис. 1. Реометр TA Instruments Discovery DHR-2

Основные технические характеристики реометра TA Instruments Discovery DHR-2 приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, ротационный реометр TA Instruments Discovery DHR-2 является идеальной платформой для измерения коэффициента трения, вязкости смазочных материалов благодаря точному измерению и управлению осевой нагрузкой и скоростью вращения вместе с точным управлением температурой в широком диапазоне.

Таблица 1

Основные технические характеристики реометра TA Instruments Discovery DHR-2

Наименование	Значение
Минимальный крутящий момент, нН·м	2
Максимальный крутящий момент, мН·м	200
Разрешение по крутящему моменту, нН·м	0,1
Диапазон угловых скоростей, рад/с	0 – 300
Диапазон частот, Гц	1×10^{-7} – 100
Разрешение по смещению, нрад	10
Шаговое изменение скорости, мс	5
Шаговое изменение нагрузки, мс	15
Нормальное/аксиальное усилие, Н	0,005 – 50
Чувствительность датчика нормального усилия, Н	0,005
Диапазон температур, °С	20 – 600 – плита – плита 20 – 350 – трибологическая система

Для исследования смазочных материалов была разработана методика определения трибологических характеристик смазочных материалов. При разработке этой методики решались следующие задачи:

- выбор системы контактных поверхностей;
- определение числовых значений параметров экспериментов по исследованию свойств смазочных материалов.

Реометр TA Instruments Discovery DHR-2 позволяет работать с четырьмя системами контактных поверхностей, изображенными на рис. 2.

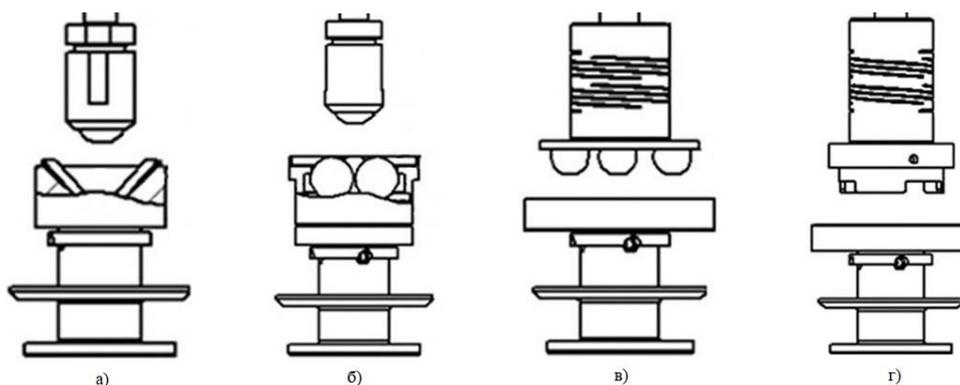


Рис. 2. Системы контактных поверхностей: а) – шар на трех плитах; б) – шар на трех шарах; в) – три шара на плите; г) – кольцо на плите

За основу методики определения трибологических характеристик смазочных материалов был взят ГОСТ 9490-75 «Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине», согласно которому была выбрана

система контактных поверхностей – шар на трех шарах. Коэффициент трения при применении данной системы на ротационном реометре определяется по формуле:

$$\mu = \frac{1,4832 \cdot M}{r \cdot F_N}, \quad (1)$$

где μ – коэффициент трения; M – крутящий момент, Н·м; r – радиус сферы, м; F_N – осевая сила, Н.

Реометр TA Instruments Discovery DHR-2 позволяет проводить эксперименты двух типов:

- 1 тип: исследование влияния скорости (сдвига, угловой скорости), давления, крутящего момента на коэффициент трения, вязкость при заданной температуре;
- 2 тип: исследование влияния температуры на коэффициент трения, вязкость при заданных скоростях, давлении, крутящем моменте.

Основные параметры, значения которых выбираются для проведения этих типов экспериментов, приведены на рис. 3.

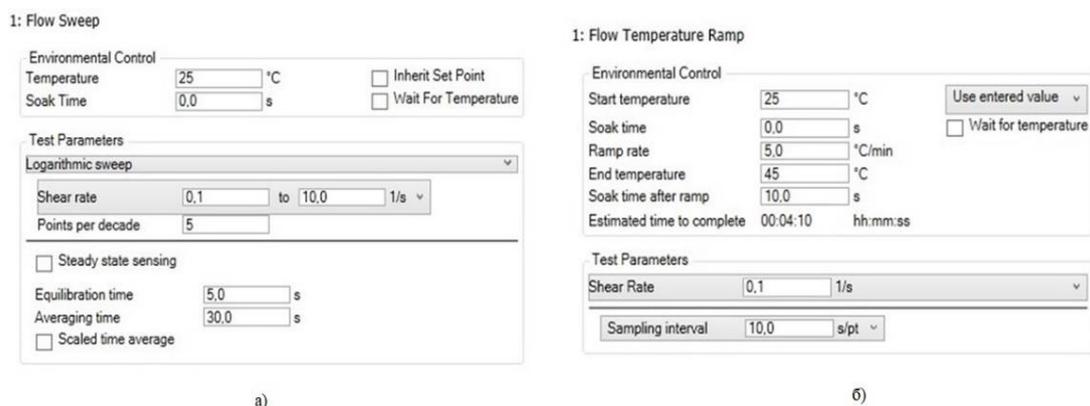


Рис. 3. Основные параметры экспериментов по исследованию свойств смазочных материалов:
а) – 1 тип эксперимента; б) – 2 тип эксперимента

Исходные данные для исследования смазочных материалов определяются на основе режима холодной прокатки по следующим формулам [1]:

$$\omega = \frac{n \cdot l_0}{4,8 \cdot l_1}, \quad (2)$$

где ω – угловая скорость, рад/с; l_0 – ход клетки, мм; n – число двойных ходов клетки, мин⁻¹; l_1 – длина линии соприкосновения шаров, мм.

$$l_1 = 6 \cdot \pi \cdot r, \quad (3)$$

где l_1 – длина линии соприкосновения шаров, мм; r – радиус окружности соприкосновения шаров, мм.

$$\Delta t_p = \eta \cdot T \cdot \frac{\Lambda}{c \cdot \rho}, \quad (4)$$

где Δt_p – повышение температуры во время пластической деформации, °С; $\eta = 0,80 \dots 0,90$ – доля тепла, остающаяся в теле; T – интенсивность касательных напряжений, Па; Λ – степень деформации сдвига; c – удельная теплоемкость, Дж/(кг·°С); ρ – плотность, кг/м³.

$$P = F \cdot \sigma_s, \quad (5)$$

где P – нормальное усилие при испытании, Н; F – площадь контакта при испытании, м²; σ_s – сопротивление деформации прокатываемого металла с учетом Δt_p , Па.

По формулам (2)-(5) были определены для двух типов экспериментов числовые значения параметров, которые приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Параметры для экспериментов 1 типа

Параметр	Значение
Угловая скорость	1,0 – 300,0 рад/с
Количество точек	30
Время уравнивания	5,0 с
Время усреднения	20,0 с
Сила нагрузки	6 Н
Температура	20,0 °С; 50,0 °С; 100,0 °С

Таблица 3

Параметры для экспериментов 2 типа

Параметр	Значение
Начальная температура	20 °С
Конечная температура	100 °С
Скорость нагрева	7 °С/мин
Время паузы между нагревами	10 с
Угловая скорость	200 рад/с
Интервал выборки	10 с
Сила нагрузки	6 Н

Апробирование данной методики осуществлялось на трех смазках, используемых на производстве: смазке №1 – Co Chem, смазке №2, содержащей касторовое масло, тальк, стекло и смазке №3 – Zariten.

Результаты проведения экспериментов 1 и 2 типа со смазкой №1 представлены на рис. 4 и 5.

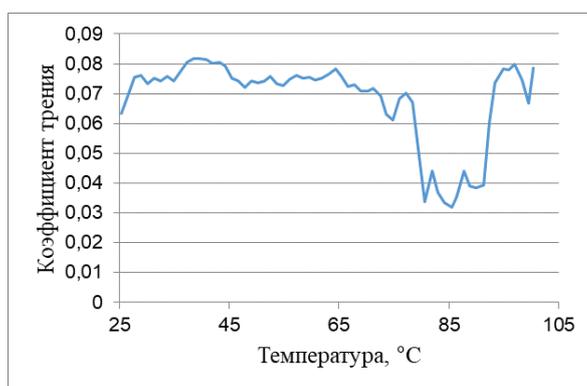


Рис.4. Влияние температуры на коэффициент трения при заданной угловой скорости для смазки №1

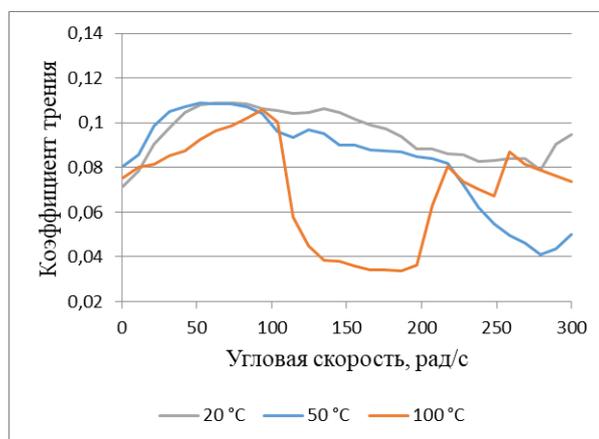


Рис. 5. Влияние угловой скорости на коэффициент трения при заданной температуре для смазки №1

Как видно из рис. 4 и 5, применение смазки №1 позволяет добиться низкого коэффициента трения. Тем не менее свойства смазки №1 сильно зависят от температуры. При температуре более 78 °C и менее 90 °C происходит частичное испарение смазки №1, уменьшение ее вязкости, что отражается на кривых изменения коэффициента трения. При температурах более 90 °C большая часть смазки удаляется из зоны контакта и появляется граничное трение. В условиях проката это может приводить к недостаточному количеству смазки в очаге деформации и к появлению дефектов на поверхности трубы.

Результаты проведения экспериментов 1 и 2 типа со смазкой №2 представлены на рис. 6 и 7.

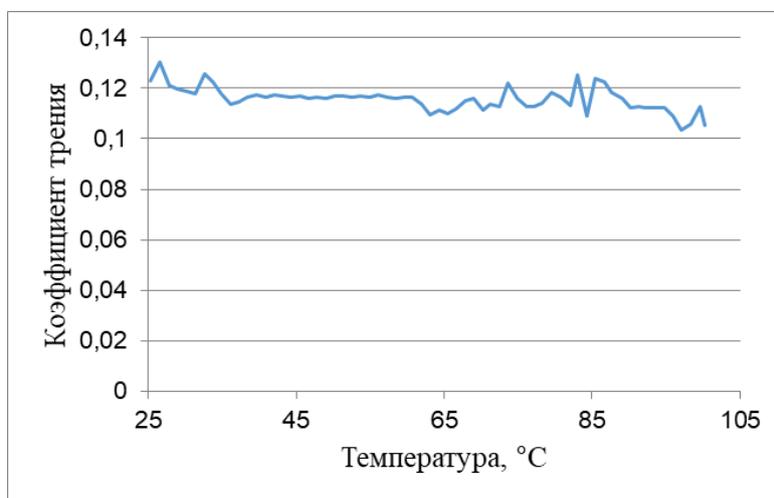


Рис. 6. Влияние температуры на коэффициент трения при заданной угловой скорости для смазки №2

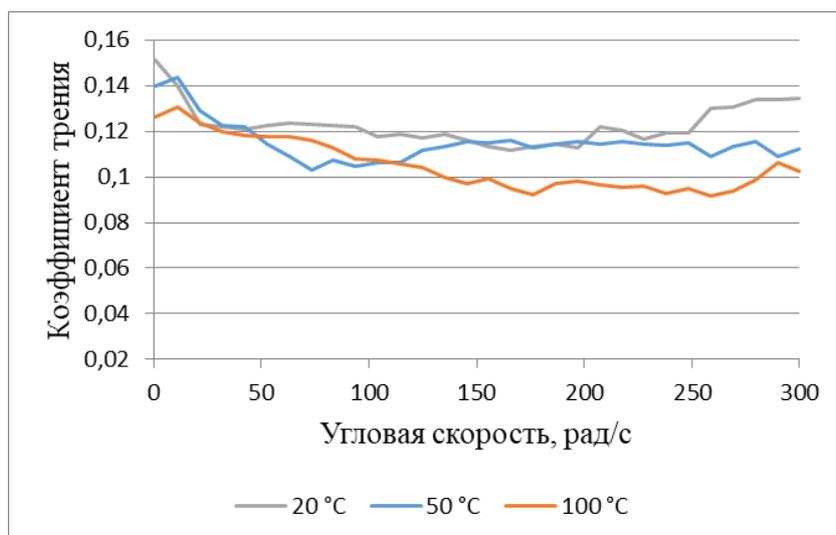


Рис. 7. Влияние угловой скорости на коэффициент трения при заданной температуре для смазки №2

Как видно из рис. 6 и 7, применение смазки №2 характеризуется более высоким коэффициентом трения, при этом свойства смазки мало зависят от температуры в пределах 20-100 °C.

Результаты проведения экспериментов 1 и 2 типа со смазкой №3 представлены на рис. 8 и 9.

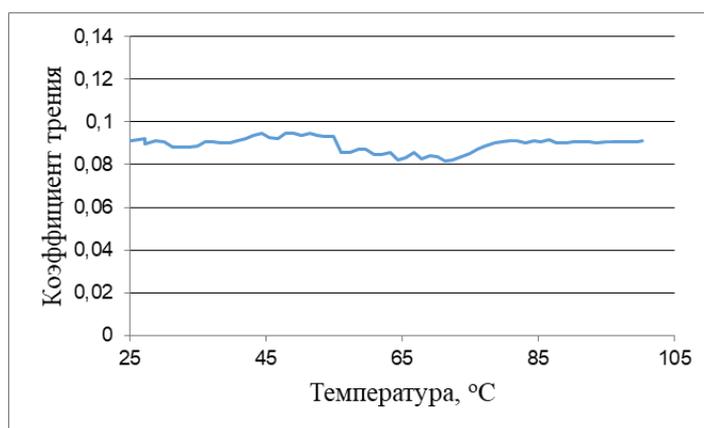


Рис. 8. Влияние температуры на коэффициент трения при заданной угловой скорости для смазки №3

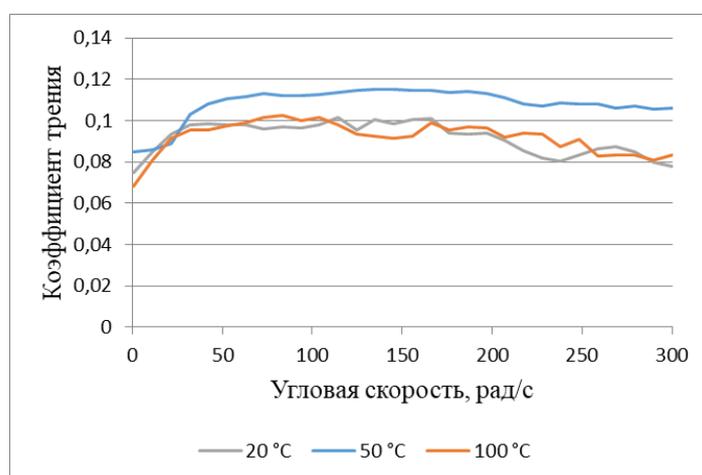


Рис. 9. Влияние угловой скорости на коэффициент трения, вязкость при заданной температуре для смазки №3

Как видно из рис. 8 и 9, испытания смазки №3 показали, что ее коэффициент трения находится между коэффициентами трения смазок №1 и №2, при этом свойства смазки также мало зависят от температуры в пределах 20-100 °C.

Выводы

Разработана методика проведения проверочных испытаний смазочных материалов на реометре TA Instruments Discovery DHR-2. Данная методика включает в себя проведение двух типов экспериментов:

- 1 тип: исследование влияния скорости (сдвига, угловой скорости), давления, крутящего момента на коэффициент трения, вязкость при заданной температуре;
- 2 тип: исследование влияния температуры на коэффициент трения, вязкость при заданных скоростях, давлении, крутящем моменте.

Эксперименты проводятся с использованием системы контактных поверхностей – шар на трех шарах. Параметры экспериментов (угловая скорость, температура, нагрузка) определены на основе режима холодной прокатки.

Методика проведения проверочных испытаний была апробирована на трех смазках, используемых на производстве: Co Chem смазке, содержащей касторовое масло, тальк, стекло и Zariten.

На прокатках, предшествующих финишной операции, температура в очаге деформации может достигать 100 °С. Как показали проведенные испытания, в этих условиях целесообразно применение смазки Zariten и смазки, содержащей касторовое масло, тальк, стекло, так как эти смазки показывают стабильные свойства при данной температуре. На финишной операции прокатки температура в очаге деформации не превышает 90 °С. Проведенные испытания показали, что в этих условиях целесообразно применение смазок Co Chem и Zariten, которые позволяют уменьшить коэффициент трения при данной температуре.

Список литературы

1. Холодная прокатка труб / Ю.Б. Чечулин, Л.А. Кондратов, Г.А. Орлов. М.: Металлургиздат, 2017.

УДК 006.91:[620.179.4:621.793.8]

**РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ АДГЕЗИОННОЙ
ПРОЧНОСТИ ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ
ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА**

*К.В. Ожмегов, Н.В. Сычева, Я.Е. Енина, А.С. Заводчиков,
М.А. Илюхина, А.А. Кабанов*

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва*

В работе представлены результаты исследования адгезионной прочности хромового покрытия на оболочке из сплава Zr-1%Nb в зависимости от режима испытания, геометрии индентора и его состояния, положения образца и способа его крепления. Был разработан алгоритм проведения измерений при испытаниях по определению адгезионной прочности покрытия исследуемых образцов, в т.ч. определен режим испытаний (диапазон нагрузки, скорость приложения нагрузки, длина царапины) и рассмотрены критерии определения критических нагрузок, описаны влияющие факторы условий испытаний. В соответствии с установленным алгоритмом проведения испытаний были оценены метрологические характеристики методики измерений.

Ключевые слова: Методика измерений, адгезионная прочность, хромовое покрытие, оболочка, сплав Zr-1%Nb, аттестация, метрологические характеристики.

**DEVELOPMENT AND CERTIFICATION OF MEASUREMENT PROCEDURE FOR
ADHESION STRENGTH OF CHROMIUM COATING ON A ZIRCONIUM ALLOY
SUBSTRATE**

*K.V. Ozhmegov, N.V. Sycheva, Y.E. Enina, A.S. Zavodchikov,
M.A. Ilyukhina, A.A. Kabanov*

JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

The paper presents the results of studying the adhesion strength of a chromium coating on a Zr-1%Nb alloy cladding depending on a test mode, indenter geometry and conditions, test specimen mounting. An algorithm for adhesion strength testing of given specimens has been developed, which includes an optimal test mode (load range, loading rate, scratch length), criteria for determination of critical scratch load values, description of influential test conditions factors. Metrological characteristics of the measurement procedure were evaluated in accordance with the created test algorithm.

Keywords: Measurement procedure, adhesion strength, chromium coating, fuel cladding, Zr-1%Nb alloy, certification, metrological characteristics.

Введение

Применение защитных коррозионностойких покрытий на поверхности оболочки твэла является вопросом повышения безопасности твэлов активных зон реакторов. На Ростовском блоке АЭС проходят испытания экспериментальные оболочки твэлов с хромовым покрытием, нанесенным в условиях НИУ «МЭИ». По аналогичной технологии в условиях АО ЧМЗ изготавливаются опытные партии оболочек твэлов с хромовым покрытием.

Применительно к условиям АО ЧМЗ потребовалось уточнить методику адгезионной прочности хромового покрытия оболочек из сплава циркония в части определения влияния параметров режимов испытания (скорость приложения нагрузки, скорость царапания и др.) на получаемые результаты измерений адгезионной прочности, а также в части установления оптимального режима испытаний.

В современной литературе недостаточно данных о влиянии вышеуказанных параметров на результаты скретч тестирования для трубчатых образцов, а также для системы хромовое покрытие-подложка из циркониевого сплава. Отсутствует информация о методологии проведения эксперимента, в том числе о креплении трубчатого образца, определении верхней точки окружности, влиянии скорости нагружения на критические нагрузки и критерии их определения. Методологическая часть исследовательских работ [1-10] включает в себя тип оборудования (микро/макро скретч тестер), тип индентора и диапазон изменения приложенной нагрузки. В [1-10] описаны исследования покрытий CrN, SiC, TiN, AlCrMoNbZr, Ti₂AlC, нанесенных на образцы с плоской поверхностью, с использованием индентора Роквелла С (алмаз) с радиусом от 100 до 200 мкм и индентора Виккерса в диапазоне нагрузки от 0,01 до 150 Н, со скоростью от 5 до 100 Н/мин.

Стандарт ASTM C1624-05 [11] рассматривает данные вопросы применительно к керамическим покрытиям. Он не применим напрямую к металлическим покрытиям, однако его возможно взять за основу в части способа подготовки к исследованиям, диагностирования состояния индентора и критериев определения критических нагрузок.

Целью работы являлась разработка методики измерений адгезионной прочности хромового покрытия на оболочках из сплава циркония, которая с необходимой точностью обеспечивает технический контроль качества готовых изделий.

Материалы и методы

Методика измерений адгезионной прочности разработана на основе метода склерометрического исследования – процесса измерений прочности царапанием различных материалов и покрытий при внедрении индентора на глубину нескольких микро- или нанометров.

Параллельно нанесению царапины происходит запись акустической эмиссии, снимаются показания с датчиков силы трения и глубины пенетрации. Затем оператор при помощи программного обеспечения представляет результаты испытаний в виде графических зависимостей изменения величины нормальной нагрузки F_n , силы трения F_t , акустической эмиссии A_e , глубины пенетрации P_d от длины царапины с приложением панорамного изображения царапины и определяет критические нагрузки:

– L_{c1} – нагрузка, при которой наступает частичное растрескивание покрытия в процессе испытания;

– L_{c2} – нагрузка, при которой наступает повреждение покрытия (отслаивание и/или выкрашивание) в процессе испытания (L_{c2} соответствует значению адгезионной прочности покрытия);

– L_{c3} – нагрузка, при которой наступает полное разрушение покрытия в процессе испытания.

Использованный в исследовании макро скретч тестер, кроме оснащения датчиками силы трения, акустической эмиссии и глубины пенетрации, оборудован оптикой для проведения металлографического анализа с увеличением 50, 200 и 500 крат.

При проведении испытаний возможно использовать различные типы инденторов. При разработке методики исследовалось влияние инденторов типа Роквелл и Виккерс на величину адгезионной прочности.

Для исследований были использованы образцы цилиндрической формы (трубчатые образцы), длиной не более 30 мм, из сплава циркония Zr-1%Nb с двумя вариациями хромового покрытия – пластичное и менее пластичное.

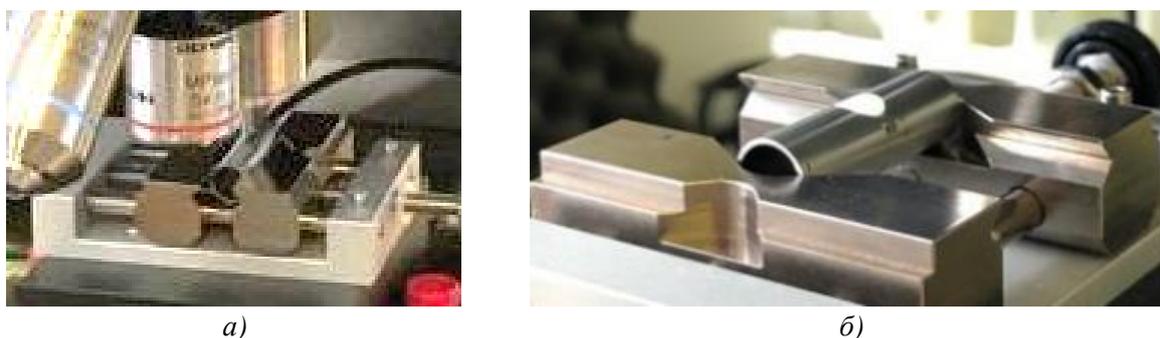
Результаты и обсуждение

Влияние крепления образца на качество измерений

При разработке алгоритма проведения испытаний была выполнена серия экспериментов с различным положением образца в захватах.

По результатам экспериментов выявлено, что при креплении образца цилиндрической формы параллельно захватам (рис. 1а) в процессе царапания при нормальной нагрузке F_n более 50 Н образец мог смещаться до 2-3 мм в направлении царапания. Кроме того, при фиксации образца таким образом отмечалась его упругая деформация. В связи с этим от данного крепления образца решено было отказаться.

Было принято решение о закреплении образца цилиндрической формы перпендикулярно захватам (рис. 1б), при этом длина образца должна обеспечивать его крепление со стороны торцов. Такой вид крепления препятствует деформации образца и его смещению во время царапания. Кроме того, специальный профиль захвата располагает образец в направлении царапания.



а) б)
*Рис. 1. Варианты положения образца в захватах:
а) крепление образца параллельно захватам; б) крепление перпендикулярно захватам*

Стоит отметить, что перпендикулярное крепление рекомендуется применять при условии, что торцы при изготовлении образца были выполнены перпендикулярно главной оси трубчатого образца и параллельно друг другу. В противном случае образец будет отцентрован неверно, что затруднит нанесение царапины.

С учетом геометрических параметров креплений (захватов), используемых при испытании, оптимальной является длина образца не более 30 мм.

Влияние скорости на величину критических нагрузок

Влияние режима испытаний на величину критических нагрузок было исследовано на двух вариациях хромового покрытия – пластичном и менее пластичном. Эти покрытия различаются типами событий разрушения, происходящими с увеличением нормальной нагрузки до 100 Н: на менее пластичном покрытии, помимо трещин и задигов, наблюдается преимущественно выкрашивание, а на пластичном – отслоение.

Отмечено, что с повышением скорости приложения нагрузки от 50 до 200 Н/мин на пластичном покрытии ухудшаются условия трения, что приводит к налипанию металла на индентор и преждевременному наступлению L_{c1} и L_{c2} , а также к снижению качества сканирования профиля поверхности. Рекомендуемым значением скорости приложения нагрузки для определения критических нагрузок является 50 Н/мин.

Однозначного влияния повышения скорости с 50 до 100 Н/мин при исследовании менее пластичного покрытия не установлено. Это связано с тем, что адгезия такого покрытия значительно меньше, и для него существуют более значимые факторы, влияющие на критические нагрузки, например морфология исходной поверхности. Вместе с тем рекомендуется проводить исследования при скорости 50 Н/мин, так как при большей скорости снижается качество сканирования профиля поверхности.

Определение верхней точки окружности

Проведение исследований образцов цилиндрической формы с использованием оптики требует точного определения верхней точки окружности цилиндра для расположения на ней царапины. Программным обеспечением макро скретч тестера не

предусмотрена функция автоматического поиска верхней точки окружности, а визуальная регулировка положения индентора оператором может привести к отклонению вектора приложения нагрузки, действующей по направлению к внутренней стороне испытываемого объекта цилиндрической формы, от нормали к поверхности.

На рис. 2 представлен пример панорамного изображения царапины при отклонении от нормали к поверхности, составляющего $\sim 0,5$ мм. При этом получается изображение царапины, на котором затруднен поиск событий, соответствующих критическим нагрузкам, а также возможно изменение площади контакта поверхности индентора и образца, что может привести к грубым промахам.

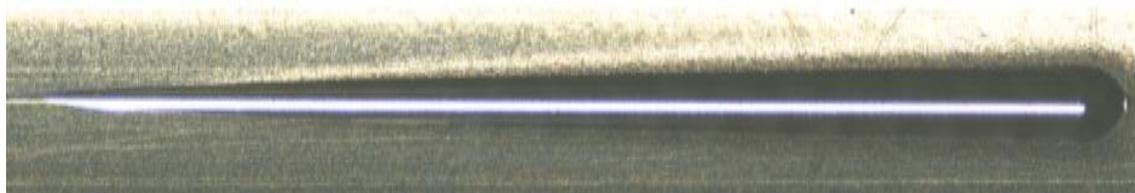


Рис. 2. Пример изображения царапины при некорректном определении верхней точки окружности цилиндрического образца

С целью установления верхней точки окружности цилиндра предлагается перед началом испытаний определить область индентирования с использованием микроскопа при увеличении 50 крат: выставить оптический прицел на середину освещенного участка образца и, оставаясь на том же фокусном расстоянии, в режиме позиционирования перевести образец под индентор. Такой порядок действий позволяет выставить индентор с минимальным отклонением от нормали к цилиндрической поверхности.

Влияние оснастки на величину критических нагрузок

Влияние состояния индентора на получаемые результаты испытаний было установлено при проведении исследований в диапазоне нагрузки от 1 до 200 Н на одном и том же образце из сплава Zr-1%Nb с хромовым покрытием: одно испытание проводилось с индентором, на поверхности которого отмечались налипания металла (рис. 3а), второе – с индентором без налипаний металла, т.е. после проведения очистки индентора (рис. 3б). Наличие налипаний металла было выявлено под оптическим микроскопом при увеличении 50 крат.

Отмечено, что в результате налипаний металла на индентор условия трения при испытании были в ~ 4 раза хуже, что привело к преждевременному разрушению покрытия. При использовании индентора без налипаний покрытие на образце не было разрушено.

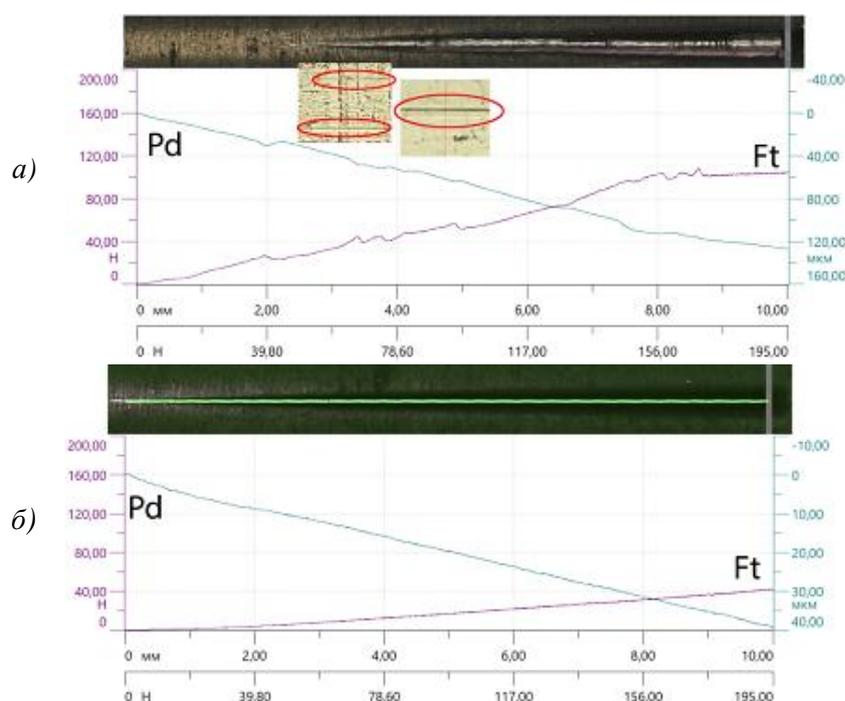


Рис. 3. Результаты измерений адгезионной прочности хромового покрытия на подложке из сплава $Zr-1\%Nb$: а) отмечены налипания на инденторе; б) индентор без налипаний

Также отмечено, что при каждом испытании образца с хромовым покрытием до нормальной нагрузки 100 Н происходит налипание на индентор. В связи с этим после каждого индентирования необходимо проводить очистку рабочей поверхности индентора шлифовальной бумагой P2000 с последующей протиркой изопропиловым или этиловым спиртом.

Было проведено исследование влияния типа индентора (Роквелл или Виккерс) на величину критических нагрузок. При применении индентора типа Виккерс на пластичном покрытии с начала царапины (при нормальной нагрузке 2-3 Н) появляются рванины, которые с увеличением нагрузки увеличиваются (рис. 4), что значительно усложняет идентификацию событий, соответствующих критическим нагрузкам. В связи с этим при проведении испытаний рекомендуется использовать тип индентора Роквелл.

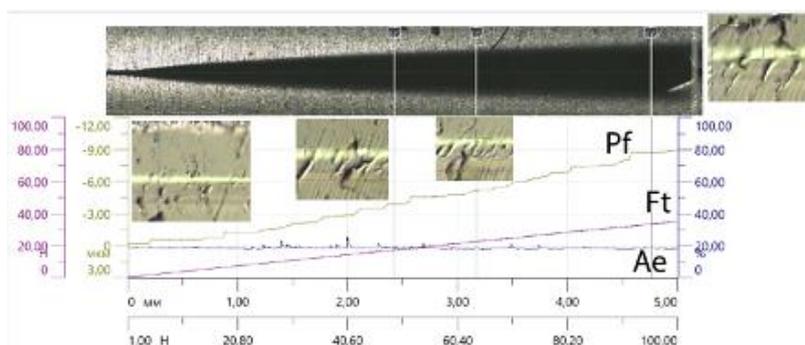


Рис. 4. Результаты измерений адгезионной прочности хромового покрытия на подложке из сплава $Zr-1\%Nb$ с использованием индентора типа Виккерс

Критерии определения критических нагрузок по акустической эмиссии Ae, силе трения Ft, глубине пенетрации Pd, морфологии поверхности Pf

При поиске событий, соответствующих критическим нагрузкам, возможно использование информации, полученной с помощью датчиков макро скретч тестера и его программного обеспечения: графические зависимости изменения величины силы трения Ft, акустической эмиссии Ae, глубины пенетрации Pd от длины царапины L.

На рис. 5а и 5б приведены результаты испытаний образцов с менее и более пластичными покрытиями соответственно. У менее пластичного покрытия события разрушения сопровождаются акустической эмиссией, изменение которой можно обнаружить на кривой $Ae = f(L)$ по характерным пикам. Наличие области растрескивания у пластичного покрытия не отражается на форме кривой $Ae = f(L)$. Таким образом, при работе с пластичными покрытиями данные об акустической эмиссии не являются достаточно информативными для обнаружения критических нагрузок.

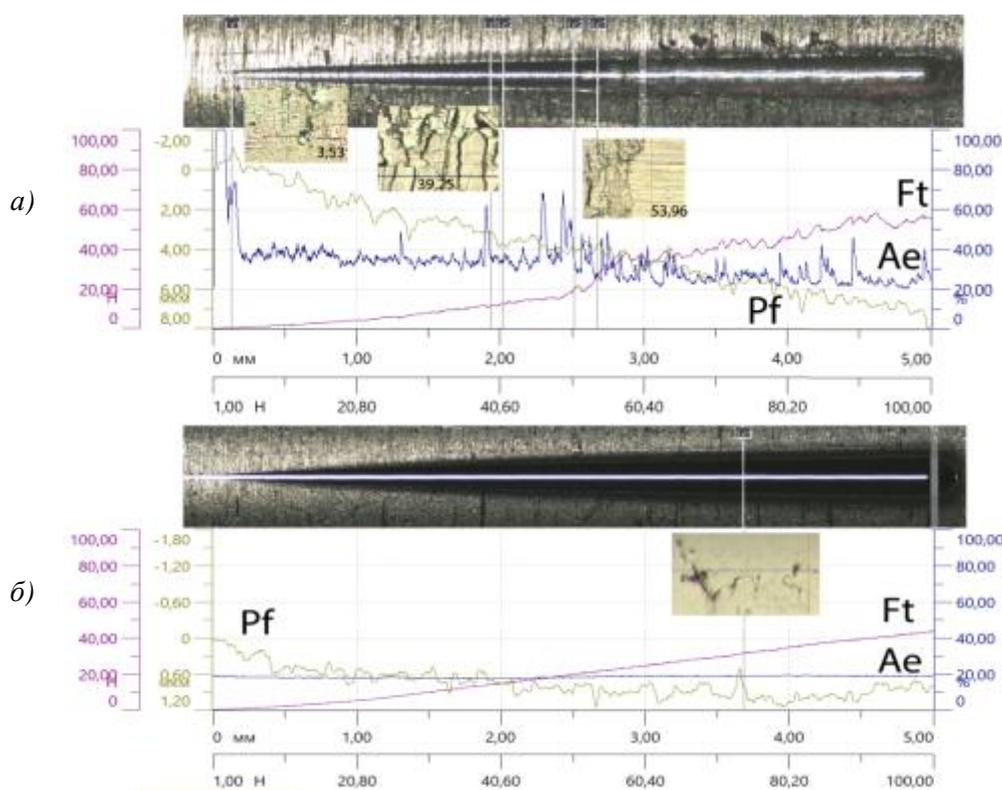


Рис. 5. Результаты измерений адгезионной прочности хромового покрытия на подложке из сплава Zr-1%Nb: а) менее пластичное покрытие; б) пластичное покрытие

Для облегчения поиска критических нагрузок при исследовании покрытий также могут быть использованы данные с датчиков силы трения и глубины пенетрации. Однако, как и с датчиком акустической эмиссии, их данные более информативны для менее пластичных (более хрупких) покрытий.

Изменение наклона кривой $F_t = f(L)$ также может свидетельствовать о нарушении покрытия. В соответствии с рис. 6а, отображающим результаты испытания менее пластичного покрытия, область изменения угла наклона кривой $F_t = f(L)$ соотносится с нарушением покрытия на панорамном изображении царапины. Датчик глубины пенетрации также фиксирует изменение наклона кривой $P_d = f(L)$ в области нарушения покрытия.

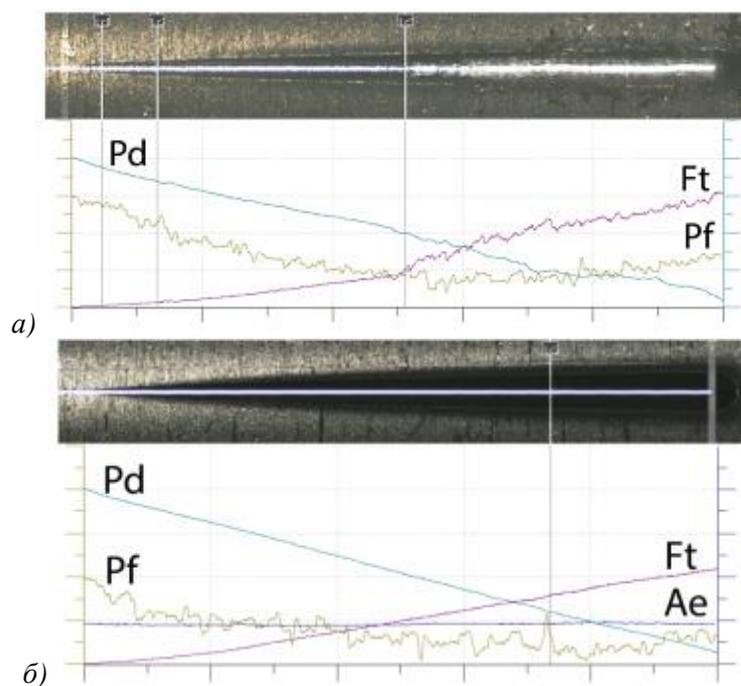


Рис. 6. Результаты измерений адгезионной прочности хромового покрытия на подложке из сплава $Zr-1\%Nb$: а) менее пластичное покрытие; б) пластичное покрытие

В случае с пластичным покрытием события разрушения могут совершенно не отражаться на кривых $F_t = f(L)$ и $P_d = f(L)$ (рис. 6б). В такой ситуации оператору следует обратить внимание на кривую профиля $P_f = f(L)$: при прохождении неровностей, как правило, критические нагрузки могут фиксироваться по её виду. В случае, представленном на рисунке 6б, была зафиксирована критическая нагрузка L_{c2} по характерному пику на кривой $P_f = f(L)$.

Определение критических нагрузок с использованием металлографического способа

Эффективным способом определения областей, где происходит нарушение покрытия, является металлографический способ с использованием оптики. Отмечено, что для определения критической нагрузки L_{c1} данным способом целесообразно использовать увеличение 500 крат, а для L_{c2} и L_{c3} – 500 или 200 крат. Кроме того, необходимо использовать скретч-атлас, включающий набор изображений типичных событий разрушения, соответствующих критическим нагрузкам. Примеры

изображений, характеризующих критические нагрузки, приведены на рис. 7: менее пластичное покрытие разрушается преимущественно путем растрескивания и выкрашивания, в то время как пластичное покрытие с увеличением трения отслаивается.

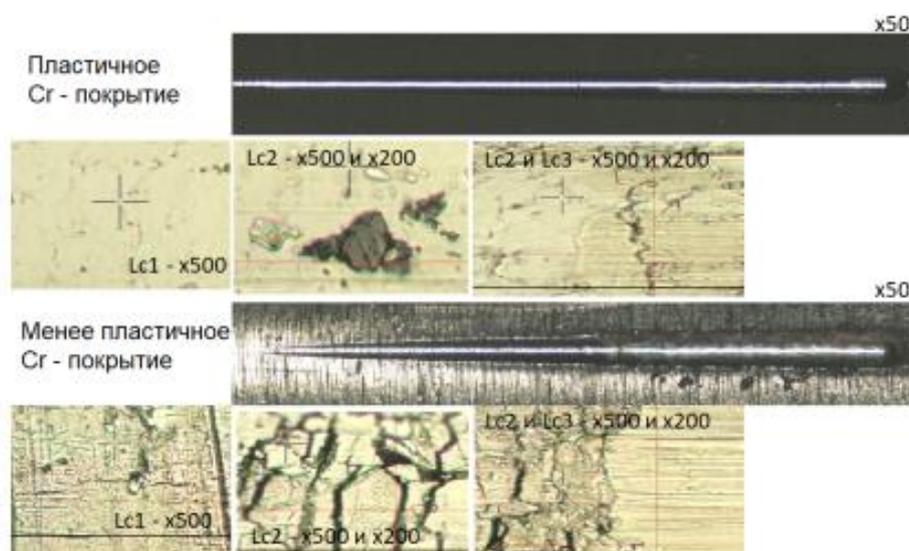


Рис. 7. Результаты определения критических нагрузок с использованием скретч-атласа

Определенную сложность при металлографическом анализе представляет схожесть внешнего вида поверхностей подложки и покрытия. Критические нагрузки Lc₂ и Lc₃, как правило, представляются задиrom – механическим повреждением подложки, происходящим вследствие отслаивания или выкрашивания покрытия. Задир на подложке из сплавов циркония характеризуются множественными линиями скольжения в направлении нанесения царапины. Поэтому перед началом работы с системой покрытие-подложка рекомендуется провести оптические исследования задир на образце цилиндрической формы из сплава циркония без покрытия.

Факторы, влияющие на результат измерений при испытаниях, и их оценка в рамках аттестации методики измерений

На основании результатов проведенных исследований были установлены условия определения адгезионной прочности хромового покрытия оболочки твэла: способ крепления образца (перпендикулярное крепление), скорость приложения нагрузки (50 Н/мин), способ определения верхней точки окружности, тип применяемого индентора (индентор Роквелл) и способ очистки индентора от налипаний металла, алгоритм поиска критических нагрузок с использованием данных, получаемых от датчиков акустической эмиссии, силы трения и глубины пенетрации в сочетании с металлографическим методом (по скретч-атласу, в котором приведены изображения недопустимого состояния покрытия).

После определения условий испытаний были выполнены исследования для оценки влияющих факторов на получаемый результат измерений адгезионной прочности покрытия. Такими факторами, влияющими на результат, являются: квалификация оператора (фактор 1), воспроизводимость условий испытаний при измерениях (фактор 2) и однородность объектов измерений, т.е. однородность покрытия (фактор 3). В связи с тем, что три фактора взаимосвязаны, необходимо было поставить эксперимент таким образом, чтобы выделить один фактор, на количественную оценку которого было бы минимизировано, а, в лучшем случае, исключено влияние оставшихся двух факторов. Учитывая специфику объекта измерений и возможности программного обеспечения макро скретч тестера, в качестве такого независимого фактора (далее – базисный фактор) был выбран фактор 1. Количественная оценка фактора 1 $\theta_{\phi 1}$ была произведена путем проведения специального эксперимента в условиях сходимости: один и тот же профиль подвергшейся испытаниям поверхности был аналитически обработан различными операторами, при этом условия испытания фиксированы, т.е. влияние фактора воспроизводимости нивелировано, а влияние фактора однородности объекта также незначимо, т.к. операторы смотрят один и тот же профиль. В фокус-группе операторов был так называемый «эталонный оператор», обладающий высокой квалификацией для проведения измерений при испытаниях по данной методике. Количественная оценка $\theta_{\phi 1}$ была проведена по двум алгоритмам:

- 1) на одном объекте осуществлялось нанесение царапины и определялась минимальная критическая нагрузка LC_2 различными операторами;
- 2) на втором объекте после нанесения царапины различными операторами проводился поиск не менее 5 критических событий, начиная с наиболее раннего.

Значение фактора $\theta_{\phi 1}$ по первому алгоритму рассчитывалось по формуле:

$$\theta_{\phi 1} = \max\{|\bar{F}_i - F_{\text{эт } i}|\}, \quad (1)$$

где \bar{F}_i – среднеарифметическое значение адгезионной прочности, определенное операторами для i -го события, Н, рассчитываемое как

$$\bar{F}_i = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J F_{ij}, j=1, \dots, J; J=3; \quad (2)$$

где F_{ij} – адгезионная прочность, заявленная j -м оператором для i -го события, Н;
 $F_{\text{эт } i}$ – адгезионная прочность, заявленная «эталонным оператором» для i -го события, Н.

Значение $\theta_{\phi 1}$, оцененное по первому алгоритму, составило 4,38 Н.

Оценка фактора $\theta_{\phi 1}$ по второму алгоритму заключалась в построении гистограммы, показывающей частоту обнаружения критического события операторами в зависимости от значения нагрузки (рис. 8). В соответствии с рис. 8 при обнаружении одного критического события высока вероятность обнаружить другое критическое

событие рядом, и средний размах между обнаруженными критическими событиями составляет около 5 Н, т.е. $\theta_{\phi 1} = 5$ Н.

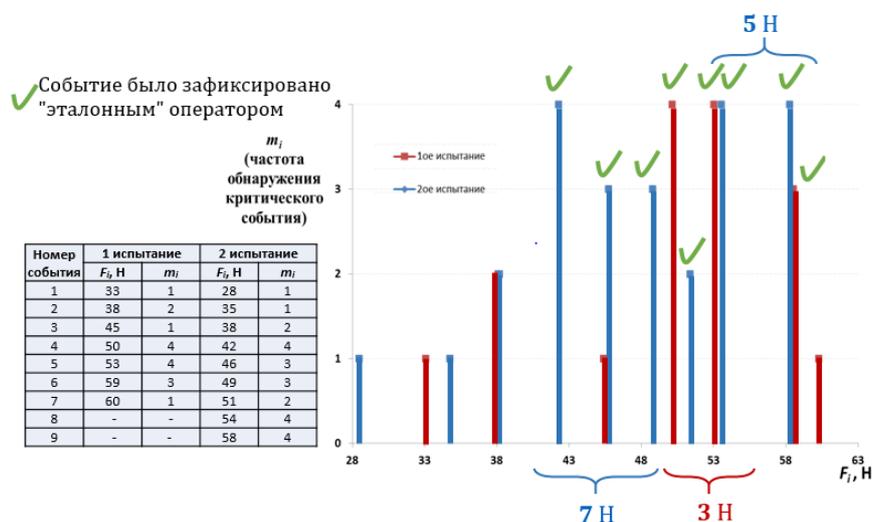


Рис. 8. Оценка фактора $\theta_{\phi 1}$ по второму алгоритму

С учетом применения «консервативного» подхода, обозначенного в пункте 7.9 приказа Госкорпорации «Росатом» от 31.10.2013 №1/10-НПА [12], за значение фактора $\theta_{\phi 1}$ было принято 5 Н.

Оценка фактора 2 $\theta_{\phi 2}$ была проведена при условии $\theta_{\phi 1} = \text{const}$ в соответствии с 6.5 ГОСТ Р 8.997-2021 [13] по формуле

$$\theta_{\phi 2} = \frac{1}{2} \left| \frac{F_{max} - F_{min}}{f_{max} - f_{min}} \right| \Delta_{\phi}, \quad (3)$$

где F_{max}, F_{min} – значения адгезионной прочности покрытия, полученные при максимальном f_{max} и минимальном f_{min} значении влияющего фактора (скорости изменения прикладываемой нагрузки) соответственно.

Значение фактора $\theta_{\phi 2}$ составило 2,9 Н.

Было принято, что количественная оценка фактора 3 $\theta_{\phi 3} \rightarrow 0$, так как однородность реальных объектов измерений должна обеспечиваться их технологией изготовления. При этом однородность покрытия оболочки зависит от конкретной реализации вакуумного напыления: качества используемой подложки (материал подложки, шероховатость, чистота обработки поверхности подложки, др.) и режима напыления (температура испарения, температура подложки, расположение источника напыления, скорость осаждения, коэффициент распыления, пространственное распределение потока при испарении и др.). В качестве критерия однородности покрытия можно косвенно использовать норматив оперативного контроля частичной воспроизводимости D , который заключается в вычислении размаха между максимальным и минимальным значениями адгезионной прочности, полученными

после проведения трех испытаний ($n=3$), и его сравнении с установленным значением норматива D ($D=15$ Н при $P=0,90$). Невыполнение норматива может свидетельствовать о грубом промахе или об изменении объекта измерений, при этом грубый промах может быть исключен при повторном проведении контрольного измерения в рамках контроля частичной воспроизводимости ($n=3$). В случае изменения объекта измерений значение количественной оценки однородности покрытия оболочки должно быть оценено повторно, поскольку оно зависит от технологии напыления.

После количественной оценки влияющих факторов была установлена общая суммарная погрешность измерений $\pm\Delta(n)$ адгезионной прочности хромового покрытия оболочки твэла из сплава циркония Zr-1%Nb при $n=3$ и доверительной вероятности $P=0,95$. Значение общей суммарной погрешности $\pm\Delta(n)$ составило 11 Н.

Выводы

Для определения значений критических нагрузок коллективом авторов был разработан строгий порядок действий, включающий в себя установку образца, определение области для индентирования, алгоритм подготовки и проверки качества оснастки, алгоритм проведения испытаний и интерпретацию полученных результатов испытаний. Установлено, что подтверждение обнаруженных событий, соответствующих критическим нагрузкам, необходимо осуществлять металлографическим способом с использованием разработанного скретч-атласа недопустимого состояния покрытия (выкрашивание, отслоение, задир).

Результаты проведенных исследований были использованы при разработке методики определения адгезионной прочности хромового покрытия на образцах труб из сплава Zr-1%Nb с использованием макро скретч тестера.

В рамках аттестации методики определения адгезионной прочности хромового покрытия на подложке из сплава Zr-1%Nb был предложен усовершенствованный итерационный подход при количественной оценке взаимосвязанных влияющих факторов при соблюдении требований ГОСТ Р 8.932-2022 [14] и ГОСТ Р 8.997-2021 [13]: сначала был выделен базисный фактор, который при определенных условиях (в рамках данной измерительной задачи это были условия сходимости) минимально зависит от остальных факторов, но при этом существенно влияет на все остальные подлежащие количественной оценке факторы, а затем после получения количественной оценки базисного фактора $\theta_{\phi 1}$ была выполнена количественная оценка оставшихся влияющих факторов, являющихся функциями от аргумента $\theta_{\phi 1}$. Это позволило осуществить корректную оценку влияющих факторов и исключить необоснованное завышение систематической составляющей погрешности методики. Помимо этого, было установлено значение общей суммарной погрешности методики измерений.

Список литературы

1. Свойства хромовых покрытий, нанесенных различными методами на циркониевый сплав Э110 / А.А. Якушкин, В.М. Борисов, В.Н. Трофимов // *Функциональные покрытия и обработка поверхности. Физика и химия обработки материалов.* – 2021. – №2. – С 42-50.
2. A comparative study on high-temperature air oxidation of Cr-coated E110 zirconium alloy deposited by magnetron sputtering and electroplating / D.V. Sidelov, C. Poltronieri, M. Bestetti, M.G. Krinitcyn, V.A. Grudinin, E.B. Kashkarov // *Surface and Coatings Technology* 433 (2022) 128134.
3. The formation of stable hydrogen impermeable TiN-based coatings on zirconium alloy Zr1%Nb / E.B. Kashkarov, N.N. Nikitenkov, Yu.I. Tyurin et al. // *Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2015.– №81. – P. 1-6.
4. Hydrogen Sorption Kinetics of SiC-Coated Zr-1Nb Alloy / E.B. Kashkarov, M.S. Syrtanov, T L. Murashkina et al. // *Coatings.* – 2019.– T. 9. – №31.
5. Mechanical and chemical properties of PVD and cold spray Cr-coatings on Zircaloy-4 / Rajnikant V. Umretiya, Barret Elward, Donghwi Lee et al. // *Journal of Nuclear Materials.* – 220. – №541.
6. Changes in adhesion of CrN coatings on Zr-1%Nb alloy substrates preliminary irradiated with high-intense pulsed ion beams / V.A. Tarbokov, M. Slobodyan, S. Pavlov, et al. // *High Temperature Material Processes.* – 2022. – №26. – P. 7-19.
7. Sintered Silicon Carbide composites deposited on zirconium alloy substrates in air and Ar atmosphere – Part I: Evaluation of scratch adhesion and tribology properties / B.K. Afornu, A.M. Lider, O.A. Ismail et al. // *Materials Letters.* – 2022. – №306.
8. Protective Cr coatings with CrN/Cr multilayers for zirconium fuel claddings / D.V. Sidelev, S.E. Ruchkin, M.S. Syrtanov et al. // *Surface & Coatings Technology.* – 2022. – №433.
9. Preparation, structure, and properties of an AlCrMoNbZr high-entropy alloy coating for accident-tolerant fuel cladding / W. Zhanga, R. Tangc, Z.B. Yang et al. // *Surface & Coatings Technology.* – 2018. – №347. – P. 13-19
10. Cold spray deposition of Ti2AlC coatings for improved nuclear fuel cladding / Benjamin R. Maier, Brenda L. Garcia-Diaz, Benjamin Hauch et al. // *Journal of Nuclear Materials.* – 2015. – №466. – P. 712-717.
11. ASTM C1624-05 (ReaProved-2010) Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, P. 29
12. Приказ Госкорпорации «Росатом» от 31.10.2013 №1/10-НПА «Об утверждении метрологических требований к измерениям, эталонам единиц величин, стандартным образцам, средствам измерений, их составным частям, программному обеспечению, методикам (методам) измерений, применяемым в области использования атомной энергии»
13. ГОСТ Р 8.997-2021 Государственная система обеспечения единства измерений. Алгоритмы оценки метрологических характеристик при аттестации методик измерений в области использования атомной энергии, //М.: Стандартинформ. – М., 2021. – 82 с.
14. ГОСТ Р 8.932-2022 Государственная система обеспечения единства измерений. Требования к методикам (методам) измерений в области использования атомной энергии. Основные положения, //М.: Российский институт стандартизации – М., 2022. – 28 с.

УДК: 669.018.25

**МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ СПЛАВА
V-Cr-W-ZrC В УСЛОВИЯХ ФАЗОВОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ**

А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, И.В. Смирнов, Ю.П. Пинжин, К.В. Гриняев
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

*В.М. Чернов, М.М. Потапенко, К.А. Мороз, Н.А. Дегтярев
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
atyumentsev46@mail.ru*

Изучены закономерности и механизмы однородной деформации ОЦК→ГПУ→ОЦК – превращений в сплаве V-Cr-W-ZrC в зависимости от его структурного состояния и условий силового воздействия. Важной особенностью этих механизмов является их активизация на наномасштабном структурном уровне с формированием нано-объемов размерами несколько нанометров - новых носителей этой моды деформации. В основе активизации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений как механизмов пластической деформации лежит явление фазовой нестабильности ОЦК решетки в полях напряжений. Установлены взаимосвязи этих механизмов с особенностями физико-механических свойств ванадиевых сплавов, таких как сверхвысокая технологическая пластичность, температура хладноломкости, характеристики ударной вязкости и эффективность дисперсного упрочнения наноразмерными частицами неметаллических фаз.

Ключевые слова: пластическая деформация, электронная микроскопия, дефекты кристалла, мартенситные превращения, наноструктурные состояния, ударная вязкость, механизмы деформации, дисперсное упрочнение, ванадиевые сплавы.

MECHANISMS OF PLASTIC DEFORMATION AND FRACTURE OF V-Cr-W-ZrC ALLOY UNDER CONDITIONS OF PHASE INSTABILITY OF THE CRYSTAL LATTICE

A.N. Tyumentsev, I.A. Ditenberg, I.V. Smirnov, Yu.P. Pinzhin, K.V. Grinyaev*
Institute of Strength Physics and Materials Science, Tomsk

V.M. Chernov, M.M. Potapenko, K.A. Moroz, N.A. Degtyarev

JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

The patterns and mechanisms of homogeneous deformation of $bcc \rightarrow hcp \rightarrow bcc$ transformations in the V-Cr-W-ZrC alloy have been studied depending on its structural state and conditions of force action. An important feature of these mechanisms is their activation at the nanoscale structural level with the formation of nano-volumes several nanometers in size - new carriers of this deformation mode. The activation of $bcc \rightarrow hcp \rightarrow bcc$ transformations as mechanisms of plastic deformation is based on the phenomenon of phase instability of the bcc lattice in fields of stresses. The relationships between these mechanisms and the peculiarities of the physical and mechanical properties of vanadium alloys, such as ultra-high technological plasticity, cold brittleness temperature, impact strength characteristics and the efficiency of dispersion strengthening by nanosized particles of non-metallic phases, have been established.

Keywords: plastic deformation, electron microscopy, crystal defects, martensitic transformations, nanostructural states, impact strength, deformation mechanisms, dispersion strengthening, vanadium alloys.

1. Введение

В соответствии с работами [1-8] одним из механизмов пластической деформации ОЦК сплавов в условиях их фазовой нестабильности в полях механических напряжений являются прямые плюс обратные (ОЦК \rightarrow ГПУ \rightarrow ОЦК) превращения мартенситного типа с осуществлением обратных превращений по альтернативным системам. Это не дислокационная мода деформации: деформация растяжения – сжатия типа деформации Бейна, контролируемая диагональными компонентами тензора напряжений в зонах превращений. Важными особенностями этого механизма являются его низкая чувствительность к дефектам микроструктуры и высокая эффективность релаксации высокодефектных структурных состояний в условиях фазовой нестабильности кристаллической решетки. Эти особенности играют важную роль в многочисленных явлениях пластической деформации. Среди них:

- сверхвысокая технологическая пластичность сплавов на основе ванадия [1, 2];
- повышение низкотемпературной пластичности и ударной вязкости сплавов ванадия вплоть до температуры жидкого азота [3];

– механическое двойникование, в том числе в плоскостях со сложными индексами в сплавах на основе никелида титана TiNi [4, 5, 6] и Mo-Re [1, 7];

– формирование в TiNi сплавах нанокристаллических структур с размерами нанозерен в несколько межатомных расстояний [8].

В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей однородной деформации ОЦК→ГПУ→ОЦК – превращений в сплаве V-Cr-W-ZrC. Заметим, что термин «однородная» используется здесь для характеристики механизма деформации в зонах ОЦК→ГПУ→ОЦК – превращений. Согласно [9], это однородная деформация растяжения – сжатия, или контракционная мода деформации, связанная с перестройкой атомов кристаллической решетки при формировании плотноупакованных структур.

Исследование проведено в различных условиях силового воздействия и в зависимости от структурного состояния этого сплава. Изучены особенности пластической деформации с участием ОЦК→ГПУ→ОЦК – превращений в процессе:

- деформации прокаткой при комнатной температуре;
- испытаний на ударную вязкость;
- активной деформации растяжением при разных температурах.

Установлены взаимосвязи механизма ОЦК→ГПУ→ОЦК – превращений с особенностями физико-механических свойств сплава V-Cr-W-ZrC, таких как сверхвысокая технологическая пластичность, температура вязко-хрупкого разрушения, характеристики ударной вязкости и эффективность дисперсного упрочнения наноразмерными частицами неметаллических фаз.

2. Материалы и методика исследований

Состав исследуемого сплава приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав мало-активируемого ванадиевого сплава V-Cr-W-ZrC.

Содержание легирующих элементов, вес. % (ат. %).					
Cr	W	Zr	C	O	N
3.00 (3.09)	7.00 (2.04)	0.60 (0.35)	0.11 (0.47)	0.03 (0.1)	0.01 (0.036)

Исследования проведены после термомеханических обработок по стандартному (ТМО-I разработки АО «ВНИИНМ») и модифицированному (ТМО-II) режимам обработки, приведенным в работе [10].

Механические испытания методом активного растяжения со скоростью деформации $\dot{\epsilon} \approx 2 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ осуществляли с использованием образцов в форме двойных лопаток с размерами рабочей части 15×2×0,8 мм. При температурах выше комнатной

деформацию проводили в вакууме $\approx 2 \times 10^{-5}$ Торр. В интервале низких температур в качестве охладителя использовали жидкий азот или его смеси с этиловым спиртом.

Исследование температурной зависимости ударной вязкости проводили на образцах размерами $3 \times 4 \times 27$ мм (с V-образным концентратором напряжений) в интервале температур от -186 до 150 °С на ударном копре VEB Werkstoffprüfmaschinen Leipzig. В качестве охладителя использовались жидкий азот и его смесь с этиловым спиртом. Более подробно методика этих исследований представлена в работе [3].

Особенности рельефа поверхностей разрушения и анализ картины дифракции обратно рассеянных электронов (electron back scattering diffraction (EBSD)) изучены с использованием сканирующего электронно-ионного микроскопа FEI Quanta 200 3D с приставкой Regasus при ускоряющем напряжении 30 кВ в режиме с гексагональной постановкой точек. Кичуки-картины обратно рассеянных электронов автоматически индентировались программой «TSL OIM data collection». Обработка полученного массива данных проведена с использованием программного обеспечения «TSL OIM analysis».

Методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ проведены исследования дефектной субструктуры внутри микрополос ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений, формирующихся в процессе прокатки исследуемого сплава в лист толщиной 3 мм, и в окрестности (на расстояниях не более нескольких мкм) поверхностей разрушения после испытаний на ударную вязкость. Тонкие фольги получали при этом методом ионной резки на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 3D.

3. ОЦК→ГПУ→ОЦК превращения как механизмы деформации и разрушения сплава V-Cr-W-ZrC в процессе прокатки при комнатной температуре и испытаний на ударную вязкость

Исследование температурной зависимости ударной вязкости и особенностей дефектной субструктуры в окрестности поверхностей разрушения проведено в двух структурных состояниях:

- после ТМО-I с заключительным этапом - прокаткой при комнатной температуре в лист толщиной 3 мм (далее структурное состояние 1);
- после указанной выше прокатки и последующего отжига 1050 °С 1 час (состояние 2).

Исследование зеренной структуры сплава V-Cr-W-ZrC перед испытаниями на ударную вязкость, проведенное с использованием дифракции обратно рассеянных электронов, показало [3], что в структурном состоянии после прокатки наблюдается мелкокристаллическое состояние со средним размером зерен (фрагментов) около 7 мкм. Последующий отжиг 1050 °С 1 час приводит к сохранению мелкокристаллической структуры с увеличением этих размеров до ≈ 9 мкм.

Протекающие при этом процессы возврата высоко-дефектного нано-структурного состояния, формирующегося в процессе прокатки, приводят к примерно 5%-ному (от 2,57 до 2,43 ГПа) снижению микротвердости.

3.1. Влияние режимов ТМО на характеристики ударной вязкости и особенности разрушения

Температурные зависимости ударной вязкости сплава V–Cr–W–ZrC до и после отжига при 1050 °С и некоторые особенности характера его разрушения при разных температурах приведены на рис. 1 и в табл. 2.

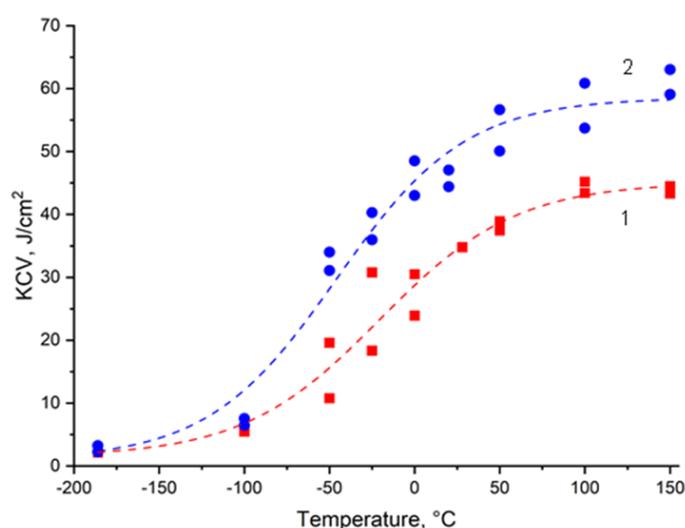


Рис. 1. Температурная зависимость ударной вязкости сплава V–Cr–W–ZrC в структурных состояниях 1 (кривая 1) и 2 (кривая 2)

Таблица 2

Характеристики ударной вязкости и микроструктуры поверхностей разрушения сплава V–Cr–W–ZrC при разных температурах [3]

Структурное состояние 1 (прокатка при комнатной температуре)						
Температура, °С	+ 100	+ 50	0	- 25	- 100	- 186
l , мм	0.65-0.7	0.95-1.05	0.65-0.7	0.65-0.7	0.25-0.3	0.02-0.03
S_{br}/S_0	0.4-0.45	0.25-0.3	0.45-0.5	0.45-0.5	0.7-0.75	>0.95
KCV, Дж/см ²	44 – 46	39 – 40	24 – 31	11 – 20	5	2
Структурное состояние 2 (прокатка плюс отжиг 1050 °С 1 час)						
Температура, °С	+ 100	+ 50	0	- 50	- 100	- 186
l , мм	0.95-1.05	0.95-1.05	0.65-0.7	0.65-0.7	0.25-0.3	0.09-0.1
S_{br}/S_0	0.4-0.45	0.25-0.3	0.45-0.5	0.45-0.5	0.7-0.75	>0.9
KCV, Дж/см ²	55 – 62	51 – 58	44 – 50	32 – 35	6 – 8	2 – 3
l – глубина зоны пластического роста трещины в направлении максимальных сдвиговых напряжений; S_{br} – площадь квазихрупкого транскристаллитного скола; S_0 – исходная площадь поперечного сечения.						

Электронно-микроскопическое исследование особенностей разрушения сплава после испытаний на ударную вязкость показало [3], что, независимо от режима обработки, на верхней полке кривых температурной зависимости ударной вязкости при температурах испытания (100-150) °С поверхность разрушения образцов представляет собой типичный вязкий ямочный излом. Понижение температуры испытаний сопровождается появлением участков квазихрупкого транскристаллитного скола. В структурном состоянии 1 они наблюдаются после понижения температуры разрушения до $T=50$ °С в образцах после отжига 1050 °С (состояние 2) до $T=100$ °С.

На поверхностях разрушения при этом обнаруживаются два типа разрушения:

– зоны пластического роста трещин, распространяющихся под углами около 45° к поверхности образцов, то есть в направлениях максимальных сдвиговых напряжений (рис. 2а);

– участки квазихрупкого транскристаллитного скола (рис. 2б), площадь которых с понижением температуры разрушения постепенно увеличивается.

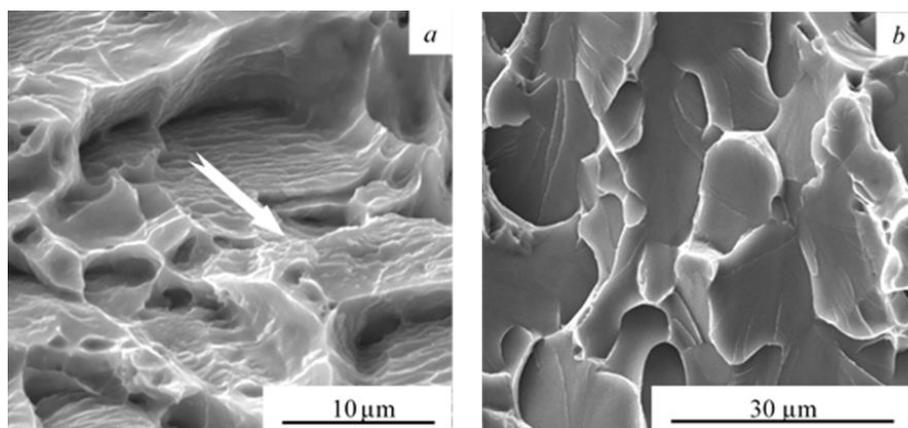


Рис. 2. Рельеф поверхности разрушения зоны пластического роста трещины (а) и квазихрупкого транскристаллитного скола (б) после испытаний сплава V–Cr–W–ZrC на ударную вязкость в структурном состоянии 1 при $T=-100$ °С (а) и 0 °С (б). Стрелкой показано направление приложенного напряжения и распространения зоны пластического роста трещины

Важной особенностью разрушения является наличие резкой (локализованной в области шириной не более (1-2) мкм) границы между зонами пластического роста трещины и квазихрупкого транскристаллитного скола [3]. Результаты электронно-микроскопического исследования размеров этих зон с оценкой отношения площади квазихрупкого транскристаллитного скола к исходной площади образцов (S_{br}/S_0) в зависимости от температуры разрушения приведены в табл. 2. Как видно из этой таблицы, в интервале температур от +100 до -50 °С величина (S_{br}/S_0) изменяется в пределах от ≈25% до 50%. В области отрицательных температур вблизи комнатной (от 0 до -25 °С в структурном состоянии 1 и от 0 до -50 °С в состоянии 2) эта величина

$(S_{br}/S_0 \approx (45-50)\%)$ практически не меняется. Она увеличивается до $\approx (70-75)\%$ при $T = -100$ °С и превышает $(90-95)\%$ при температуре жидкого азота.

При изменении температуры разрушения от $-(25-50)$ °С до -100 °С в обоих структурных состояниях более чем в 2 раза (от 0,65-0,7 до 0,25-0,3 мм) уменьшается глубина зоны пластического роста трещин (l). В этом же интервале наблюдается и трех-четырёх кратное (от 11-20 до 5 в состоянии 1 и от 32- 35 до 6-8 Дж/см² в состоянии 2) уменьшение величины ударной вязкости образцов.

Исследование рельефа поверхности разрушения в зоне пластического роста трещины (рис. 2а) свидетельствует о наличии двух характерных масштабов разрушения.

Во-первых, это масштаб зеренной структуры с размерами зерен от нескольких до 10-12 мкм, свидетельствующий о ее важной роли в процессе разрушения.

Во-вторых, внутри зерен на поверхности вязкого транскристаллитного разрушения обнаружен рельеф субмикроскопического (<1 мкм) масштаба. Это микрополосы типа гребней отрыва с квазипериодическим характером распределения вдоль направлений, близких к направлениям роста трещин. Как видно из рис. 2а, при температуре разрушения -100 °С ширина микрополос составляет доли микрона, а расстояния между ними в указанных выше направлениях – около 1 мкм.

Как видно из рис. 1 и табл. 2, в процессе снижения температуры разрушения от -100 до -186 °С, когда площадь квазихрупкого транскристаллитного скола превышает $(90-95)\%$, величина ударной вязкости уменьшается по сравнению с температурами вблизи комнатной более чем на порядок. Следовательно, эта величина характеризует работу, затраченную на пластическую деформацию в зоне вязкого транскристаллитного разрушения. Это зона очень высоких деформирующих и локальных (в том числе в вершине растущей трещины) внутренних напряжений с ограниченными возможностями их пластической релаксации.

В соответствии с [1, 2] в этих условиях в ванадиевых сплавах следствием фазовой нестабильности кристалла в полях высоких локальных напряжений возможна активизация механизма ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений, единственной модой которого является однородная деформация растяжения – сжатия типа деформации Бейна. Одним из условий появления этого механизма является наличие компонент сжатия в направлениях типа $<100>$. В условиях сверхвысокой технологической пластичности при прокатке это обеспечивается высокой текстурной компонентой этого типа в плоскости прокатки. Аналогичные условия (деформация сжатием в направлении, нормальном плоскости прокатки) выполняются и в процессе испытаний на ударную вязкость.

Как показано в работах [9, 11], величина пластической деформации растяжения-сжатия в процессе ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений достигает значений, близких к $\varepsilon_{ii} \approx 10\%$. В микрополосах $<110>$ переориентации [1-3] или двойниках деформации [4-7] размерами (шириной) десятые доли микрона такая деформация, одномоментно без

дефектов или разрушения, невозможна. Носителями пластической деформации должны быть при этом объекты значительно меньших размеров. Для сдвиговых мод деформации (в том числе при образовании в условиях обратимых мартенситных превращений нанодвойников деформации) такими носителями являются дислокации. В случае ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений для описания однородной деформации превращения сжатия – растяжения необходимы носители нового типа.

В настоящей работе для выявления таких носителей проведено исследование особенностей дефектной субструктуры в зонах ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием темнопольного анализа разориентировок на наномасштабном (несколько нанометров) структурном уровне.

3.2. Особенности дефектной субструктуры в условиях ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений на наномасштабном структурном уровне

Электронно-микроскопическое исследование проведено в окрестности поверхности вязкого разрушения с представленным на рис. 2а характерным квазипериодическим рельефом на расстояниях не более нескольких микрон от этой поверхности. Это исследование показало, что ОЦК→ГПУ→ОЦК превращения является важным механизмом деформации в зонах пластического роста трещин после испытаний на ударную вязкость во всем представленном на рис. 1 интервале температур ниже комнатной. Все указанные выше зоны, помимо мезополос переориентации, содержат высокую плотность нанообъемов размерами несколько нанометров. Пример таких нанообъемов внутри и в окрестности мезополос шириной десятки нанометров с малоугловыми границами (см. также рис. 6 в работе [3]) приведен на рис. 3.

Аналогичное структурное состояние обнаружено и в исходных (до испытаний на ударную вязкость) образцах после деформации прокаткой в лист толщиной 3 мм (рис. 4). Существенно, что в этом случае на нанообъемы размерами несколько нанометров наноструктурированы микрополосы ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений с изменением (60-градусными $\langle 110 \rangle$ поворотами направлений однородной деформации превращений) систем обратных превращений. Следовательно, это нано-объемы ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений – нано-масштабные зоны однородной деформации превращений типа деформации Бейна. По-существу, это означает активизацию этой моды деформации одновременно на мезо- и нано-масштабном уровнях деформации.

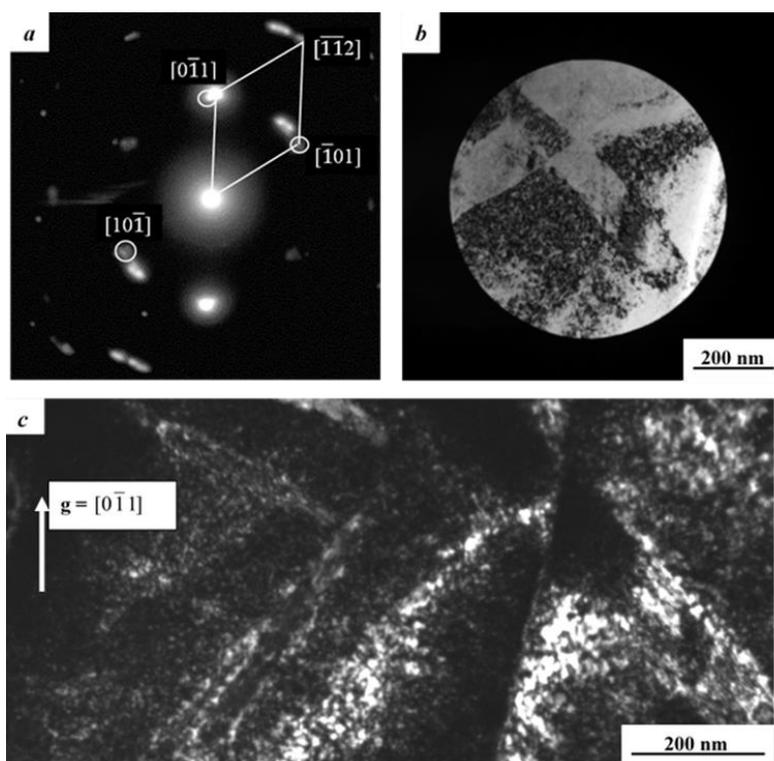


Рис. 3. Картина микродифракции (a), электронномикроскопические изображения в светлом (b) и темном поле рефлекса $[0\bar{1}1]$ (c) в зоне роста пластической трещины сплава V–Cr–W–ZrC после разрушения при $T=0$ °C

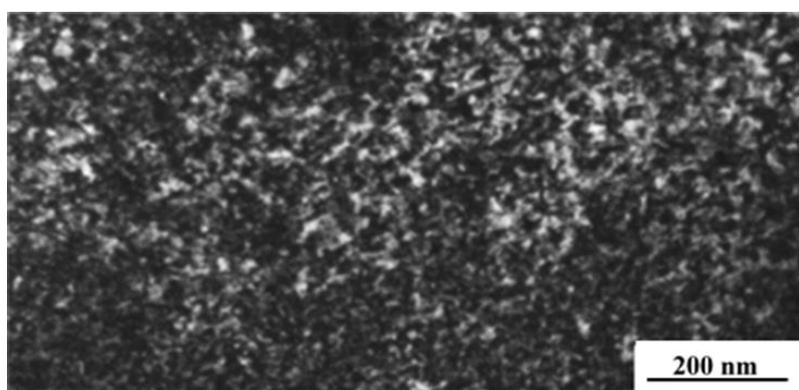


Рис. 4. Нано-объемы $O2C \rightarrow GTC \rightarrow O2C$ превращений в микрополосе $60\langle 110 \rangle$ переориентации сплава V–Cr–W–ZrC после прокатки при комнатной температуре в лист толщиной 3 мм

Представленный на рис. 5 темнопольный анализ разориентировок в указанных выше нано-объемах показал, что угловые интервалы существования дифракционного контраста в них не превышают нескольких (как правило, 2-3) градусов. Следовательно, это зоны когерентного рассеяния с малоугловыми разориентировками. Как видно из рис. 5, подавляющее большинство таких зон имеют размеры менее 5 нм. Более крупные (десятки нанометров) образования имеют внутреннюю структуру, фрагментированную

на нано-объемы указанного выше размера. Пример области такой фрагментации выделен на рис. 5 прямоугольной рамкой. Обнаруженный при этом непрерывный характер изменения интенсивности дифракционного контраста, в том числе на границах показанных на рис. 5 нанообъемов, свидетельствует о непрерывном характере изменения ориентации кристаллической решетки внутри этих нано-объемов и между ними.

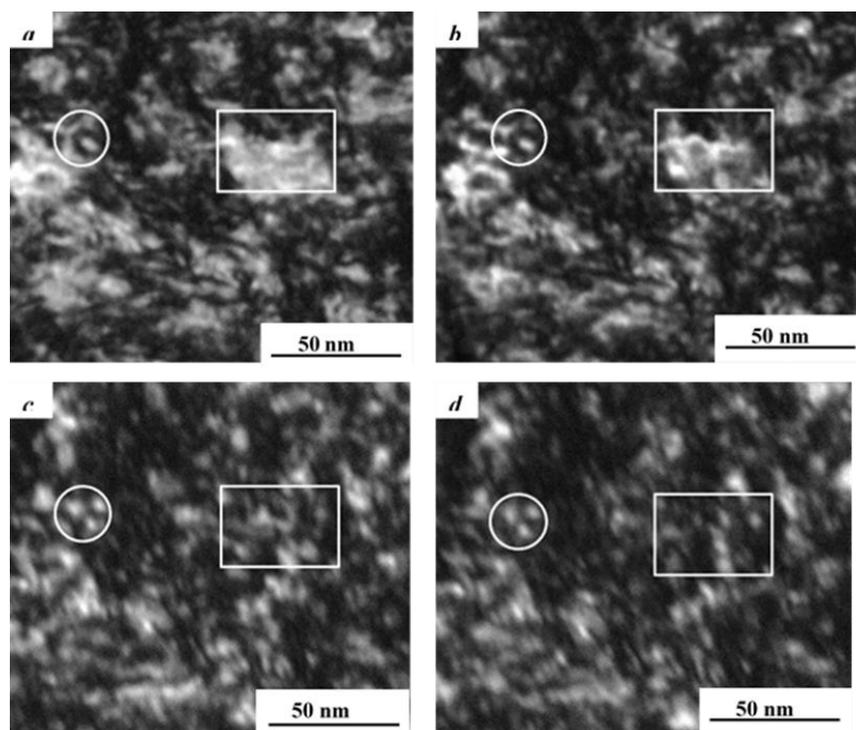


Рис. 5. Эволюция электронно-микроскопического контраста нано-объемов ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений в темном поле рефлекса на рис. 3 а в процессе наклона образца в гониометре на углы $\Delta\varphi \approx 0^\circ$ (a), $0,1^\circ$ (b), $0,3^\circ$ (c) и $0,5^\circ$ (d)

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что представленные на рис. 3-5 структурные состояния являются нано-объемами размерами менее 5 нанометров с высокими непрерывными разориентировками. Схематически пример такого состояния для нано-объема размерами около 5 нм показан на рис. 6. Как видно из этой схемы, это структурное состояние с дипольным характером разориентировок .эи высокой кривизной кристаллической решетки. При размерах нано-объемов $d \approx 5$ нм и углах разориентации около 1° величина градиента ориентации или кривизны кристаллической решетки составляет $\chi_{ij} \approx 1$ град/5 нм ≈ 200 град/мкм.

Из рис. 3-5 видно, что плотность нанообъемов столь велика, что, как в окрестности поверхностей разрушения (рис. 3, 5), так и после прокатки (рис. 4), они заполняют весь объем материала с формированием нанокристаллических структур с малоугловыми границами, дипольным характером непрерывных разориентировок и кривизной кристаллической решетки сотни град/мкм. В нанообъектах такого размера

с высокими (близкими к теоретической прочности) напряжениями работы источников Франка – Рида и отсутствием дислокаций это преимущественно упругая кривизна кристаллической решетки.

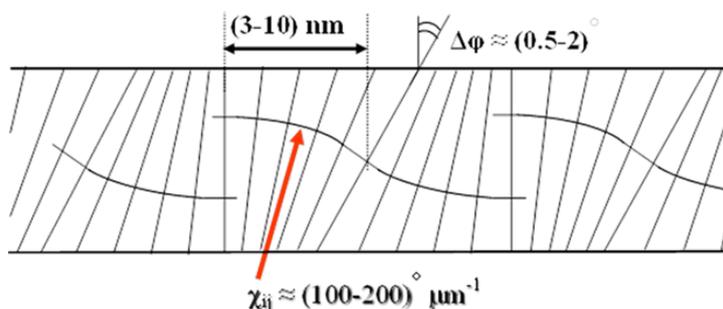


Рис. 6. Схема переориентации кристаллической решетки в nano-объемах ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений

В соответствии с работами [1, 12, 13] возникающие при указанных выше значениях $\chi_{ij} \approx 200$ град/мкм и $d \approx 5$ нм локальные внутренние напряжения относительно малы ($\sigma_{\text{лок}} \approx \chi_{ij} E d / 2 \approx E / 200$ [1]). В высокопрочных состояниях они не превышают предела текучести. Однако малые размеры nano-объемов обеспечивают формирование высоких локальных градиентов давления $\partial P / \partial x \approx 0,01 E \text{ нм}^{-1} \approx 10 E \text{ мкм}^{-1}$ и переориентацию кристаллической решетки таких nano-объемов в результате активизации квазивязких механизмов деформации – потоков вещества (атомов, неравновесных точечных дефектов и их комплексов и др.) в полях высоких локальных градиентов давления.

Эти результаты свидетельствуют о том, что активизация ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений в nano-объемах размерами несколько нанометров приводит к необходимости при анализе переориентации кристаллической решетки учитывать два фактора:

- во-первых, возможности изменения систем обратных превращений (60-градусных поворотов направления однородной деформации превращений и (или) типа ориентационных соотношений);
- во-вторых, процессы квазивязкого массопереноса в полях высоких локальных градиентов давления.

Реализация первого из этих вариантов приводит к формированию nano-объемов и мезополос переориентации с большеугловыми (десятки градусов) границами; второго – к представленным на рис. 3-5 nano-кристаллическим структурам с малоугловыми непрерывными разориентировками и высокой (сотни град/мкм) упругой кривизной кристаллической решетки.

Важной особенностью представленных на рис. 1 зависимостей является увеличение ударной вязкости сплава V-Cr-W-ZrC после отжига образцов при $T = 1050$ °С. На наш взгляд, это может быть связано с процессами возврата и релаксации формирующихся при прокатке структурных состояний. Как показано в работе [3],

средние размеры зерен в процессе указанного выше отжига практически не меняются, увеличиваясь от ≈ 7 до ≈ 9 мкм, то есть процессы собирательной рекристаллизации при $T=1050$ °С отсутствуют. Значения микротвердости снижаются при этом от $2,57 \pm 0,18$ ГПа до $2,43 \pm 0,18$ ГПа. Согласно [3], такое снижение связано с изменением микроструктуры нано-объемов ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений, поскольку отжиг при $T = 1050$ °С приводит к кратному уменьшению кривизны кристаллической решетки и формированию нанокристаллической структуры с размерами нанокристаллов в пределах от $\approx(2-3)$ до ≈ 10 нм и углами разориентации не более 3-4 градусов. Повышение ударной вязкости в результате указанных выше изменений может быть следствием снижения запасенной при прокатке энергии деформации и эффективности концентраторов напряжений – потенциальных источников зарождения трещин.

4. Особенности дисперсного упрочнения сплава V-Cr-W-ZrC при пластической деформации с участием ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений

Как показано в работах [10, 14], перспективным способом повышения эксплуатационных свойств сплавов типа V-Cr-W-ZrC являются модифицированные методы их термомеханической обработки (ТМО-II), обеспечивающие возможность трансформации грубодисперсных частиц карбидных фаз в однородно распределенные по объему наноразмерные частицы ZrC. Один из примеров такой трансформации показан на рис. 7. Как видно из рис. 7а, после традиционного режима ТМО-I размеры частиц второй фазы достигают значений нескольких сот нанометров. После ТМО-II (рис. 7b) при высокой плотности наноразмерных (несколько нанометров) частиц ZrC грубодисперсные выделения карбидных фаз встречаются реже. Конкретные режимы ТМО-I и ТМО-II изложены в [10], а механизмы наноструктурирования гетерофазной структуры в [10, 14, 15].

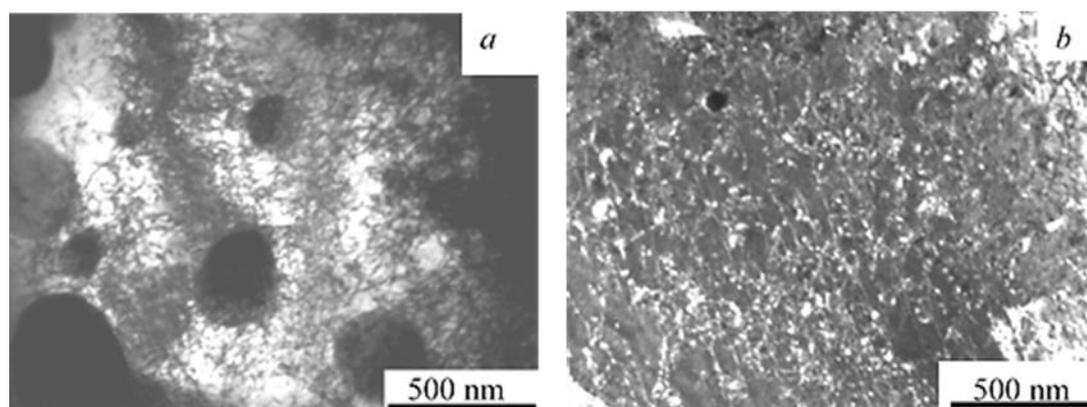


Рис. 7. Микроструктура сплава V-Cr-W-ZrC после традиционного (ТМО-I) режима термомеханической обработки (а) и наноструктурирования частиц ZrC после обработки по режиму ТМО-II (b).

a – изображение в светлом поле; *b* – темнопольные изображения наночастиц

С использованием указанных выше методов наноструктурирования гетерофазной структуры в ванадиевых сплавах достигается увеличение на (100-150) °С термической стабильности микроструктуры и значительное повышение характеристик кратковременной высокотемпературной прочности. Такое повышение является следствием высокой эффективности дисперсного упрочнения наноразмерными частицами неметаллических фаз при огибании этих частиц дислокациями по механизму типа механизма Орована $\Delta\sigma_{[OP]} \approx Gb/\lambda$ [16]. Здесь $\Delta\sigma_{[OP]}$ – напряжение Орована; $G \approx 47000$ МПа – модуль металлической матрицы; b – вектор Бюргерса дислокации; $\lambda \approx R(2\pi/3f)^{1/2}$ – расстояние между частицами; R – радиус частиц; f – их объемная доля. Результаты оценок напряжений Орована, проведенные в работах [10, 14, 15], показали, что эти напряжения ($\Delta\sigma_{[OP]}$) сравнимы с экспериментальными величинами прироста предела текучести ($\Delta\sigma_{0,1}$) в процессе наноструктурирования гетерофазной структуры. Отметим, что при характерных для исследуемых сплавов невысоких (десятые доли процента) объемных долях неметаллических фаз достижение значительных (около 100 МПа) эффектов дисперсного упрочнения оказывается возможным лишь в ультрадисперсных гетерофазных состояниях – при размерах частиц несколько (не более 10) нанометров.

Как видно, высокая эффективность дисперсного упрочнения наноразмерными частицами неметаллических фаз определяется дислокационным механизмом такого упрочнения – высокими напряжениями огибания этих частиц дислокациями. Чрезвычайно актуальной является в связи с этим задача выявления эффективности такого упрочнения в условиях однородной (растяжения – сжатия) деформации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений - сугубо не дислокационной моды деформации. Для ее решения в настоящей работе проведено исследование влияния наноразмерных частиц ZrC на температурную зависимость величины прироста предела текучести ($\Delta\sigma_{0,1}$) в процессе наноструктурирования гетерофазной структуры сплава V-Cr-W-ZrC в температурных интервалах с различной склонностью к деформации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений.

С этой целью проведено сравнительное исследование температурной зависимости предела текучести сплава V-Cr-W-ZrC после термомеханической обработки по стандартному режиму ТМО-I и наноструктурирования его гетерофазной структуры в процессе обработки по режиму ТМО-II.

Кривые температурной зависимости $\sigma_{0,1}$ в интервале температур от -190 °С до +800 °С показаны на рис. 8. Определенные при этом характеристики кратковременной прочности и пластичности представлены в табл. 3. Как видно из этих результатов, максимальный эффект дисперсного упрочнения ($\Delta\sigma_{0,1} \approx 117$ МПа, табл. 3) наблюдается при температуре +50 °С. Как повышение, так и снижение температуры деформации приводит к его существенному уменьшению. При повышении температуры это связывается [16, 17] с термически активируемыми процессами преодоления частиц скользящими дислокациями. В интервале низких (<+50 °С) температур такое

уменьшение столь интенсивно, что при $T \leq -100$ °С эффект дисперсного упрочнения отсутствует, так что кривые температурной зависимости $\sigma_{0,1}$ после обработок по режимам ТМО-I и ТМО-II при температурах от -100 °С до -190 °С сливаются.

Таблица 3

Характеристики кратковременной прочности и пластичности сплава V-Cr-W-ZrC после ТМО-I и ТМО-II

Температура испытаний, °С	-190	-100	-50	+50	700	800
$\sigma_{0,1}$ после ТМО-I, МПа	760±26	545±5	422±6	332±10	166±5	150±3
$\sigma_{0,1}$ после ТМО-II, МПа	753±2	548±17	488±3	449±11	230±7	220±7
$\Delta\sigma_{0,1}$, МПа	-7	3	66	117	64	70
δ после ТМО-I, %	11 ± 1	16 ± 2	21 ± 1	21 ± 3	27 ± 3	39 ± 4
δ после ТМО-II, %	15 ± 1	19 ± 1	17 ± 1	18 ± 3	28 ± 2	16 ± 3

$\sigma_{0,1}$ – величина предела текучести;
 δ – относительное удлинение до разрушения;
 $\Delta\sigma_{0,1}$ – увеличение предела текучести после обработки по режиму ТМО-II.

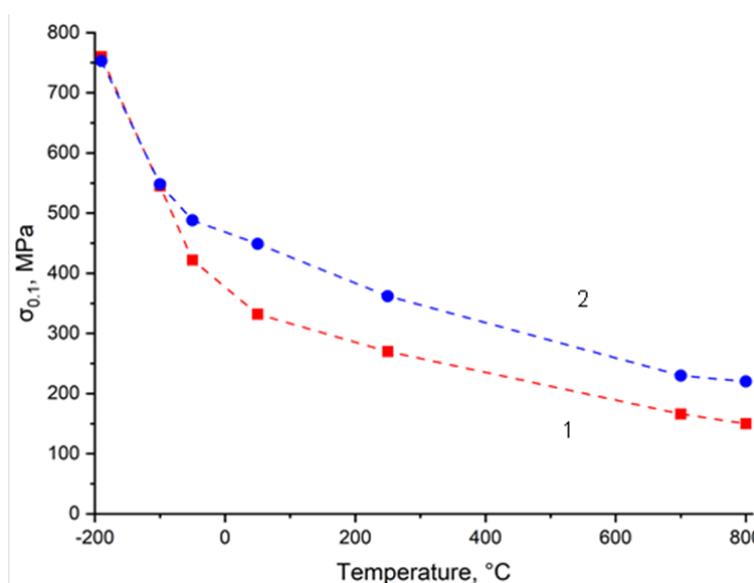


Рис. 8. Температурная зависимость средних значений предела текучести сплава V-Cr-W-ZrC после ТМО по традиционному (ТМО-I) режиму (кривая 1) и наноструктурированию гетерофазной структуры после ТМО-II (кривая 2). Разбросы экспериментальных значений $\sigma_{0,1}$ приведены в табл. 3.

Эти результаты позволяют связать особенности дисперсного упрочнения и температурной зависимости предела текучести в этом интервале температур с появлением новой (не дислокационной) моды деформации Бейновского типа, для носителей которой наноразмерные частицы ZrC не являются, в отличие от дислокаций, сколько-нибудь эффективными препятствиями. При этом в интервале температур от +50 °С до -100 °С, в котором величина дисперсного упрочнения ($\Delta\sigma_{0,1}$) постепенно уменьшается от ≈ 117 МПа до ≈ 0 , в пластической деформации могут принимать участие одновременно два механизма: 1 – традиционный дислокационный, определяющий величину такого упрочнения, и 2 – однородная деформация ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений, снижающая, а при $T \leq -100$ °С исключая вклад дислокационной моды деформации.

В работе [3] уже отмечалась возможность снижения в условиях деформации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений эффективности дефектов деформационного типа (дислокаций, границ разориентации и др.) как барьеров для такой деформации с соответствующим уменьшением величины деформационного упрочнения. Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что последнее относится и к проблемам дисперсного упрочнения. В сплаве V-Cr-W-ZrC при $T \leq -100$ °С для наноразмерных частиц ZrC такие барьеры отсутствуют.

Как видно из рис. 8 и табл. 3, ОЦК→ГПУ→ОЦК превращения играют важную роль при формировании микроструктуры и механических свойств ванадиевых сплавов не только при больших пластических деформациях или относительно интенсивных механических нагрузках, но и на начальных этапах деформации, начиная с предела текучести в условиях активной деформации растяжением.

Указанные выше особенности дисперсного упрочнения в условиях однородной деформации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений обеспечивают возможность значительных эффектов дисперсного упрочнения в области повышенных температур при отсутствии таковых при температурах ниже комнатной. Это открывает новые перспективы создания дисперсно-упрочненных ванадиевых сплавов с высокими значениями характеристик высокотемпературной прочности при сохранении высокого запаса низкотемпературной пластичности.

5. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось в разделе 3.1, необходимым условием однородной деформации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений превращения типа деформации Бейна является наличие носителей такой деформации достаточно малого (исключающего образование трещин и разрушение) размера. Обнаруженная в настоящей работе активизация таких превращений на наномасштабном уровне деформации (рис. 3-6) свидетельствует о том, что такими носителями могут быть нано-объемы ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений размерами несколько нанометров. Подчеркнем в связи с этим, что нано-объемы ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений, представленные на

рис. 3-6, отражают структуру таких носителей после их релаксации как в процессе, так и после прекращения пластической деформации. В динамических условиях их образования и эволюции это сложные неравновесные структуры в полях локальных внутренних (в зонах превращений) напряжений.

В качестве наиболее важных среди этих особенностей и механизмов деформации выделим следующие.

1. Единственной модой деформации в зонах ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений является однородная деформация превращения – деформация сжатия – растяжения типа деформации Бейна. Следовательно, при анализе закономерностей такой деформации, в отличие от традиционных подходов теории дислокационной пластичности или мартенситных превращений сдвигового типа, необходимо рассматривать диагональные компоненты тензора напряжений в этих зонах. При этом важным условием ее (деформации) реализации является наличие напряжений сжатия в направлениях типа $\langle 100 \rangle$.

2. ОЦК→ГПУ→ОЦК превращения (как прямые, так и обратные) осуществляются в условиях фазовой нестабильности кристалла в полях высоких локальных напряжений с дополнительным термодинамическим выигрышем и локальным снижением энергии в области превращений. Это приводит к интенсивному разупрочнению материала и высоким скоростям деформации и релаксации деформирующих и локальных внутренних напряжений и высокодефектных субструктур деформации.

3. Дефекты микроструктуры типа дислокаций, границ разориентации или частиц вторичных фаз, как для однородной деформации превращения, так и для квазивязкого массопереноса, являются менее эффективными, нежели для дислокаций, препятствиями, и существенно снижают эффективность деформационного и дисперсного упрочнения в условиях реализации этих мод деформации.

Низкая чувствительность деформации (ОЦК→ГПУ→ОЦК) превращений к дефектам микроструктуры и высокая эффективность релаксации высокодефектных субструктур деформации в условиях фазовой динамической нестабильности кристалла определяют возможности сверхвысокой технологической пластичности исследуемого здесь сплава и существенного снижения температуры его хрупко-вязкого перехода.

Переориентация кристаллической решетки в представленных на рис. 3-5 зонах не является проявлением ротационной моды деформации в ее традиционном [18-20] понимании. Последнее связано, в частности, с тем, что в этих зонах в условиях однородной деформации превращения как единственной моды деформации антисимметричная часть тензора дисторсии (необходимый источник ротационной моды деформации) отсутствует. Переориентация кристаллической решетки в зонах ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений осуществляется при этом механизмами своеобразной «перекристаллизации» материала в процессе ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений с изменением систем обратных превращений или участием процессов интенсивного квазивязкого массопереноса. В соответствии с [18] в случае сдвиговых мод

деформации ориентационная неустойчивость кристаллической решетки с образованием дисклинаций как носителей ротационных мод деформации является реакцией на моментные напряжения в условиях стесненности сдвиговой моды деформации.

В заключение подчеркнем, что в основе активизации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений как механизмов пластической деформации лежит явление фазовой нестабильности ОЦК решетки в полях высоких локальных напряжений. Указанные выше превращения являются при этом результатом и свидетельством изменения в поле напряжений диаграммы состояния материала.

Выводы

Исследование фрактографических особенностей поверхности разрушения сплава V–Cr–W–ZrC после испытаний на ударную вязкость показало, что разрушение этого сплава осуществляется в 2 этапа:

- формирование зон пластического роста трещин, распространяющихся под углами около 45 градусов к поверхности образцов, то есть в направлениях максимальных сдвиговых напряжений;
- квазихрупкое транскристаллитное разрушение, площадь которого с понижением температуры увеличивается.

Величина ударной вязкости определяется при этом работой раскрытия трещины на этапе ее пластического роста.

Электронно-микроскопическое исследование дефектной субструктуры в окрестности поверхностей разрушения и после прокатки сплава при комнатной температуре показало, что важными механизмами деформации являются механизмы ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений с участием квазивязкого массопереноса в полях высоких локальных градиентов давления. При анализе этих механизмов необходимо учитывать возможности реализации следующих вариантов:

- – ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений с изменением систем обратных превращений;
- – ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений с участием квазивязкого массопереноса.

Реализация первого из этих вариантов приводит к формированию нанофрагментов или мезополос переориентации с большеугловыми (десятки градусов) границами; второго – к нано-кристаллическим структурам с малоугловыми дискретными разориентировками и высокой упругой кривизной кристаллической решетки.

Важной особенностью ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений, определяющей возможности реализации этой моды деформации на разных структурных уровнях, является ее активизация на наномасштабном уровне деформации. Носителями такой деформации являются нано-объемы ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений размерами несколько нанометров.

Показано, что однородная деформация ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений может играть важную роль при формировании микроструктуры и механических свойств ванадиевых сплавов не только в условиях больших пластических деформаций или относительно интенсивных механических нагрузок, но и на начальных этапах деформации, начиная с предела текучести в процессе активной деформации растяжением.

Отсутствие для однородной деформации (ОЦК→ГПУ→ОЦК) превращений сколько-нибудь эффективных препятствий, приводящее к снижению величины деформационного и дисперсного упрочнения, совместно с высокой эффективностью релаксации высокодефектных субструктур деформации в условиях фазовой динамической нестабильности кристалла определяют возможности сверхвысокой технологической пластичности сплавов на основе V и значительного снижения температур их хладноломкости.

В дисперсно-упрочненном ванадиевом сплаве V-Cr-W-ZrC снижение эффективности дисперсного упрочнения в интервале низкотемпературной фазовой нестабильности обеспечивает возможность значительных эффектов дисперсного упрочнения в области повышенных температур при полном отсутствии таковых при температурах ниже комнатной. Это свидетельствует о хороших перспективах создания дисперсно-упрочненных ванадиевых сплавов с высокими значениями характеристик высокотемпературной прочности при сохранении высокого запаса низкотемпературной пластичности.

В основе активизации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений как механизмов пластической деформации лежит явление фазовой нестабильности ОЦК решетки в полях высоких локальных напряжений. Указанные выше превращения являются при этом результатом и свидетельством изменения в поле напряжений диаграммы состояния материала.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 24-29-00420.

Список литературы

1. А.Н. Тюменцев, А.Д. Кортаев, И.А. Дитенберг, Ю.П. Пинжсин, В.М. Чернов. Закономерности пластической деформации в высокопрочных и нанокристаллических металлических материалах. Наука: Изд-во СО РАН, Новосибирск. (2018). 256 с.
2. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, А.С. Цверова, В.М. Чернов, М.М. Потапенко, В.А. Дробышев. Закономерности формирования микроструктуры в условиях сверхвысокой технологической пластичности сплава V-4Ti-4Cr // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. – 2018. – Т. 41. – Вып. 4. – С. 48-64.
3. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, И.В. Смирнов, Ю.П. Пинжсин, К.В. Гриняев, В.М. Чернов, М.М. Потапенко, К.А. Мороз, Н.А. Дегтярев. Особенности низкотемпературной пластичности, механизмы пластической деформации и разрушения сплава V-Cr-W-ZrC в

- процессе испытаний на ударную вязкость // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Термоядерный синтез. – 2023. – Т. 46. – Вып. 3. – С. 92-103.
4. А.Н. Тюменцев, Н.С. Сурикова, И.Ю. Литовченко, Ю.П. Пинжсин, А.Д. Коротаев, О.В. Лысенко. Новый механизм пластического течения в полосах локализации и двойниках деформации В2-фазы никелида титана путем неравновесных мартенситных превращений в полях напряжений // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 95. – №1. – С. 97-106.
5. A.N. Tyumentsev, N.S. Surikova, I.Yu. Litovchenko, Yu.P. Pinzhin, A.D. Korotaev, O.V. Lysenko. Mechanism of deformation and crystal lattice reorientation in strain localization bands and deformation twins of the B2 phase of titanium nickelide. // Acta mater. – 2004. – Vol.52. – №7. – P. 2067-2074.
6. Н.С. Сурикова, А.Н. Тюменцев, О.В. Лысенко. Асимметрия предела текучести в [001] монокристаллах никелида титана // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 104. – №5. – С. 525-533.
7. И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, Я.В. Шуба. Микроструктура сплава Mo-47%Re-0,4%Zr после прокатки при комнатной температуре. II. Особенности механического двойникования и формирования большеугловых границ микрополос // Изв. ВУЗов. Физика. – 2010. – №8. – С. 38-46.
8. A.N. Tyumentsev. On extreme minimal grain sizes and mechanism of B2→B19'→B2 transformation under nanocrystalline structures formation in titanium nickelide // Rus. Phys. J. – 2021. – Т. 64. – №7. – С. 1381-1382.
9. Ф.А. Кассан-Оглы, В.Е. Найш, И.В. Сагарадзе. Диффузное рассеяние в металлах с ОЦК решеткой и кристаллогеометрия мартенситных фазовых переходов ОЦК-ГЦК и ОЦК-ГПУ // Физика металлов и металловедение. – 1988. – Т. 65. – №3. – С. 481-492.
10. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, К.В. Гриняев, И.В. Смирнов, Ю.П. Пинжсин, В.М. Чернов, М.М. Потапенко, В.А. Дробышев, М.В. Кравцова. Влияние режимов термомеханических обработок на микроструктуру и механические свойства сплавов системы V-Me (Cr, W)-Zr-C // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2014. – Т. 37, №1. – С. 18-26.
11. А.Н. Тюменцев, Н.С. Сурикова, О.В. Лысенко, И.Ю. Литовченко. Закономерности и механизмы механического двойникования в сплавах на основе никелида титана // Физическая мезомеханика. – 2007. – Т. 10. – №3. – С. 53-66.
12. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг. Нанодиполи частичных дисклинаций как носители квазивязкой моды деформации и формирования нанокристаллических структур при интенсивной пластической деформации металлов и сплавов // Физическая мезомеханика. – 2011. – Т. 14. – №3. – С. 55-68.
13. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, И.И. Суханов. Недислокационные механизмы локализации деформации в нанокристаллах никеля в процессе деформации кручением на наковальнях Бриджмена // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62. – №8. – С. 5-13.
14. И.В. Смирнов, И.А. Дитенберг, А.Н. Тюменцев, Ю.П. Пинжсин, К.В. Гриняев, Д.А. Осипов, В.М. Чернов, М.М. Потапенко. Термическая стабильность наноразмерных частиц неметаллических фаз в малоактивируемых ванадиевых сплавов с дисперсным упрочнением // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2022. – Т. 45. – Вып. 3. – С. 50-57.
15. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, К.В. Гриняев, И.В. Смирнов, Ю.П. Пинжсин, А.Д. Коротаев, В.М. Чернов, М.М. Потапенко, М.В. Кравцова, К.А. Мороз, Н.А. Дегтярев. Микроструктура и

механические свойства малоактивируемых ванадиевых сплавов V-4Ti-4Cr-(C,O,N) в зависимости от условий их технологической и термомеханической обработки // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2022. – Т. 45. – Вып. 2. – С. 72-87.

16. Д.У. Мартин. Микромеханизмы дисперсного твердения сплавов. Металлургия, М. (1983). 168 с.

17. А.Д. Коротяев, А.Н. Тюменцев, В.Ф. Суховаров. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. Наука, Новосибирск. (1989). 210 с.

18. В.В. Рыбин. Большие пластические деформации и разрушение металлов. Металлургия, М. (1986). 224 с.

19. В.И. Владимиров. Физическая природа разрушения металлов. Металлургия, М. (1984) 280 с.

20. В.И. Владимиров, А.Е. Романов. Дискликации в кристаллах. Наука, Л. (1986). 224 с.

УДК 621.039.546.53:621.793

**ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КОРРОЗИИ И
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ ЦИРКОНИЕВЫХ ОБОЛОЧЕК
С ЗАЩИТНЫМ ХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ**

*И.А. Шелепов, А.Г. Мальгин, В.А. Маркелов, Е.Г. Буланцова, Н.С. Сабуров,
С.И. Лукашов, И.С. Ерёмин*

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
IAShelepov@bochvar.ru*

Приведены результаты изучения влияния толщины, структуры и дефектности защитных хромовых покрытий, нанесенных с наружной поверхности оболочечных труб и на пластины из циркониевых сплавов, для повышения их сопротивления автоклавной коррозии и высокотемпературному окислению в перегретом водяном паре применительно к разработкам отечественного толерантного топлива для энергетических реакторов на тепловых нейтронах.

Ключевые слова: устойчивое к авариям топливо, цирконий, оболочечная труба, хромовое покрытие, испытания, коррозия, высокотемпературное окисление, наводороживание, дефекты.

**FACTORS DEFINING RESISTANCE TO CORROSION AND HIGH-
TEMPERATURE OXIDATION OF ZIRCONIUM CLADDINGS WITH
PROTECTIVE CHROMIUM COATING**

*I.A. Shelepov, A.G. Malgin, V.A. Markelov, E.G. Bulantsova, N.S. Saburov,
S.I. Lukashov, I.S. Eremin*

JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

The investigation results of the effect of thickness, structure and defects of chrome coatings deposition on zirconium alloy cladding and plate for increasing their resistance to autoclave corrosion and high-temperature steam oxidation are presented.

Keywords: accident tolerance fuel, zirconium, cladding, chromium coating, corrosion, high-temperature oxidation, hydrogenation, defects.

Введение

С целью выведения эксплуатационной безопасности АЭС на качественно новый уровень и повышения технико-экономических показателей энергетических реакторов на тепловых нейтронах одним из ключевых трендов в мировой атомной энергетике

является разработка и внедрение в топливный цикл устойчивого к авариям ядерного топлива (Accident Tolerance Fuel – ATF) [1-3]. В настоящее время наиболее распространённым направлением развития ATF является использование оболочек твэлов с нанесенным на наружную поверхность хромовым покрытием, применение которого позволяет обеспечить повышение стойкости циркониевых изделий к окислению и наводороживанию как в случае аварийных ситуаций, связанных с потерей теплоносителя, так и применительно к условиям нормальной эксплуатации [4, 5]. Предпочтительным методом нанесения хрома, выбранным рядом ведущих разработчиков ядерного ATF-топлива в качестве основного, является ионно-плазменное магнетронное напыление [6-8].

В настоящей работе в продолжение и развитие материала, опубликованного в [4, 5], представлены экспериментальные результаты, демонстрирующие влияние толщины, структуры и дефектности хромовых покрытий на сопротивление автоклавной коррозии и высокотемпературному окислению в перегретом водяном паре образцов из циркониевых сплавов применительно к отечественным разработкам толерантного ядерного топлива.

Материал и методы исследований

Исследования выполнены на образцах пластин и оболочечных труб из циркониевых сплавов Э110 и Э110опт с различными вариантами хромового покрытия, нанесенными методом ионно-плазменного магнетронного напыления на установках в АО «ВНИИНМ», НИУ МЭИ, НИЯУ МИФИ и НИ ТПУ. Покрытия наносились на пластины и оболочечные трубы в состоянии поставки, изготовленные и принятые как годные в соответствии с требованиями технической документации. Хромовое покрытие наносилось на шлифованную поверхность изделий, коэффициент шероховатости Ra которой не превышал 0,4 мкм. Селективный отбор образцов для нанесения покрытия не производился, поэтому на их исходной поверхности возможно было присутствие дефектов, допустимых в техпроцессе заводского изготовления (риски, царапины, потертости и пр.). Подготовка поверхности образцов к процессу напыления хрома состояла из многостадийной чистки в спиртовых растворах, протирки неткаными материалами и ионной очистки. Пластинчатые образцы были покрыты хромом со всех сторон, на образцы оболочечных труб покрытие наносилось только на наружную поверхность. В процессе ионной очистки и осаждения хрома температура образцов не превышала 450 °С. Адгезионная прочность всех вариантов хромовых покрытий по данным скретч-тестирования составляла не менее 55 Н.

Для изучения сопротивления циркониевых образцов с защитным хромовым покрытием применительно к условиям проектной аварии с потерей теплоносителя – LOCA (Loss-of-Coolant Accident) и нормальным условиям эксплуатации выполнялись два типа испытаний соответственно:

- высокотемпературное окисление при 1200 °С в потоке перегретого водяного пара;
- коррозионные автоклавные испытания в воде при 360 °С и водяном паре при 400 °С.

Комплекс пост-тестовых исследований включал в себя: металлографические исследования с применением оптической и электронной микроскопии; механические испытания на диаметрально сжатие для образцов после высокотемпературного окисления; энергодисперсионный и рентгенофазовый анализ. Методики проведения испытаний и пост-тестовых исследований были аналогичны, подробно описанным ранее в работах [4, 5, 9].

Результаты испытаний и исследований

Влияние толщины хромового покрытия на сопротивление высокотемпературному окислению и коррозии

В процессе высокотемпературного окисления на поверхности образцов с покрытием формируется плотно сцепленная с матрицей оксидная пленка Cr_2O_3 и наблюдается диффузия хрома в циркониевую матрицу с образованием интерметаллидного слоя ZrCr_2 на границе раздела «покрытие-оболочка» и обратная диффузия циркония в хромовое покрытие. Образование и рост оксида хрома и слоя интерметаллида ZrCr_2 сопровождаются уменьшением исходной толщины нанесённого покрытия.

В открытой литературе в основном рассматриваются циркониевые изделия с хромовым покрытием толщиной от 4 до 15 мкм [10-12]. С точки зрения существенного повышения стойкости в условиях проектной аварии предпочтительным является диапазон толщины покрытия 8-15 мкм [10-18], который и был предметом исследования на первом этапе настоящей работы. Данный этап состоял из двух частей: первая часть была посвящена исследованию пластинчатых образцов, по всей поверхности покрытых хромом толщиной от 6 до 14 мкм; вторая часть – исследованию оболочечных труб с покрытием, нанесенным на наружную поверхность.

На пластины размером 15×15 мм было нанесено покрытие толщиной 6, 8, 10 и 14 мкм. Предварительная ионная очистка и сам процесс нанесения хрома осуществлялись по идентичному режиму, отличались только длительности процесса осаждения. Как и ожидалось, увеличение толщины хромового покрытия благоприятно сказывается на стойкости изделия к высокотемпературному окислению при 1200 °С (рис. 1). Хром толщиной 6 мкм сохраняет защитные свойства в течение до ~1000 с взаимодействия с потоком водяного пара, после чего кислород и водород начинают активно проникать в циркониевую матрицу. Покрытие толщиной 8 мкм ограничивает диффузию кислорода в цирконий до ~1800 с, после достижения этой пороговой длительности наблюдаются вспучивания на поверхности, рост под покрытием стабилизированного кислородом $\alpha\text{-Zr(O)}$ -слоя и активное поглощение водорода (рис. 2а).

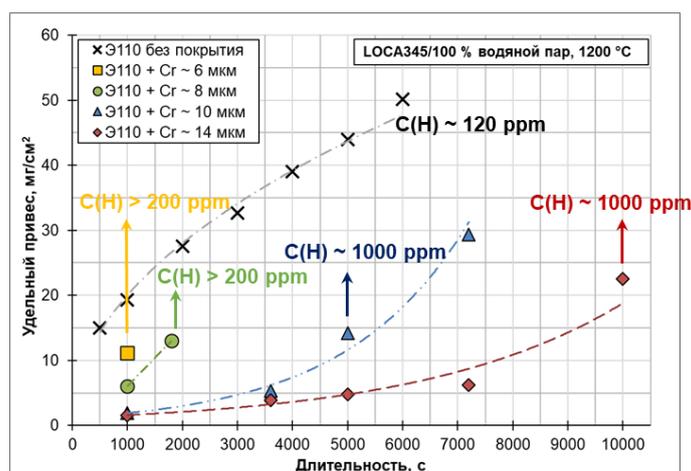


Рис. 1. Кинетика окисления и наводороживания образцов с различной толщиной Cr покрытия после окисления в потоке водяного пара при 1200 °C

Увеличение толщины хрома до 10 мкм привело к существенному повышению сопротивления высокотемпературному окислению и наводороживанию (рис. 2б) по сравнению с покрытиями толщиной 6 и 8 мкм. Нанесение покрытия толщиной ~14 мкм дополнительно обеспечивает повышение стойкости циркониевых образцов к высокотемпературному окислению и наводороживанию (рис. 2в, г).

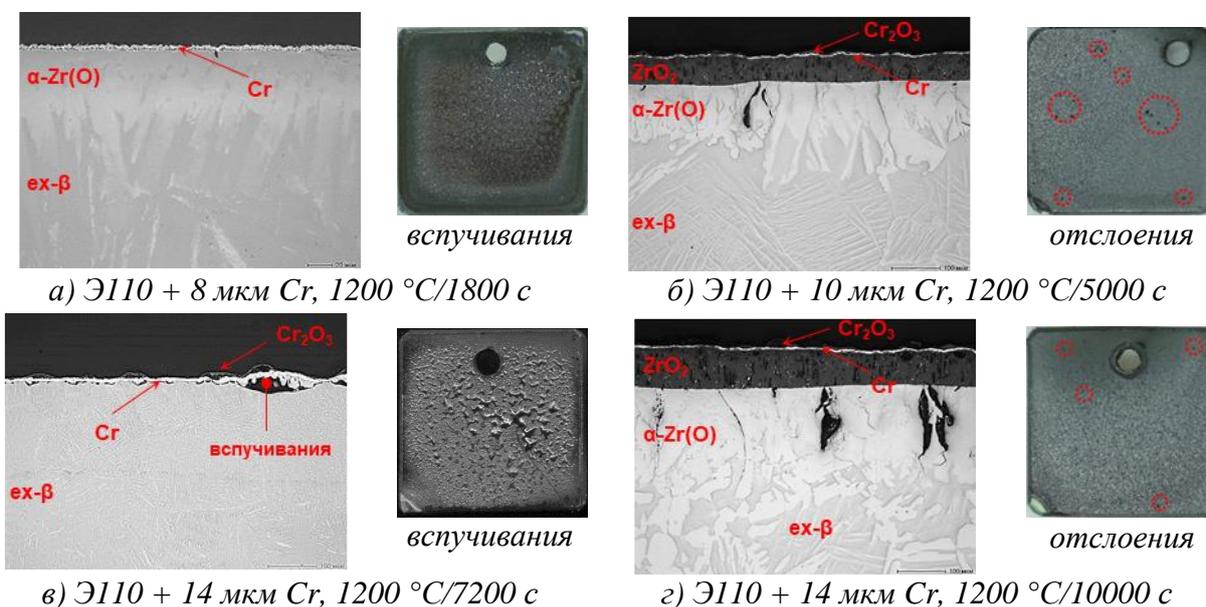


Рис. 2. Внешний вид и микроструктура образцов с различной толщиной Cr покрытия после окисления в потоке водяного пара при 1200 °C

Наблюдаемый положительный эффект увеличения толщины покрытия в условиях высокотемпературного окисления был проверен при длительных коррозионных автоклавных испытаниях в водяном паре при температуре 400 °C (рис. 3). Так же как и при окислении применительно к условиям LOCA, увеличение толщины покрытия

с 8 до 10 мкм вносит заметный вклад в повышение коррозионной стойкости. Дальнейшее увеличение толщины покрытия значимого эффекта при достигнутых длительностях коррозионного окисления не оказывает. Тем не менее стоит отметить в общем существенное снижение скорости коррозии образцов с хромовым покрытием. Так, после 330 суток испытания расчетная толщина оксидной пленки на образцах без покрытия превышает 30 мкм, в то время как на хромированных оболочках она составляет менее 6 мкм.

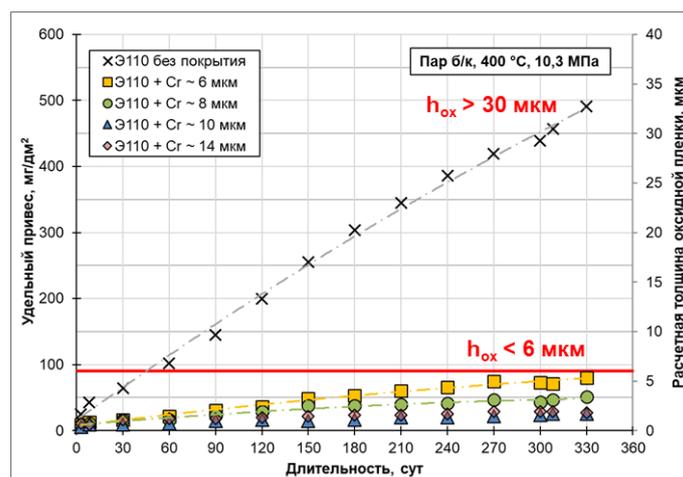
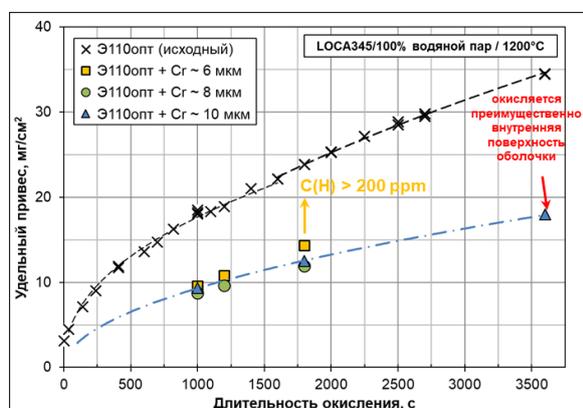
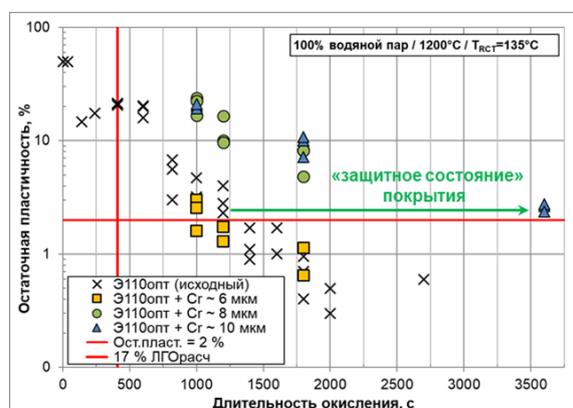


Рис. 3. Кинетика коррозии в деаэрированном паре при 400 °C пластинчатых образцов с различной толщиной Cr покрытия

Для подтверждения оптимальной толщины покрытия, обеспечивающей существенное повышение стойкости к высокотемпературному окислению в условиях характерных аварии LOCA, на наружную поверхность образцов оболочечных труб из сплава Э110опт были нанесены Cr-покрытия толщиной 6, 8 и 10 мкм. После окисления при 1200 °C (рис. 4а) и был выполнен комплекс исследований, включающий определение остаточной пластичности в испытаниях на диаметрально сжатие при 135 °C (рис. 4б) и микроструктурные исследования (рис. 5).



а) кинетика окисления при 1200 °C



б) остаточная пластичность при 135 °C

Рис 4. Кинетика окисления и остаточная пластичность образцов оболочечных труб с различной толщиной Cr покрытия после окисления в потоке водяного пара при 1200 °C

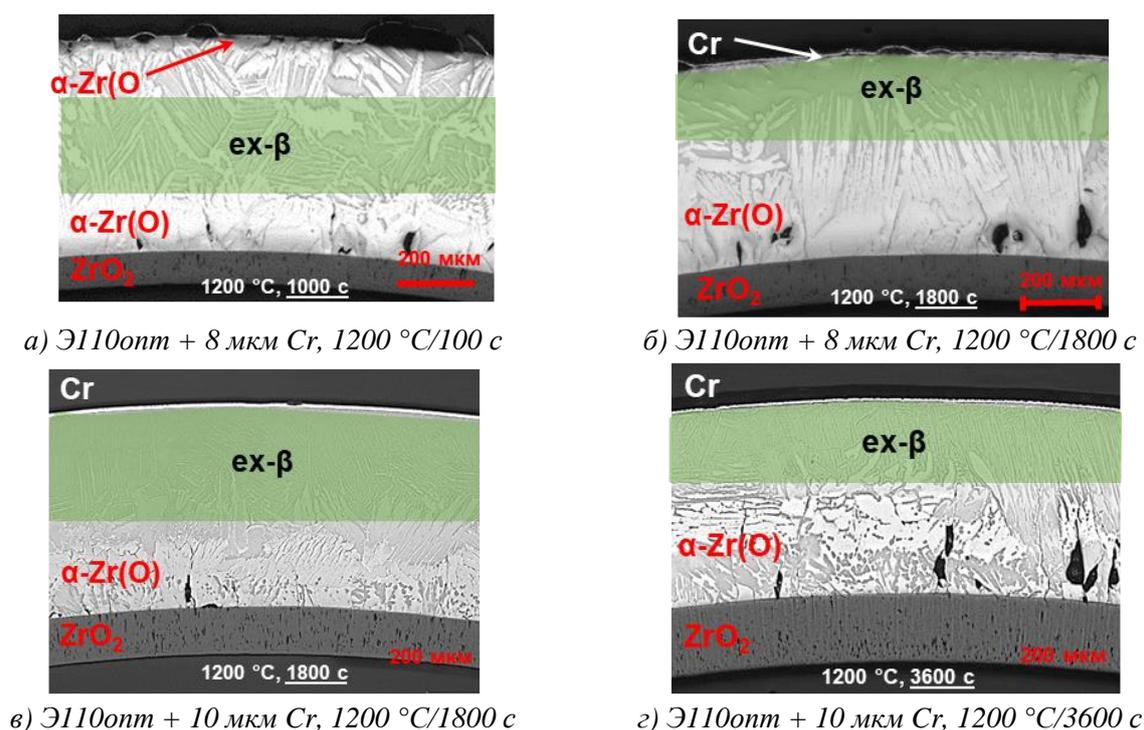


Рис. 5. Внешний вид и микроструктура образцов оболочечных труб с различной толщиной Cr покрытия после окисления в потоке водяного пара при 1200 °C

Тенденция, отмеченная в испытаниях пластин с покрытием (рис. 1-3), сохраняется и в испытаниях образцов труб с хромом только на наружной поверхности. С увеличением толщины покрытия повышается длительность окисления до потери защитных свойств, т.е. в течение более длительного времени покрытие ограничивает диффузию кислорода и водорода в циркониевую матрицу, тем самым способствуя сохранению минимально необходимого уровня остаточной пластичности (более 2% при 135 °C) (рис. 4б).

Таким образом, результаты, приведенные в данном разделе, показывают, что:

- в процессе высокотемпературного окисления покрытие расходуется на формирование защитной пленки оксида хрома и на образование интерметаллидного слоя Zr-Cr на границе раздела «покрытие – подложка». При достижении минимальной остаточной толщины Cr (~4 мкм) начинается активная диффузия кислорода и водорода в матрицу, вызывающая существенное снижение пластичности изделия;
- оптимальная толщина хромового покрытия, обеспечивающая по сравнению с исходной циркониевой оболочкой более чем в 2 раза повышение стойкости к высокотемпературному окислению, автоклавной коррозии и наводороживанию, должна составлять не менее 10 мкм.

Влияние структуры хромового покрытия на сопротивление высокотемпературному окислению и коррозии

В процессе магнетронного напыления преимущественно формируются покрытия, имеющие столбчатую структуру с размером кристаллитов в направлении нормали к покрываемой поверхности, достигающих толщины покрытия. Такая структура обусловлена высокой скоростью осаждения (более 40 нм/с) и достаточно низкими значениями плотности тока и энергии на единицу осажденного атома. Однако путем применения, например, режима мультикатодного распыления при сочетании низкой скорости осаждения (на порядок ниже, чем при формировании столбчатой структуры), высокой энергии и высокой плотности тока на осажденный атом возможно добиться формирования плотной мелкозернистой структуры покрытия.

В рамках данного этапа работы был выполнен комплекс сопоставительных испытаний и исследований изделий из циркониевых сплавов (пластины и оболочки) с хромовыми покрытиями, имеющими условно крупностолбчатую (тип «С») и условно мелкозернистую столбчатую структуру (тип «М»).

В первой части данного этапа работы на пластины 15×15 мм были нанесены Cr-покрытия толщиной 6 мкм со структурой типа «С» и «М». Эти образцы были испытаны в автоклавах в деаэрированной воде при 360 °С (рис. 6).

Скорость коррозии в воде при 360 °С образцов с покрытием со структурой типа «С» выше, чем у образцов со структурой покрытия типа «М». Через 330 суток испытаний на образцах с покрытием типа «С» формируется оксидная пленка темного цвета, в то время как внешний вид образцов с покрытием типа «М» практически не изменился (рис. 6).

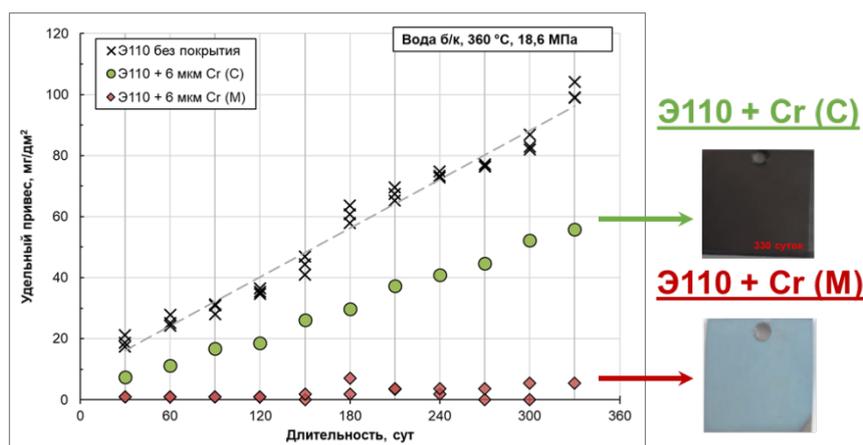


Рис. 6. Кинетика коррозии в деаэрированной воде при 360 °С пластинчатых образцов с различной толщиной и структурой Cr покрытия

Металлографические исследования показали, что для образцов с условно крупностолбчатой структурой покрытия (тип «С») установлена облегчённая диффузия кислорода через покрытие и формирование протяженных областей оксида циркония на

границе «покрытие – подложка» (рис. 7). Подобные формирования способствуют нарушению адгезионного сцепления и отслоению покрытия от подложки. Рост оксида под покрытием скорее всего свидетельствует о наличии дефектов в покрытии, образовавшихся в процессе его нанесения. На образцах с покрытием типа «М» формируется пленка оксида хрома, толщина которой не превышает 1 мкм, рост ZrO_2 под покрытием не выявлен. Таким образом, по данным испытаниям нельзя однозначно утверждать, что измельчение структуры покрытия (тип «М») в большей степени способствует повышению сопротивления коррозии применительно к нормальным условиям эксплуатации.



Рис. 7. Микроструктура образца Э110 + Cr (С) после испытаний в деаэрированной воде при 360 °С и давлении 18,6 МПа

Во второй части данного этапа работы, с учетом результатов по оптимальной толщине покрытия, обеспечивающей повышение стойкости к окислению в условиях аварии с потерей теплоносителя и автоклавной коррозии применительно к условиям нормальной эксплуатации, на оболочечные трубы из сплава Э110опт было нанесено хромовое покрытие толщиной ~ 10 мкм с условно крупностолбчатой (тип «С») и условно мелкозернистой структурой (тип «М»). Ширина кристаллитов в покрытии типа «С» составляет $d_{\text{зерна}} \sim 0,5$ мкм, высота достигает 8-10 мкм. В структуре покрытия с условно мелкозернистой структурой также наблюдаются столбчатые кристаллиты шириной $d_{\text{зерна}} \sim 0,1-0,5$ мкм и высотой не более 6 мкм.

Для сопоставления поведения оболочечных труб с различной структурой покрытия были выполнены эксперименты по высокотемпературному окислению при 1200 °С с различной выдержкой и автоклавные испытания в воде при 360 °С.

С точки зрения кинетики окисления при 1200 °С существенных различий в поведении оболочек с разной структурой защитного покрытия не отмечается (рис. 8а). Однако механические испытания (рис. 8б) и микроструктурные исследования (рис. 9) показали, что оболочки с условно мелкозернистым хромовым покрытием (тип «М»)

в течение более длительного времени сопротивляются диффузии кислорода в матрицу, тем самым сохраняя более высокий уровень остаточной пластичности (рис. 8б).

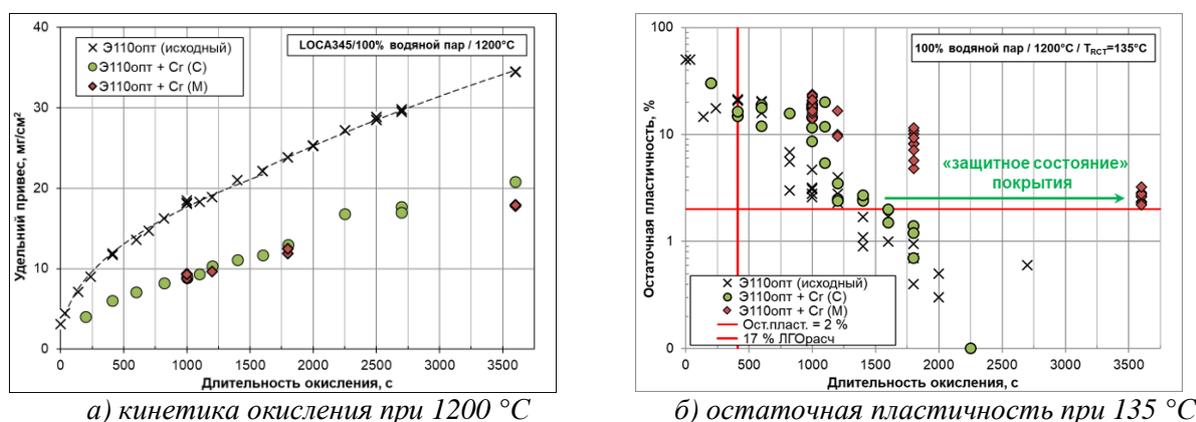


Рис. 8. Кинетика окисления и остаточная пластичность после испытаний в потоке водяного пара при 1200 °С образцов с различной структурой Cr покрытия

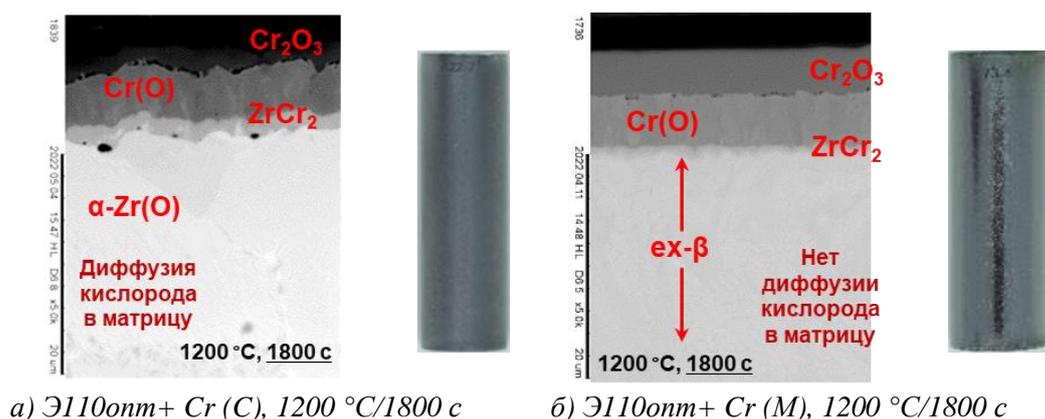


Рис. 9. Внешний вид и микроструктура образцов с различной структурой Cr покрытия после испытаний в потоке водяного пара при 1200 °С

При отсутствии радиальных трещин или других дефектов в покрытии основными путями для диффузии кислорода и водорода в циркониевую матрицу являются границы зерен покрытия. В образцах с условно мелкозернистой структурой в покрытии имеется большее количество межзеренных границ с достаточно высокой разоориентацией и, следовательно, диффузия кислорода по границам зерен протекает менее активно.

Также в ходе проведённых испытаний подтверждено, что любое покрытие имеет свой ресурс, так как в процессе окисления изменяется его исходная толщина за счет диффузии хрома в матрицу и образования оксидной пленки.

Коррозия в деаэрированной воде при 360 °С образцов с различной структурой покрытия в целом протекает одинаково, существенного отличия во внешнем виде или кинетике окисления не выявлено. Покрытие сохраняет свою целостность: отслоений, трещин или осыпаний не обнаружено, на поверхности сформирована оксидная пленка цветов побежалости (рис. 10).

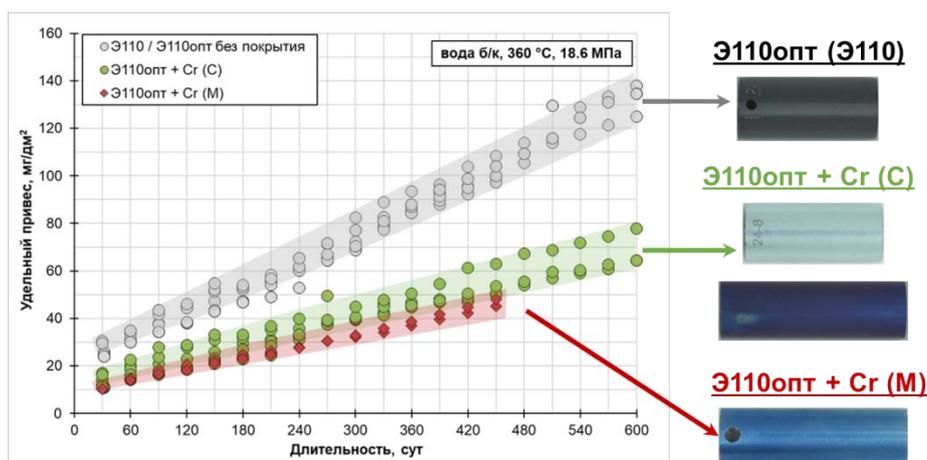
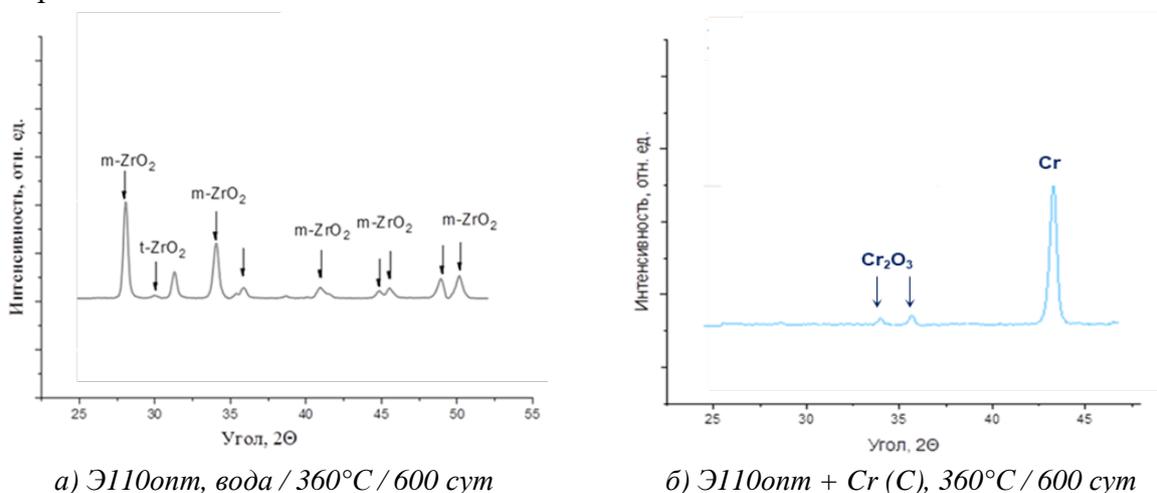


Рис.10. Кинетика коррозии в деаэрированной воде при 360 °С и внешний вид образцов с различной структурой Cr покрытия

Из полученных данных видно, что после автоклавных испытаний в воде удельные привесы образцов с хромовыми покрытиями в 2 раза ниже удельных привесов образцов без покрытий. После 600 суток коррозионного воздействия воды концентрация водорода в образцах оболочек с Cr покрытием и в исходных (без покрытия) образцах составляет порядка 150 ppm и 250 ppm соответственно. Следует отметить, что основной вклад в удельный привес образцов с хромом вносит окисление внутренней поверхности трубы, которая не защищена покрытием.

Рентгенофазовый анализ состава поверхностных слоев образцов после автоклавных испытаний показал, что для исходных образцов труб без покрытия наблюдаются рентгеновские линии как моноклинной, так и тетрагональной модификации ZrO_2 (рис. 11а). В образцах с Cr покрытием регистрируются линии Cr сильной интенсивности и дифракционные линии Cr_2O_3 слабой интенсивности (рис. 11б), что свидетельствует о формировании очень тонкой пленки оксида хрома на поверхности оболочек.

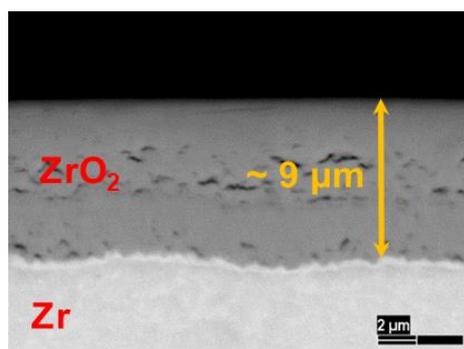


а) 3110opt, вода / 360°С / 600 сут

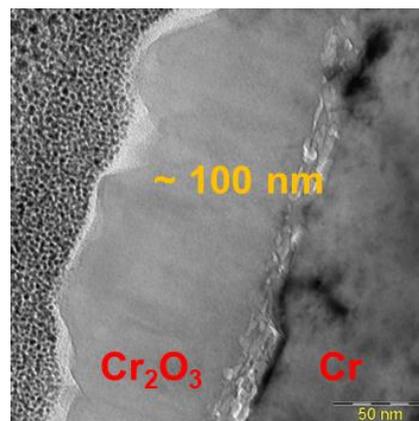
б) 3110opt + Cr (C), 360°С / 600 сут

Рис. 11. Дифракционные спектры образцов из сплава 3110opt после автоклавных испытаний в деаэрированной воде при 360 °С

Микроструктурные исследования образцов показали, что в процессе коррозии на оболочке без покрытия формируется слоистая структура оксидной пленки, общая толщина которой составляет ~9 мкм (рис 12а). На образцах с хромовым покрытием формируется тонкая пленка оксида хрома толщиной ~100 нм (рис. 12б). За 600 суток коррозионного воздействия воды практически не происходит изменение исходной толщины хрома: хром «расходуется» на образование оксидной пленки и интерметаллидного слоя Zr-Cr на границе раздела «покрытие-подложка», толщина которого не превышает ~50 нм.



а) Э110опт, вода / 360°C / 600 сут



б) Э110опт + Cr (С), 360°C / 600 сут

Рис. 12. Микроструктура оксидной пленки и Cr-покрытия после коррозионных автоклавных испытаний

Таким образом, результаты, приведенные в данном разделе, показывают:

- при высокотемпературном окислении, имитирующем аварию с потерей теплоносителя, при отсутствии радиальных трещин или других дефектов покрытия основными путями для диффузии кислорода и водорода в циркониевую матрицу являются границы зерен. По сравнению с образцами с условно крупностолбчатой структурой покрытия (тип «С») на образцах с условно мелкозернистой структурой покрытия (тип «М») имеется большее количество межзеренных границ с достаточно высокой разориентацией, что затрудняет диффузию кислорода в матрицу;
- при коррозии в условиях, приближенных к нормальной эксплуатации (вода, 360 °С, 18,6 МПа), существенного различия в поведении циркониевых изделий с различной структурой покрытия не отмечается.

Влияние дефектов в покрытиях на сопротивление коррозии и высокотемпературному окислению

В процессе нанесения Cr-покрытия могут образовываться дефекты. При определенных размерах и концентрациях дефектов под покрытие может проникать кислород и формироваться оксидная пленка как в нормальных условиях эксплуатации, так и в случае аварий.

В рамках данного этапа работы было рассмотрено влияние на сопротивление высокотемпературному окислению и автоклавной коррозии дефектов хромового покрытия, возникающих в процессе их нанесения. В ходе исследования различных вариантов хромового покрытия (от разных изготовителей) были определены типичные дефекты покрытий: межстолбчатые пустоты (рис. 13а), радиальные трещины (рис. 13б), каплевидные образования (рис. 13в), а также достаточно часто выявляемые дефекты, классифицируемые как «несплошности» (рис. 13г). Предположительно «несплошности» возникают либо из-за наличия загрязнений в камере нанесения покрытий, либо от дефектов на поверхности исходной трубы или по причине недостаточно качественной предварительной очистки этой поверхности. Подобные дефекты локально снижают адгезионное сцепление покрытия с подложкой. Предположительно, остальные классифицированные дефекты возникают в процессе нанесения покрытия и связаны с не оптимально подобранными параметрами техпроцесса.

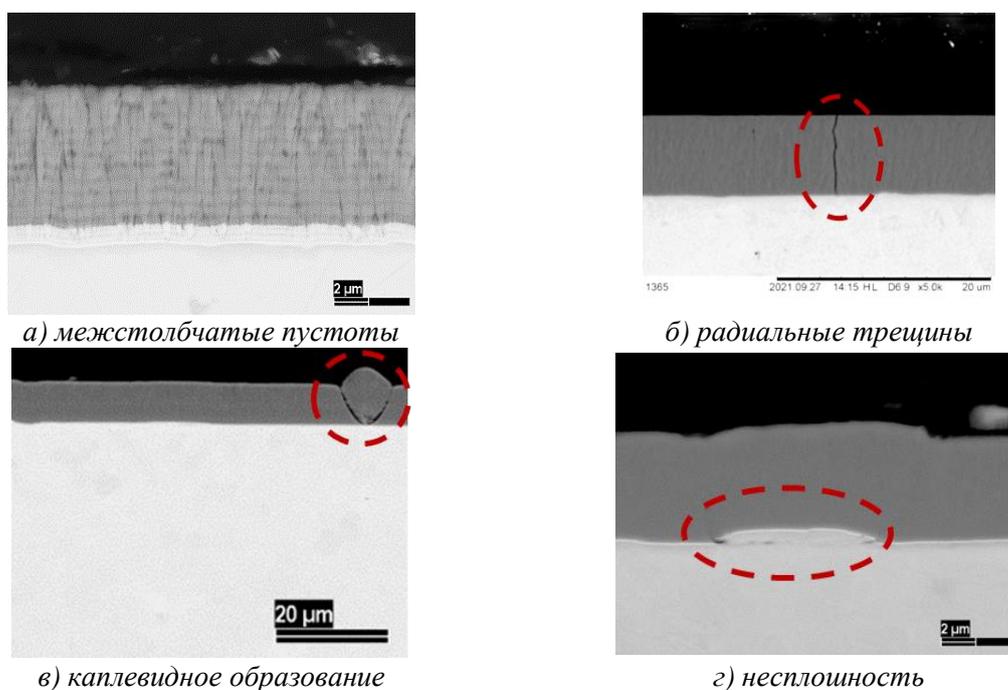


Рис. 13. Типичные дефекты Cr-покрытий, возникающие в процессе их нанесения

О наличии дефектов в покрытии, как правило, невозможно сказать по результатам измерения удельных привесов образцов или кинетике их окисления. Дефекты выявляются только при проведении металлографических исследований. Микроструктурные исследования образцов с хромовыми покрытиями после коррозионных испытаний в различных средах показали, что наличие выявленных дефектов (рис. 13) не позволяет формировать сплошную защитную оксидную пленку и открывает путь для диффузии кислорода и водорода в циркониевую матрицу (рис. 14).

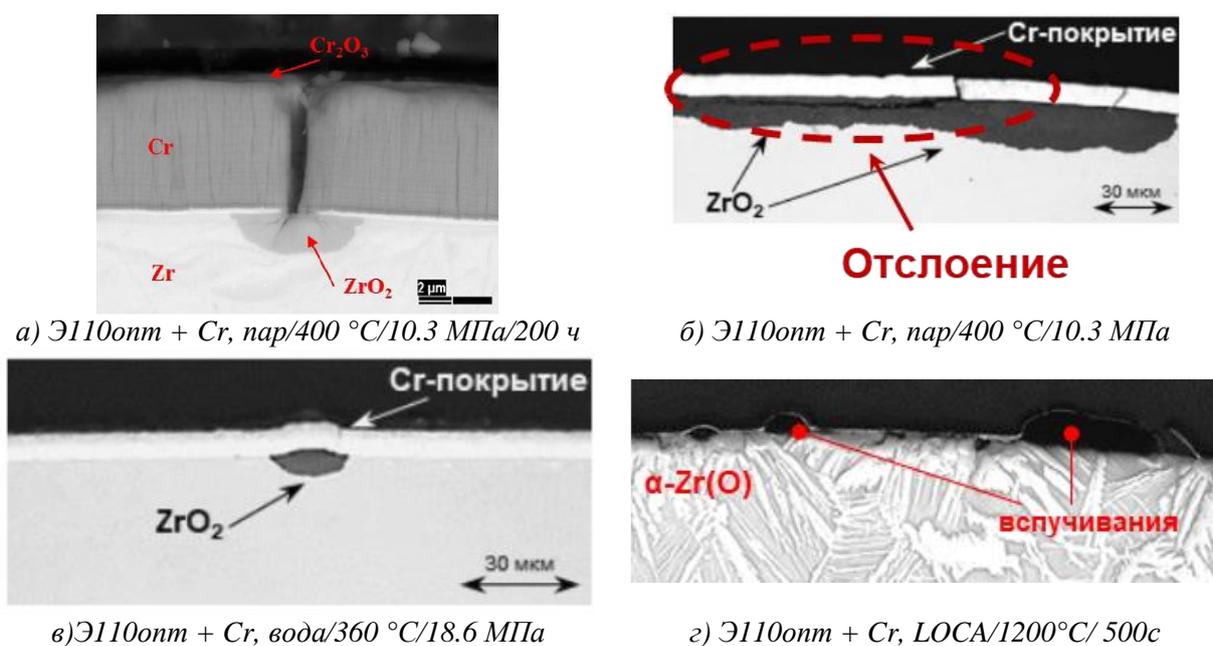


Рис. 14. Микроструктура образцов с Cr-покрытием после коррозионных автоклавных испытаний и тестов на высокотемпературное окисление на участках с исходными дефектами в покрытиях

Межстолбчатые пустоты, радиальные трещины и каплевидные образования приводят к росту оксидной пленки под покрытием (рис. 14а-в), локальному наводороживанию, нарушают адгезионное сцепление покрытия с подложкой, вызывают отслоение покрытия (рис. 14б) и его вспучивание (рис. 14г).

Отрицательного влияния наличия дефекта типа «несплошность» на коррозионную стойкость применительно к нормальным условиям эксплуатации не наблюдалось. Однако при высокотемпературном окислении присутствие подобных дефектов, возможно, приводит к формированию протяжённых участков отслоения покрытия от оболочки (рис. 14г), а также к локальному уменьшению живого сечения изделия за счет активной диффузии кислорода в Zr и интенсивного наводороживания, ведущих к снижению пластичности изделия.

Таким образом, результаты, приведенные в данном разделе, показывают:

- типичными дефектами, возникающими при нанесении хромовых покрытий, являются: межстолбчатые пустоты, радиальные трещины, каплевидные образования и несплошности;

- при воздействии окислительной среды наличие подобных дефектов не позволяет формировать сплошную защитную оксидную пленку, в результате открывается путь для диффузии кислорода и водорода в цирконий и нарушается адгезионное сцепление покрытия с подложкой;

- выявленные дефекты следует классифицировать как недопустимые.

Выводы

В отсутствие дефектов структура и толщина хромового покрытия определяют интенсивность диффузионного проникновения кислорода к границе раздела хром/цирконий и обеспечивают рабочий ресурс оболочки в условиях нормальной эксплуатации и в случае аварии с потерей теплоносителя.

Межстолбчатые пустоты, радиальные трещины, каплевидные образования и несплошности являются основными дефектами, которые могут возникать при магнетронном нанесении хромовых покрытий. При воздействии окислительной среды присутствие подобных дефектов не позволяет формировать сплошную защитную оксидную пленку, в результате чего открывается путь для диффузии кислорода и водорода в цирконий. Подобные дефекты недопустимы в промышленной технологии нанесения хромовых покрытий.

При отсутствии дефектов в покрытии основными путями диффузии кислорода и водорода в цирконий являются границы зерен, поэтому мелкозернистая, плотная структура, в которой по сравнению с крупно-столбчатой структурой больше межзеренных границ с достаточно высокой разориентацией, является предпочтительной для замедления окисления в аварийных ситуациях. При коррозионном воздействии, применительно к нормальным условиям эксплуатации, различия в структуре хромового покрытия не проявляются.

Экспериментально обосновано, что для существенного повышения стойкости к высокотемпературному окислению, длительной коррозии и наводороживанию толщина хромового покрытия на оболочках ТВЭЛов для промышленной эксплуатации должна составлять не менее 10 мкм.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Краснобаеву Н.Н. (АО «ВНИИНМ»), Джумаеву П.С. (НИЯУ МИФИ), Качалину Г.В. (НИУ МЭИ), Сиделеву Д.В. (НИ ТПУ) за подготовку циркониевых образцов с защитным хромовым покрытием, консультации по технологии их нанесения и оказанную помощь в проведении некоторых исследований.

Список литературы

1. Zinkle S.J., Terrani K.A., Gehin J.C., Ott L.J., Snead L.L. Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Т. 448. – №.1-3. – С. 374-379.
2. Terrani K.A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – Т. 501. – С. 13-30.
3. Carmack W.J. The US DOE Accident Tolerant Fuel Development Program // *Nuclear Plant Journal*. – 2014. – Т. 32. – №. INL/JOU-14-31012.
4. Шелепов И.А., Мальгин А.Г., Маркелов В.А., Воробьев Е.Е., Шевяков А.Ю., Новиков В.В., Карпюк Л.А. Поведение циркониевых оболочек с хромсодержащим покрытием для ATF топлива в испытаниях на коррозию и высокотемпературное окисление // *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы*. – 2020. – №.4(105). – С. 4-16.

5. Шелепов И.А., Мальгин А.Г., Маркелов В.А., Шевяков А.Ю., Новиков В.В., Картюк Л.А., Донников В.Е., Латунин В.И., Костенко Г.И. Стойкость к высокотемпературному окислению в проектной аварии LOCA циркониевых оболочек с хромовым покрытием для твэлов толерантного топлива // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. – 2020. – №4(105). – С. 17-27.
6. Bischoff J., Delafoye C., Vauglin C., Barberis P., Roubeyrie C., Perch, D., Nimishakavi K. AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding // Nuclear Engineering and Technology. – 2018. – Т. 50. – №.2. – С. 223-228.
7. Wiltz C., Bardel D., Cachat S., Sohn K. Overview of Framatome Activities Supporting Additive Manufacturing of Nuclear Fuel Components–2023 // Workshop on Advanced Manufacturing Technologies (ATM) for Nuclear Applications –October 24 -26, 2023.
8. Ko J., Kim J.W., Min H.W., Kim Y., Yoon Y.S. Review of manufacturing technologies for coated accident tolerant fuel cladding //Journal of Nuclear Materials. – 2022. – Т. 561. – С. 153562.
9. Мальгин А.Г., Федотов П.В., Шелепов И.А., Буланцова Е.Г., Маркелов В.А., Кузнецов В.И., Новиков В.В. Поведение оболочечных труб из сплава Э110опт на основе губки циркония производства АО ЧМЗ в условиях, моделирующих аварию с потерей теплоносителя // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. – 2024. – №1(122). – С. 36-47.
10. Brachet J.-C., Idarraga-Trujillo I., Le Flem M., Le Saux M., Vandenberghe V., Urvoy S., Rouesne E., Guilbert T., Toffolon-Masclat C., Tupin M. Early studies on Cr-Coated Zircaloy-4 as enhanced accident tolerant nuclear fuel claddings for light water reactors // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – Т. 517. – С. 268-285.
11. Kashkarov E., Sidelev D., Syrtanov M., Tang C., Steinbrück M. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure // Corrosion Science. – 2020. – Т. 175. – С. 108883.
12. Kashkarov E.; Sidelev D.; Rombaeva M.; Syrtanov M.; Bleykher G. Chromium coatings deposited by cooled and hot target magnetron sputtering for accident tolerant nuclear fuel claddings // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Т. 389. – С. 125618.
13. Tang C., Stueber M., Seifert H. J., Steinbrueck M. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings // Corrosion reviews. – 2017. – Т. 35. – №.3. – С. 141-165.
14. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Wang S. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding //Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Т. 895. – С. 162450
15. Nuclear Energy Agency. State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels. – OECD Publishing, 2018.
16. Geelhood K. G., Luscher W. G. Degradation and Failure Phenomena of Accident Tolerant Fuel Concepts: Chromium Coated Zirconium Alloy Cladding // Pacific Northwest National Laboratory. – 2019. – С. 96.
17. Krejčí J., Ševeček M., Cvrček L., Kabátová J., Manoch, F. Chromium and chromium nitride coated cladding for nuclear reactor fuel // Proceedings of the 20th International Corrosion Congress, EUROCORR 2017. – 2017.
18. Hózer Z., Novotny T., Perez-Feró E., Horváth M., Csordás A. P., Szabó P., Ševeček M. Development of new cladding types for nuclear fuel // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. – Т. 903. – №.1. – С. 012004.
19. Brachet J.-C., Guilbert, T., Lesaux M., Rousselot J., Nony G., Toffolon-Masclat C., Pouillier E. Behavior of Cr-coated M5 claddings during and after high temperature steam oxidation from 800C up to 1500C // Topfuel 2018. – Topfuel 2018, 2018.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 536.421.5:[666.794:661.879.1]

ОПТИМИЗАЦИЯ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ПРИМЕРЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА

В.В. Гузеев

*Национальный исследовательский ядерный университет. МИФИ. Северский
технологический институт, СТИ НИЯУ МИФИ, Северск
e-mail: uranilf@yandex.ru.*

Приведены результаты анализа теоретических моделей спекания керамических материалов. Рассмотрены представления о структуре и энергетике атомов и молекул в керамических соединениях урана. Предложена теоретическая модель, на основе которой предложены уравнения, описывающие спекание керамических соединений урана. Уравнения содержат управляющие параметры процессом спекания керамического ядерного топлива.

Работа выполнена для формирования более полного представления о спекании материалов с необычными свойствами исходных веществ. Мононитрид урана – соединение с высокой теплопроводностью. Диоксид урана – нестехиометрическое соединение нестабильного состава. Оба соединения пирофорны, способные самопроизвольно возгораться на воздухе. Уточнённые теоретические расчеты и практические результаты позволят оптимизировать практические и расчетные результаты и уменьшить количество брака.

Ключевые слова: потенциальная энергия, нитрид урана, диоксид урана, координационное число.

OPTIMIZATION OF CERAMIC SINTERING USING URANIUM COMPOUNDS AS AN EXAMPLE

V. V. Guzeev

*National Research Nuclear University. MEPHI. Seversky Technological Institute,
STI NRU MEPHI, Seversk*

The results of the analysis of the theoretical models of ceramic materials sintering are presented. The concepts of the structure and energy of atoms and molecules in uranium ceramic compounds are considered. A theoretical model is proposed based on which equations describing the sintering of ceramic compounds of uranium are proposed. The equations contain the control parameters of the sintering process of ceramic nuclear fuel.

The work was carried out to form a more complete picture of the sintering of materials with unusual properties of the starting materials. Uranium mononitride is a compound with high thermal conductivity. Uranium dioxide is a non-stoichiometric compound of unstable composition. Both compounds are pyrophoric, capable of spontaneously igniting in air. Refined theoretical calculations and practical results will optimize practical and calculated results and reduce the number of defects.

Keywords: potential energy, uranium nitride, uranium dioxide, coordination number.

Введение

Производство керамического ядерного топлива в виде «таблеток» осуществляется спеканием прессованной заготовки порошка диоксида урана. Плотность прессовки составляет до 70% от теоретической. Плотность спеченной таблетки составляет 10,4-10,7 г/см³, теоретическая плотность диоксида урана составляет 10,97 г/см³. Время спекания зависит от природы порошка, его дисперсности, удельной поверхности и т.д. При спекании керамических материалов оксидов, нитридов и карбидов урана жидкая фаза отсутствует [1]. Теоретическим обоснованием процесса спекания считают диффузию. Уравнения диффузии устанавливают взаимосвязь между изменением градиента концентраций атомов и вакансий кристаллической структуры материала и скоростью их движения.

Наиболее подходящей моделью при спекании соединений урана является модель поверхностной диффузии. Уравнения Гегузина Я.Е. [2] содержит коэффициент диффузии:

$$\frac{x^7}{a^3} = \frac{28 \cdot D_s \cdot \gamma \cdot V_0 \cdot \delta}{k \cdot T} \cdot \tau \quad (1)$$

a – радиус частицы; x – радиус контакта; V_0 – элементарный объем (объем атома или молекулы); γ – поверхностное натяжение; D_s – коэффициент поверхностной диффузии; δ – параметр кристаллической решетки; τ – время спекания.

Уравнение объемной диффузии [2] содержит набор констант, определяемых экспериментально, и также не имеет предсказательной силы.

Уравнение спекания В.А. Ивенсена [3] имеет свой набор констант и только этим и отличается от предыдущих.

Если проанализировать параметры, входящие в уравнения, то оказывается, что имеются некоторые неизмеряемые параметры, такие как x – радиус контакта, γ – поверхностное натяжение и коэффициент диффузии, который можно рассчитать только после проведения экспериментов по спеканию. Поэтому получаемые уравнения не обладают предсказательной силой.

Для улучшения процесса спекания, качества получаемого материала, уменьшения количества длительных и дорогостоящих экспериментов была предложена модель

процесса спекания, позволяющая получить уравнения, связывающие основные параметры процесса спекания, и провести предварительные расчеты.

Основная идея предлагаемой модели заключается в том, что в любом агрегатном состоянии вещества между атомами существует энергетическая связь. Принято, что при образовании связи энергия выделяется, а при разрушении поглощается. Энергия связи между атомами считается потенциальной, а движение атомов считается кинетической энергией. В твердом теле кристаллизация происходит в соответствии с существующими 14 кристаллическими решетками Бравэ [4]. При нагревании амплитуда колебания атомов увеличивается, наступает момент, когда атом покидает регулярный узел кристаллической решетки и способен двигаться внутри кристаллической решетки. Вероятность образования сводного атома есть отношение энергии связи атома к его кинетической энергии. Покинув зону теплового потока спекания и потеряв часть кинетической энергии, когда $K \leq Z$, атом может опять образовать связь и встроиться в кристаллическую решетку. Но при этом происходит передвижение атома по направлению теплового потока от зоны с большей температурой к зоне с меньшей. Если учесть, что нагревание «таблетки» происходит снаружи вовнутрь, то тогда будет происходить исчезновение поры. Диоксид урана имеет кристаллическую решетку типа флюорит CaF_2 , моxonитрид урана имеет типа NaCl . Так как при спекании не происходит изменения состава спекаемого материала, можно утверждать, что имеет место движение атомов урана и кислорода в оксиде и урана и азота в нитриде. Закрытие пор при спекании и консолидация частиц порошка происходят за счет изменения внутренней энергии, кинетической и энергии связи (потенциальной энергии). Изменение внутренней энергии происходит под действием внешнего источника (нагревание). Диффузия возможна, когда атом становится свободным и перемещается по кристаллической решетке. На практике коэффициент рассчитывается по результатам эксперимента, а в данном случае нет необходимости его рассчитывать. Поскольку спекание происходит без изменения состава диоксида и нитрида, то возможность превращения в свободную частицу происходит с вероятностью, равной отношению энергий для урана, кислорода и азота. Особенность состоит в том, что энергия связи атома определяет энергетику свободы и время ее существования.

Для оформления модельных представлений в математические уравнения, где содержатся параметры, такие как температура спекания, теплота, необходимая на спекание, время спекания, параметры исходного порошка необходимо выявить детерминированный подход к процессу спекания, когда он зависит от изменения внутренней энергии системы и внешнего энергетического воздействия.

Постановка задачи

Соединения урана имеют особенности, отличающие их от привычных керамических материалов, которые используют для спекания керамического ядерного топлива пиррофорен. Для уменьшения пиррофорности диоксида урана требуется, чтобы

удельная поверхность порошка была не более $3 \text{ м}^2/\text{г}$. Для спекания используют нестехиометрическое соединение примерного состава от $\text{UO}_{2,07}$ до $\text{UO}_{2,10}$. Для уменьшения брака желательно не допускать смешения диоксида урана с фазами других оксидов, образующихся в условиях, близких к образованию диоксида урана. Совмещение теоретических расчетов с практической технологией получения керамического ядерного топлива позволит улучшить качество материала.

Нитрид урана пирофорен, как и диоксид, чрезвычайно чувствителен к присутствию кислорода в структуре. Присутствие кислорода уменьшает теплопроводность, основное преимущество его перед диоксидом урана и при его пороговом значении может совсем сравняться с теплопроводностью диоксида урана. Поэтому так же, как и с диоксидом урана, требуется совмещать теоретические расчеты и практические действия.

Основная часть

Следует отметить, что процесс спекания содержит в себе несколько стадий: удаление связующего материала, высокотемпературная стадия спекания и охлаждение. Данная модель относится к высокотемпературной стадии превращения и изменения кристаллической структуры до температуры плавления. В данном варианте другие стадии процесса необходимо рассматривать отдельно.

В пористом материале под действием температуры, которая увеличивается от поверхности к центру таблетки, образуя тепловой поток, происходит движение атомов таким образом, что пустоты между частицами порошка исчезают и появляются разнонаправленные кристаллы, которые составляют структуру керамики.

Что же является движущей силой процесса и можно ли определить энергетику процесса спекания и ее продолжительность.

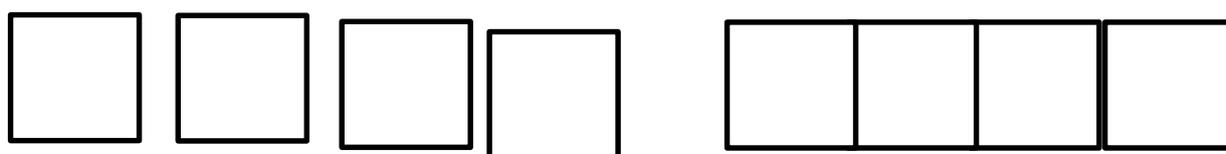


Рис. 1. Модель объединения отдельных предметов

На рис. 1 представлены 4 фигуры отдельно друг от друга. У каждой из них имеется по четыре границы. Далее, при объединении этих четырех фигур вместе, 3 разделительные границы окажутся лишними. У отдельных фигур их было 16, у объединённой осталось 13. Объединённые 4 фигуры теперь представляют собой единое целое. Если предположить, что энергия связана с образованием границ, с их количеством, то окажется, что три порции энергии должны выделиться из системы. Если разделять эти фигуры на отдельные, то энергию надо затрачивать на образование этих фигур.

Частицы порошка имеют более сложные формы и вследствие спекания объединяются, границы при этом исчезают. Атомы или группы атомов, передвигаясь, заполняют пустоты, и образуется сплошной материал, состоящий из разнонаправленных кристаллов.

Поверхностная запасенная энергия двух частиц изменилась в результате внешнего воздействия. По закону сохранения энергии двух частиц справедливо равенство:

$$Q = \sigma_1(F_1 + F_2) - \sigma_3 F_3 \quad (2)$$

σ_1 – удельная поверхностная энергия у исходных частиц;

F_1 и F_2 – площадь поверхности у исходных частиц;

σ_3 – удельная поверхностная энергия у объединённой спеченной частицы поликристалла;

F_3 – площадь поверхности у исходных частиц у объединённой спеченной частицы.

Для полного количества частиц справедливо равенство:

$$Q = \sigma_1 \sum F_i - \sigma_3 \sum F_k \quad (3)$$

где, Q – количество тепла, поступающее извне для спекания;

$\sum F_{кр}$ – удельная площадь спеченных поликристаллов;

$\sum F_i$ – удельная площадь поверхности исходных порошков.

Если спекание происходит без изменения химического состава и кристаллической структуры, можно предположить, что $\sigma_1 = \sigma_3$, тогда количество тепла для спекания равно разности поверхности спеченного поликристалла и поверхности порошка:

$$Q = \sigma_1 (\sum F_i - \sum F_k) \quad (4)$$

Если учесть, что поверхность частиц порошка много больше поверхности спеченного изделия, можно предположить, что:

$$Q = \sigma_1 \sum F_i \quad (5)$$

Априори известно, что нагревание материала с необходимой температурой и требуемое время приведет к спеканию порошка в компактный материал. В этом случае можно считать по теории вероятности, что событие спекания происходит с вероятностью, равной 1. Тогда вероятность спекания керамического порошка представим как отношение тепла, необходимого для изменения поверхностной энергии $\sum F_i$, к теплу подводимого извне полного спекания Q_0 , равное единице.

$$W = \frac{\sum F_i}{Q_0} = 1 \quad (6)$$

Q_0 – тепло от внешнего источника, необходимое до полного спекания.

Таким образом, определена часть уравнения, зависящая от внешних параметров: подведенного тепла и энергии, запасенной в поверхности порошка.

Внутренняя энергия кристаллической системы атомов под действием внешнего источника изменяет кинетическую и потенциальную энергию системы. Кинетическая

энергия – это движение атомов с определенной скоростью, поэтому в уравнение спекания время входит как изменяемый параметр. Поэтому дифференцирование уравнения по времени позволит определить скорость спекания. Потенциальная энергия (энергия связи) – это энергия положения (запасенная) атомов и молекул в кристаллической структуре керамики. При взаимном изменении положения атомов выделяется или поглощается энергия, которая приведет к изменению кинетической энергии атомов. Для описания этой энергии следует предположить, что при образовании связи между атомами энергия выделяется, а при разрушении поглощается. Аналогично границам при объединении и разъединении фигур. Закон сохранения энергии в термодинамике записывается как теплосодержание системы: [5, 6]

$$H=ST+G \quad (7),$$

где H – теплосодержание системы; S – энтропия; T – температура; G – энергия Гиббса (изобарно изотермический потенциал).

Термодинамический подход интересен тем, что многие параметры так или иначе изучались, и имеется много данных по значению энтропии, энергии Гиббса для многих веществ. Существенным недостатком является то, что термодинамическое уравнение фиксирует только начальное и конечное состояние, не оценивая промежуточное состояние, потому что время как параметр не входит в уравнение. По-другому закон сохранения энергии можно представить как сумму кинетической и потенциальной энергий. В термодинамическом написании уравнения неизвестно, какой член отвечает за кинетическую, а какой за потенциальную. В случае спекания керамики это важно, чтобы определять, как осуществляется перемещение атомов и их фиксирование в виде связи с образованием новой структуры. Атомы передвигаются, поры исчезают, а процесс протекает во времени. Для удобства закон сохранения энергии представим как сумму кинетической и потенциальной энергии.

$$H=Z+K \quad (8),$$

где, Z – потенциальная энергия атомов; K – кинетическая энергия атомов.

Добавление энергии в системе извне приведет к увеличению кинетической энергии, а потом и к изменению потенциальной за счет колебания и перемещения атомов решетки. Если представлять кинетическую энергию как сумму энергий движущихся атомов, становится понятно, что невозможно определить скорость каждой частицы системы и кинетическую энергию.

Для практических расчетов кинетическую энергию можно рассчитать по формуле $E=3/2kT$, которая определяет кинетическую энергии через температуру системы. Но тогда время перехода из одного состояния в другое не определяется.

С другой стороны, энергия связи или энергия положения (потенциальная) зависят от расстояния R между взаимодействующими частицами. В общем виде величину этой энергии можно представить формулой (9).

$$Z=N_0A/R^n \quad (9)$$

Известно большое количество формул, определяющих величину взаимодействия объектов в зависимости от расстояния между ними: закон тяготения, закон Кулона, взаимодействия токов и т.д. В рассматриваемых промежуточных случаях поведение атомов и молекул невозможно определить или измерить величину взаимодействия атомов и молекул от расстояния между атомами.

Массовое теплосодержание многочастичной системы можно выразить формулой:

$$H=Z+K= N_0A/ R^n + \sum mv^2/2 \quad (10)$$

Такой подход не позволяет определить скорости атомов и расстояния между ними и, следовательно, кинетическую и потенциальную энергию. Для осуществления практических расчетов предлагается другой подход.

Потенциальная энергия имеет максимальное значение Z – max при $T=0$ К, когда все атомы и молекулы находятся в кристаллической решетке без движения, связанные между собой. С увеличением температуры начинается колебание атомов, кинетическая энергия возрастает, а потенциальная энергия уменьшается, потому что расстояние между атомами в среднем будет увеличиваться. При какой-то температуре, когда кинетическая энергия атома станет больше энергии связи, связь атома разрывается, т.е. потенциальная энергия становится равной нулю, $Z=0$, а кинетическая энергия становится основной и максимальной $K=max$. В промежуточном состоянии теплосодержание системы всегда равно сумме кинетической и потенциальной энергии. Молекулы и атомы в массовом порядке подвержены распределению по энергии и скорости движения. Важный момент: когда кинетическая энергия станет больше потенциальной, атом станет активным и сможет свободно перемещаться.

Отношение

$$N_0K/Z = W \quad (11)$$

показывает вероятность образования какого-то количества атомов в активном состоянии, способных перемещаться в другую позицию.

Процесс спекания на примере нитрида урана представляется следующим образом. Вероятность движения свободных атомов урана и азота есть отношение их кинетической энергии к потенциальной. Так как спекание происходит при нагревании до определенной температуры, атомы урана и азота в нитриде урана заполняют пустоты, и можно утверждать, что вероятность этого события близка к единице. Внешний источник увеличивает кинетическую энергию и подвижность атомов урана и азота. Вероятность образования активных атомов азота и урана представлены формулами (12 и 13):

$$W_N = \left(\frac{M_N v^2}{2Z_N} \right) \quad (12)$$

$$W_U = \left(\frac{M_U v^2}{2Z_U} \right) \quad (13)$$

Уравнение (12) и (13) есть отношение кинетической энергии атомов урана и азота к их потенциальной энергии. Это отношение выражает вероятность существования этих частиц в свободном, не связанном виде.

Из теории вероятности известно, что, когда происходит и то и другое, событие оценивается как сумма вероятностей [6]. Сумма событий по математической теории вероятностей равна произведению вероятностей. Кроме этого, атомы урана, перемещаясь со скоростью урана v_U и азота v_N , за время спекания τ проходят свободный путь L в пустотах между частицами порошка. Отношение пути пройденного атомами со скоростью v_U и v_N за время τ к свободному пути L в открытой поре есть вероятность того, что спекание закончилось. На спекание порошка затрачивается тепло Q_0 в единицу времени τ , которое идет на увеличение кинетической энергии. Кроме определения вероятности образования активных атомов азота и урана необходимо определить вероятность движения этих же атомов по пути L от начальной точки до конечной точки спекания со скоростью- v . Если предположить, что длина пути атома азота и урана будет кратна размеру частиц порошка, то можно в уравнении использовать дисперсность порошка нитрида урана.

$$W_N = \frac{v_N \tau}{L_N} \quad (14)$$

$$W_U = \frac{v_U \tau}{L_U} \quad (15)$$

Таким образом, полное уравнение спекания равно произведению вероятностей образования активных атомов азота и урана и вероятности прохождения пути этих атомов от начальной точки до конечной точки закрытия поры спеченного нитрида урана. С другой стороны, левая часть уравнения будет равна вероятности изменения поверхностной энергии спрессованного порошка нитрида урана до спеченного состояния плотного керамического материала, состоящего из поликристаллов.

Полученное уравнение (16) выражает отношение энергии, запасенной в порошке, к энергии поликристаллической структуры спеченной керамики.

$$W = \frac{\sum F_i}{Q_0} = 1 \quad (16)$$

В целом, уравнение для процесса спекания нитрида урана представлено формулой (17).

$$\frac{\sum F_i}{Q_0} = \frac{v_N \tau}{L_N} \left(\frac{M_N v^2}{2Z_N} \right) \frac{v_U \tau}{L_U} \left(\frac{M_U v^2}{2Z_U} \right) = 1 \quad (17)$$

Можно представить потенциальную энергию как энергию связи между атомами. Но в кристаллическом теле энергия связи определяется координационным числом. Так в нитриде урана кристаллическая структура типа $NaCl$: две кубические гранецентрированные подрешетки, вставленные друг в друга. Координационное число атомов урана и азота равно 12. В диоксиде урана кристаллическая структура типа

флюорита CaF_2 : две кубические подрешетки, гранецентрированная урана и кубическая примитивная, вставленные в подрешетку урана. Координационное число равно 8.

Потенциальную энергию можно представить как произведение координационного числа кристаллической решетки нитрида урана и энергии связи между атомами.

$$Z = M_k x E_{связи} \quad (18)$$

где, M_k – координационное число кристаллической решетки нитрида урана; $E_{связи}$ – энергия связи; $M_k=12$ координационное число для нитрида урана.

Уравнение спекания для диоксида урана запишется аналогичным образом. В чем будет заключаться различие? Различие будет в значении потенциальной энергии атомов урана и кислорода и в количестве связей. [4] Поскольку реальные оксид и нитрид урана нестехиометрические соединения, это можно учесть в определении координационного числа.

Для спекания диоксида урана уравнение спекания:

$$\frac{1 \sum F_i}{Q_0} = \frac{v_{O\tau} (M_O v^2)}{L_O (2Z_{ON})} \frac{v_{U\tau} (M_U v^2)}{L_U (2Z_U)} = 1 \quad (19)$$

$$Z = M_k x E_{связи} \quad (20)$$

$Z_k=8$ координационное число для диоксида урана. Если предположить, что атом становится подвижным, когда кинетическая больше или равна потенциальной энергии, можно вычислить температуру, которая будет близка к температуре спекания.

$$Z = E = 3/2k = M_k x E_{связи} \quad (21)$$

$$T = M_k x E_{связи} / 3/2k \quad (22)$$

Уравнение (17) для спекания нитрида урана отличается от уравнения спекания диоксида (19) показателями координационного числа скорости движения атомов в кристаллической решетке нитрида и диоксида урана.

Если удельная поверхность порошка равна поверхности спеченного материала, то можно считать процесс спекания завершенным и можно определить количество затраченного тепла.

В литературных источниках указывают интервал температуры спекания диоксида и нитрида урана 1620-1800 °C [1, 8]. Продолжительность и температура спекания зависит от дисперсности и морфологии частиц порошка. С развитием техники вычислений стало возможным провести расчеты, которые могут значительно уменьшить количество экспериментов и тем самым снизить затраты на реальное производство. Эти и другие параметры требуется оптимизировать для улучшения технических и экономических показателей, сравнивая практические и расчетные результаты.

Предложенная модель может оказать воздействие в направлении спекания керамического материала с различными добавками. Например, известно, что плотности, близкой к теоретической, в нитридах можно достигнуть, спекая их под

давлением. Зная кристаллическое строение, можно подобрать спекающую добавку, увеличивающую плотность материала без давления.

Перспективные материалы ядерного топлива - это смешанные оксиды и нитриды, поэтому оптимизация параметров спекания МОКС и СНУП топлива является важнейшей задачей, снижающей количество материала, направляемого на переработку.

Выводы

1. Полученные уравнения позволяют связать процессы, происходящие в кристаллической структуре нитрида и оксида урана, с дисперсностью порошков спекаемых соединений урана.

2. Уравнение позволяет связать необходимое для спекания количество тепла со структурными превращениями соединений урана.

3. Координационное число как показатель энергии связи между атомами позволит определить оптимальную температуру спекания.

Список литературы

1. Гузев В.В., Жиганов А.Н., Андреев Г.Г. *Технология диоксида урана для керамического ядерного топлива: Учеб. Пособие. По специальности «Химическая технология материалов современной энергетики»* Томск: STT, 2002. – 328 с.: ISBN 5-93629-127-8.
2. Гегузин Я.Е. *Физика спекания.* – 2 изд. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
3. Ивенсен В.А. *Феноменология спекания.* – М.: Металлургия, 1985. – 247 с.
4. Попов Г.М., Шафрановский И.И. *Кристаллография: Учеб, для вузов.* – 5-е изд. испр. – М.: Высш. шк., 1972. – 392 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. *Физическая химия: Учеб, для хим. спец. Вузов./Под ред. А.Г. Стромберга.* – 4-е изд., испр. – М.: Высш.шк., 2001. – 527 с.: ил. ISBN 5-06-003627-8.
6. Семюхин И.А. *С 30 Физическая химия: Учебник.* – Изд-во МГУ, 2001. – 272 с. ISBN 5-211-03516-X
7. Вентцель Е.С. *В 29 Теория вероятностей: Учеб, для вузов.* – 10-е изд. стер. – М.: Высш. шк., 2006. – 575 с.: ил. ISBN 5-06-005688-0.
8. Алексеев С.В., Зайцев В.А. *Нитридное топливо для ядерной энергетики. Техносфера М.: 2013.* – 240 с. ISBN 978-5-94836-374-5.

УДК 544.31:[546.56+546.32'13'62]

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ И
ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА МЕДИ С РАСПЛАВОМ ХЛОРАЛЮМИНАТА
КАЛИЯ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ЦИРКОНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ПОДТВЕРЖДЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ**

А.И. Кастерин, И.О. Чернявский, А.С. Заводчиков

*АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
AIKasterin@bochvar.ru*

Проведены термодинамические расчеты реакций между медью и оксидом меди и компонентами расплава, с которыми теоретически взаимодействие возможно с точки зрения химии. Экспериментально подтверждены полученные расчеты термодинамики. Показано, что оксидная пленка на поверхности меди не защищает её от воздействия расплава хлоралюмината калия с растворенным в нем тетрахлоридом циркония. Активного взаимодействия меди с расплавом хлоралюмината калия не происходит, что потенциально позволит использовать её для изготовления индукторов.

Ключевые слова: термодинамический расчёт, тетрахлорид циркония, хлоралюминат калия, медь, оксид меди.

**THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF THE INTERACTION OF COPPER AND
AN OXIDE FILM ON COPPER WITH A MELT OF POTASSIUM
CHLORALUMINATE WITH ZIRCONIUM TETRACHLORIDE AND
EXPERIMENTAL CONFIRMATION OF THE DESIGN DATA**

A.I. Kasterin, I.O. Chernyavsky, A.S. Zavodchikov

JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

Thermodynamic calculations of reactions between copper, copper oxide and melt components, with which interaction is theoretically possible from the point of view of chemistry, have been carried out. Obtained calculations of thermodynamics have been experimentally confirmed. It is shown that the oxide film on the copper surface does not protect it from the effects of a melt of potassium chloraluminum with zirconium tetrachloride dissolved in it. There is no active interaction of copper with the melt of potassium chloraluminum, which potentially allows it to be used for the manufacture of inductors.

Keywords: thermodynamic calculation, zirconium tetrachloride, potassium chloraluminum, copper, copper oxide.

Введение

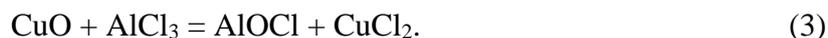
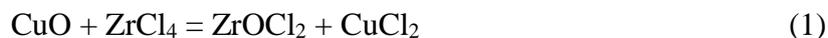
Медь используется при изготовлении водоохлаждаемых индукторов для нагрева различных материалов. В процессе работы аппаратов индукционного нагрева расплава возможно кратковременное попадание расплава (при разгерметизации и выходе расплава) на медный индуктор. Расплав хлоралюмината калия активно взаимодействует с водой с выделением большого количества тепла и разбрызгиванием самого расплава и продуктов его гидролиза (в т.ч. паров соляной кислоты), что представляет большую опасность на производстве. Скорость химического взаимодействия и коррозии меди в расплаве хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония в литературе практически не описана, так как технология индукционного нагрева расплава ХАК находится на стадии разработки. Устойчивость оксидной пленки на меди к расплаву хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония также не изучалась. Реакция между оксидом меди на металле и продуктом гидролиза расплава (соляной кислотой) широко известна и не требует подтверждения. В [1] исследовали взаимодействие тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридом меди (II), и с помощью метода спектроскопии КРС показали отсутствие в системе каких-либо двойных соединений, например, таких, как CuZrCl_6 или CuHfCl_6 . Поэтому мы не будем проводить термодинамические расчеты взаимодействия хлоридов меди с тетрахлоридом циркония (гафния). В работе [2] показано, что коррозия меди имеет локальный характер в хлоралюминатном расплаве, однако никаких подробностей авторы не приводят. Соединения хлоридов меди с хлоридом алюминия известны: CuAlCl_4 [3], CuAl_2Cl_8 [4], однако их устойчивость по сравнению с KAlCl_4 не известна. В любом случае для растворения меди в расплаве необходимо протекание окислительно-восстановительной реакции с образованием меди со степенью окисления +1 или +2. Потенциальными окислителями в расплаве хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония могут быть элементы в высших степенях окисления: ZrCl_4 и AlCl_3 , поэтому эти соединения и будут использоваться в термодинамических расчетах.

Термодинамические расчеты взаимодействия оксида меди с компонентами расплава

Для оценки возможности протекания химической реакции рассчитывается энергия Гиббса, которая является важным критерием. При отрицательной величине энергии Гиббса реакция термодинамически возможна в прямом направлении, а при положительной величине реакция термодинамически неосуществима.

Расплав хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония представлен соединениями: KCl , AlCl_3 , ZrCl_4 . Между хлоридом калия и оксидом меди реакция не-

возможна с точки зрения химии. Между хлоридами циркония и алюминия и оксидом меди возможны следующие реакции:



Методика расчётов описана в [5].

Термодинамические данные реагентов и продуктов реакции между хлоридами циркония, хлоридами алюминия и оксидом меди представлены в табл. 1 [6].

Таблица 1

Термодинамические данные реагентов системы

Формула	CuO s	ZrCl ₄ s	ZrOCl ₂ s	AlCl ₃ s
ΔH^0_{298} , кДж/моль	-156,1	-980,52	-1082,82	-705,63
S^0_{298} , Дж/(моль*К)	42,6	181,41	61,375	109,29
C^0_p , Дж/(моль*К)	48,6	125,38	-	64,95

Изменение энергии Гиббса реакций (1-3) в зависимости от температуры представлено на рис. 1.

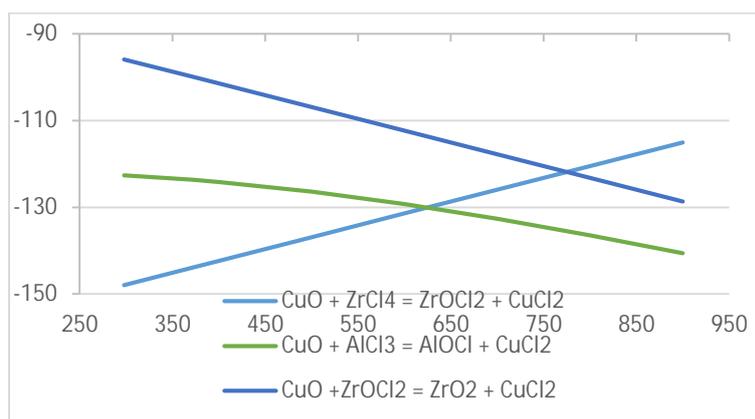
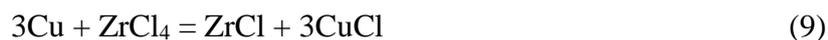
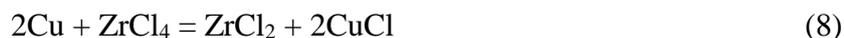


Рис. 1. Энергия Гиббса реакций взаимодействия оксида меди с хлоридами циркония и алюминия

Расчетные данные показывают, что реакции (1-3) термодинамически невозможны в интервале температуры от 298 до 900 К.

Термодинамические расчеты коррозии меди

Между хлоридом циркония и медью возможны реакции:



Термодинамические данные реагентов в реакциях между медью и хлоридом циркония представлены в табл. 2 [6].

Таблица 2

Термодинамические данные реагентов

Формула	Cu	CuCl	CuCl ₂	ZrO ₂	ZrCl	ZrCl ₃	ZrCl ₄
ΔH^0_{298} , кДж/моль	0	-131,2	-218	-1100,6	-303,2	-701,238	-980,52
S^0_{298} Дж/(моль*К)	33,2	93,8	108	50,4	60,9	138,072	181,41
C^0_p , Дж/(моль*К)	20,53	66,94	78,87	70,12	47,26	98,32	125,38

Расчет энергии Гиббса реакций (4-9) представлен на рис. 2.

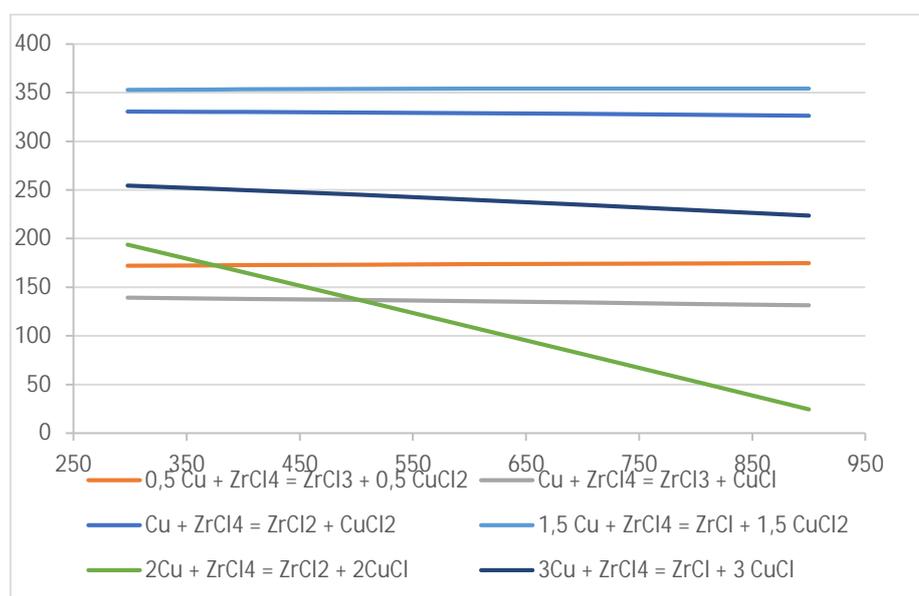


Рис. 2. Энергия Гиббса реакций между хлоридом циркония и медью

Расчетные данные показывают, что реакции (4-9) термодинамически невозможны в интервале температуры от 298 до 900 К.

Реакции между хлоридами циркония и алюминия и оксидом меди описываются уравнениями:



Термодинамические данные реагентов в реакциях между медью и хлоридом алюминия представлены в табл. 3 [6].

Таблица 3

Термодинамические данные реагентов в реакциях между медью и хлоридом алюминия

Формула	Cu	CuCl	CuCl ₂	AlCl g	AlCl ₃ s
ΔH^0_{298} , кДж/моль	0	-131,2	-218	-51,46	-705,63
S^0_{298} Дж/(моль*К)	33,2	93,8	108	227,95	109,29
C^0_p , Дж/(моль*К)	20,53	66,94	78,87	34,685	64,95

Расчет реакций хлорида алюминия с медью показан на рис. 3.

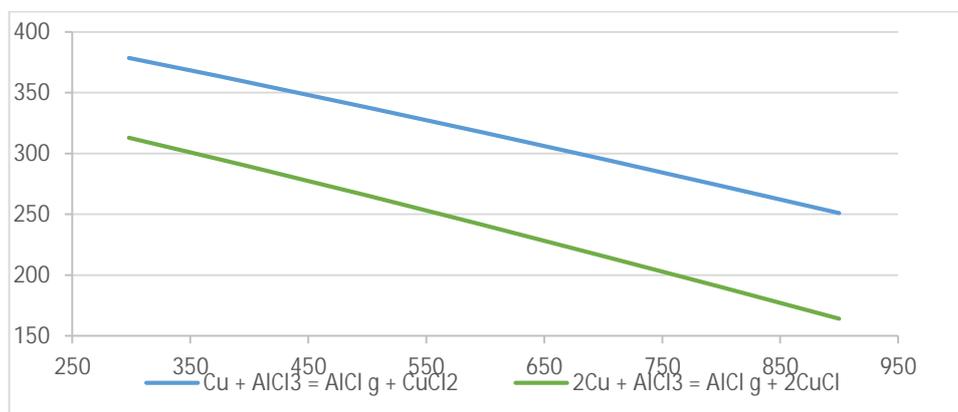


Рис. 3. Энергия Гиббса реакций между хлоридом алюминия и медью

Расчетные данные показывают, что реакции (10-11) термодинамически невозможны в интервале температуры от 298 до 900 К.

Из представленных расчетов следует, что ожидается растворение оксида меди в расплаве хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония и отсутствие химического взаимодействия меди с расплавом.

Материалы и методы исследования

Расплав хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония был приготовлен сплавлением KCl , AlCl_3 (1/1 моль/моль) и тетрахлорида циркония, полученного в АО ЧМЗ на установке ректификации. Мольное соотношение тетрахлорида циркония к хлоралюминату калия равно 0,12.

Для оценки химического взаимодействия меди и её оксида с приготовленным расплавом использовали гравиметрический и визуальный методы.

Гравиметрический анализ

Сущность гравиметрического метода заключается в определении изменения массы образца исследуемого металла, подвергаемого воздействию какой-либо расплавленной солевой среды в определенных условиях. При этом фиксируют исходную и конечную массу образца, площадь его поверхности и время контакта с расплавленной солью. Когда продукты коррозии полностью растворимы в солевой среде, убыль массы образца характеризует непосредственную скорость коррозионного разрушения металла.

Медная шайба выдержана два часа при температуре 800 °С в муфельной печи с доступом воздуха для получения поверхностного слоя двуслойной окалины (CuO + CuO₂). Полученный образец весом 200,48 г и общей площадью поверхности 0,01 м² помещен в кварцевую ячейку с расплавом хлоралюмината калия с тетрагидридом циркония и выдержан один час при температуре 350 °С. Кварцевая ячейка была извлечена из печи и проведена визуальная оценка качества расплава на изменение цвета, прозрачность, мутность (стандартная операция визуальной оценки качества расплава на АО ЧМЗ). Было обнаружено, что расплав не изменился после одного часа выдержки в нем медной шайбы со слоем оксидов, медная шайба не растворилась. Поэтому было принято решение поднять температуру до 560 °С и выдержать ещё один час. Аналогично, после выдержки при 560 °С по визуальным признакам расплав не изменился, шайба медная не растворилась. После охлаждения и отмывки в горячей воде медную шайбу высушили в сушильном шкафу. Масса шайбы после этих действий составила 200,08 г.

Скорости коррозии меди определяли с помощью гравиметрического метода по уравнениям 13 и 14, измеряя массу образца до и после выдержки в расплаве.

$$Km = (m_0 - m_1) / (s \cdot t) \quad (13)$$

где Km – массометрический показатель, г/(м²·ч);

m_0 – масса образца до эксперимента, г;

m_1 – масса образца после эксперимента, г;

s – площадь поверхности образца, м²;

t – время проведения эксперимента, ч.

$$П = Km \cdot 8,76 / \rho, \text{ мм/год, где:} \quad (14)$$

где Km – массометрический показатель, г/(м²·ч);

ρ – плотность образца, г/см².

Полученная скорость коррозии составила не менее 19,55 мм/год.

Подобным образом проанализирована медная пластина, предварительно промытая дистиллированной водой и ацетоном марки ХЧ, высушенная и измеренная по размерам и массе. Пластина весом 29.39 г и общей площадью поверхности 0,0037 м² помещена в кварцевую ячейку со смесью электролита и выдержана 1 час при температуре 350 °С и 1 час при температуре 560 °С. Визуальных изменений расплава также не было обнаружено. Масса пластины после выдержки практически не изменилась, что с учетом погрешности измерения дает скорость коррозии меди менее 1,32 мм/год.

Выводы

1. Расплав электролита на основе KCl, AlCl₃ и ZrCl₄ активно реагирует с оксидом меди, значит, оксидная пленка не защищает медь от взаимодействия с расплавом.
2. Медь химически устойчива при взаимодействии с расплавом электролита, хотя и подвержена очень слабой коррозии.
3. Термодинамические расчеты хорошо совпадают с экспериментом.
4. Возможно использовать медный индуктор для установки нагрева расплава хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония.

Список литературы

1. Салюев А.Б., Вовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия тетрахлоридов циркония и гафния с дихлоридами переходных металлов методом спектроскопии КРС / М.: Российская академия наук Расплавы 2014, номер 2, 71-77 СС.
2. Сорокин, Ю.И. Коррозия металлов в расплавленном хлористом алюминии и его смеси с хлористым натрием / Ю.И. Сорокин, Х.Л. Цейтлин, С.М. Бабицкая, Л.В. Мерзлоухова – 1967. – Т. 5. – №3. – С. 536-540.
3. Haiming L., Sullivan R.M., Hanson J.C., Grey C.P. and Martin J.D. Kinetics and mechanism of the α - to β - CuAlCl₄ phase transition: a time-resolved ⁶³Cu MAS NMR and powder X-ray diffraction study / J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7564-7573
4. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе: дис. на соискание ученой степени доктора химических наук / Санкт-Петербург. 2018. С. 32.
5. Чернявский И.О., Громов О.Б., Утробин Д.В. и др. Термодинамическое изучение гидрофторирования оксидов америция // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2021, Вып. 3(109), С. 76.
6. Michael B., Mike E. Thermochemical data of elements and compounds Willey. – VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2002.

УДК 621.365.5

**ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИНДУКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ДЛЯ НАГРЕВА РАСПЛАВА ХЛОРАЛЮМИНАТА КАЛИЯ
С ТЕТРАХЛОРИДОМ ЦИРКОНИЯ**

T.S. Руднева, И.О. Чернявский, А.С. Заводчиков
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
IOChernyavsky@bochvar.ru

Проведены оценка готовности текущего состояния индукционного нагрева для расплавов хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония и сравнение нагрева материалов с помощью электродов с переменным током и индукцией, рассчитана зависимость глубины проникновения магнитного поля от частоты для различных материалов.

Ключевые слова: расплав хлоралюмината калия, тетрахлориды циркония и гафния, уровень готовности, индукционный нагрев, глубина проникновения магнитного поля, магнитные свойства конструкционных материалов.

**THE POSSIBILITIES OF USING INDUCTION TECHNOLOGY FOR HEATING
THE MELT OF POTASSIUM CHLORALUMINATE WITH ZIRCONIUM
TETRACHLORIDE**

T.S. Rudneva, I.O. Chernyavsky, A.S. Zavodchikov
JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

An assessment of the readiness of the current state of induction heating for melts of potassium chloraluminum with zirconium tetrachloride was carried out, a comparison of heating materials using alternating current and induction electrodes was carried out, the dependence of the depth of penetration of the magnetic field on the frequency for different materials.

Keywords: potassium chloraluminum melt, zirconium and hafnium tetrachlorides, readiness level, induction heating, magnetic field penetration depth, magnetic properties of structural materials.

Введение

Расплавы солей широко применяются при получении алюминия, магния, кальция, лития, циркония, гафния и других металлов. Использование хлоридно-солевых расплавов перспективно в ядерной энергетике в жидко-солевых реакторах.

Хлоралюминатный расплав со щелочными металлами обладает рядом свойств, таких как: хорошая растворимость хлоридов металлов, хорошая электропроводность и теплопроводность, высокая летучесть хлоридов по сравнению с фторидами и низкая стоимость [1].

Однако не стоит забывать о высокой коррозионной активности расплава при взаимодействии с конструкционными материалами особенно при повышенных температурах, а также о его склонности к гидролизу с водой и парами воздуха. Продукты гидролиза разлагаются на горячих электродах при классическом нагреве и зарастают оксидами (преимущественно корунд). В связи с невозможностью исключения гидролиза расплава и тетрахлоридов циркония и гафния в аппаратах и узлах установки ректификации предлагается рассмотрение нового способа нагрева расплава с применением индукции, исключающего нагревающиеся элементы в виде электродов.

Уровень готовности технологии и производства

Концепция уровней готовности используется для оценки текущего состояния вновь создаваемых или приобретаемых технологий. Это позволяет оценить, как далеко продвинулась разработка, начиная от идеи её создания.

Таблица 1

Описание уровней готовности технологии и производства

TRL 1	Утверждение и публикация базовых принципов технологии
TRL 2	Формулировка концепции технологии и оценка области применения
TRL 3	Начало исследований и разработок
TRL 4	Проверка основных технологических компонентов в лабораторных условиях
TRL 5	Проверка основных технологических компонентов в реальных условиях
TRL 6	Испытания модели или прототипа в реальных условиях
TRL 7	Демонстрация прототипа (опытного образца) в условиях эксплуатации
TRL 8	Окончание разработки и испытание системы в условиях эксплуатации
TRL 9	Демонстрация технологии в окончательном виде при летных испытаниях образца

В табл. 1 представлено описание уровней TRL, разработанное Национальным аэрокосмическим агентством (NASA) США. В русскоязычной терминологии вместо TRL используется понятие «уровень готовности технологии (УГТ)» [2].

Применение индукционного нагрева для расплавов хлоралюмината калия с тетрагидрохлоридом циркония не описано в литературе, уровень TRL 0.

Сравнение классического нагрева (с помощью электродов, переменного тока) и индукции

При прямом нагреве расплава подвод переменного электрического тока осуществляется через электроды, изготовленные из проводящих материалов (металлы, графит). К недостаткам этого метода стоит отнести коррозию материалов электродов и осаждение на их поверхности непроводящих электрический ток оксидов, приводящих к ухудшению нагрева.

При индукционном нагреве необходимо воздействие переменного магнитного поля высокой частоты на материалы. Для нагрева материала его необходимо поместить внутрь индуктора (свитого в спираль проводника), в котором под действием специального генератора направляются переменные токи различной частоты, в результате проводник начинает излучать магнитное поле, пронизывающее электропроводящий материал, в следствие чего в нём возникают замкнутые токи высокой плотности, а энергия, затраченная на создание этих токов, преобразуется в тепловую энергию, которая и нагревает материал. Преимущества индукционного нагрева заключаются в том, что механизм действия такого нагрева исключает перегрев электродов, минимальный риск протечек, бесконтактная технология нагрева исключает коррозию, можно создать необходимую форму индуктора под любую задачу. Недостатками являются: способность не всех материалов поглощать электромагнитное излучение, подбор материалов.

Количество энергии внутри полости индуктора

При прохождении по индуктору переменного тока напряженность магнитного тока одинакова во всех его точках, поток энергии внутри полости индуктора через его поверхность на единицу длины можно рассчитать по формуле:

$$P = 7,9 \cdot 10^{-9} \cdot (I \cdot n)^2 \cdot f \cdot S, \quad (1)$$

где P – количество энергии, кварки; I – сила тока, А; n – количество витков, f – частота, Гц; S – площадь, м².

Из формулы можно сделать вывод о том, что зависимость $P(f)$ прямо пропорциональна и при увеличении частоты количество энергии внутри полости индуктора будет увеличиваться.

Глубина проникновения магнитного поля в материалы

Вследствие электромагнитной индукции частота индуктирующего тока совпадает с частотой первичного тока, плотность которого, так же как и индуктированного, различны по их сечению. Наибольшее значение наблюдается на поверхностях

материала и провода индуктора, по мере удаления от этих поверхностей плотность тока уменьшается по экспоненциальному закону.

Взаимное влияние магнитного поля и конвективных течений в расплаве можно оценить по глубине проникновения магнитного поля, которая определяется расстоянием от поверхности, на которой плотность тока уменьшается в $e=2,71$ раз относительно плотности тока на поверхности.

Тепло, выделяющееся при создании вихревых токов, накапливается в скин-слое материала, который содержит 86,4% тепла от общего тепловыделения. Для расчёта глубины проникновения магнитного поля в материал (толщины скин-слоя) можно воспользоваться формулой 2.

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \mu \mu_0 f}}, \quad (2)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление, Ом*м; μ и μ_0 – магнитная проницаемость материала и магнитная проницаемость в вакууме, f – частота, Гц.

В табл. 2 собраны магнитные свойства конструкционных материалов, материалов футеровки и расплава хлоралюмината калия и рассчитана по формуле 2 глубина проникновения магнитного поля в материал. Стоит отметить, что справочные табличные данные по удельному сопротивлению [4] для чистых веществ и для готовых изделий у поставщиков отличаются, что связано как с пористостью готовых изделий из керамических материалов, так и с чистотой применяемых для изготовления веществ.

На рис. 1 и на рис. 2 представлена зависимость глубины проникновения магнитного поля от частоты поля для материалов: расплав $KAlCl_4$, сталь 08X18H10T (10^2), кварцевое стекло (кварц). Зависимость была получена с помощью формулы (2) при разной частоте 100 Гц, 500 Гц, 2500 Гц, 5000 Гц, 10000 Гц, 15000 Гц, 25000 Гц, 35000 Гц, 50000 Гц, удельном сопротивлении и магнитной проницаемости из табл.2.

Из табл. 2 следует, что для стакана испарителя стоит использовать кварц или корунд, чтобы магнитное поле нагревало расплав в объеме. При использовании металлического стакана испарителя практически все тепло будет выделяться в стенке стакана, что может привести к его перегреву и повышенной коррозии или осаждению плохо проводящего тепло корунда на его поверхности. Базальт или крошка корунда могут быть использованы для набивки пространства между защитным экраном и стенкой стакана испарителя. Трубопроводы входа и выхода расплава также желательно выполнить из неметаллического материала (корунд или кварц), так как металлические трубы, находящиеся в зоне индукционного нагрева, будут нагреваться сильнее индуктором и возможна их забивка корундом.

Таблица 2

Магнитные свойства материалов и расчетная глубина проникновения магнитного поля в образец

Материал	Удельное сопротивление, Ом·м	Магнитные свойства	Магнитная восприимчивость, СИ	Магнитная проницаемость	Частота поля индуктора, Гц	Глубина проникновения, м
Базальт (сухой) [3]	2000	Парамагнетик	0,002	1	50000	100,6598
KCl тв [4]	-	Диамагнетик	-39	0,999961	50000	-
AlCl ₃ тв [4]	0,04	Диамагнетик	-0,6	0,9999994	50000	0,4502
KCl ж [4]	-	Диамагнетик	-		50000	-
AlCl ₃ ж [4]	-	Диамагнетик	-		50000	-
сталь 08X18H10T [5]	0,0000008	Парамагнетик		1,015	50000	0,0020
сплав Hastelloy G35 [6]	0,00000124			1	50000	0,0025
сплав Hastelloy "А" [6]	0,000001232			-	50000	-
сплав Hastelloy "В" и "С" [7]"	0,000001326			1,001	50000	0,0026
сплав Hastelloy "D" [7]	0,000001149			-	50000	-
сплав Hastelloy "X" [7]	0,000001149			1	50000	0,0024
Кварцевое стекло [8]	7000000000	Диамагнетик		0,9999849	50000	188318,6469
Al ₂ O ₃ корунд, оксид алюминия [9]	101300			1	50000	716,3838
KAICl ₄ жидкий (расплав), 500 С [2]	0,01242236			1	50000	0,2509
KAICl ₄ расплав с 7,69 масс % ZrCl ₄ , 500 °С [2]	0,012987013			1	50000	0,2565
KAICl ₄ расплав с 25,6 масс % ZrCl ₄ , 500 °С [2]	0,014925373			1	50000	0,2750
Углерод (графит) твердый [4]	0,00031	Диамагнетик		0,999895	50000	0,0396
импортный изостатический мелкозернистый графит [10]	0,000011	Диамагнетик		0,999895	50000	0,0075
графит марки ЭГ-РР, ЭГП-НР, ЭГСП-УНР [11]	0,000007	Диамагнетик		0,999895	50000	0,0060

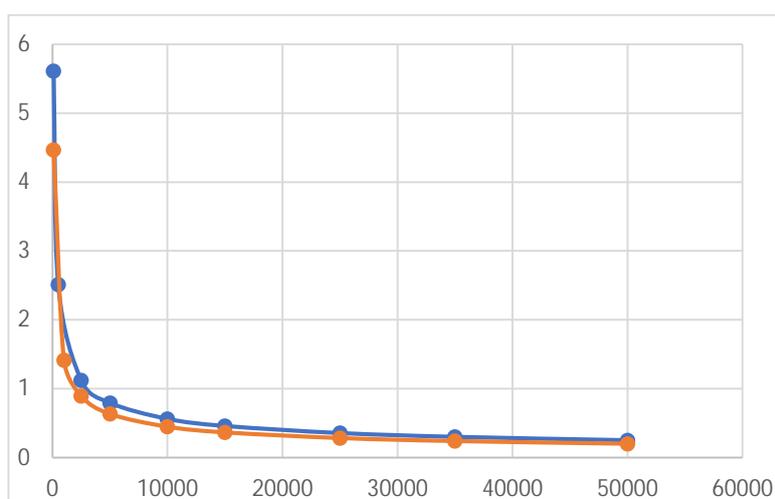


Рис. 1. Зависимость глубины проникновения магнитного поля (м) от частоты для материалов: расплав KAICl₄ (синий цвет), сталь 08X18H10T (10²) (оранжевый цвет)

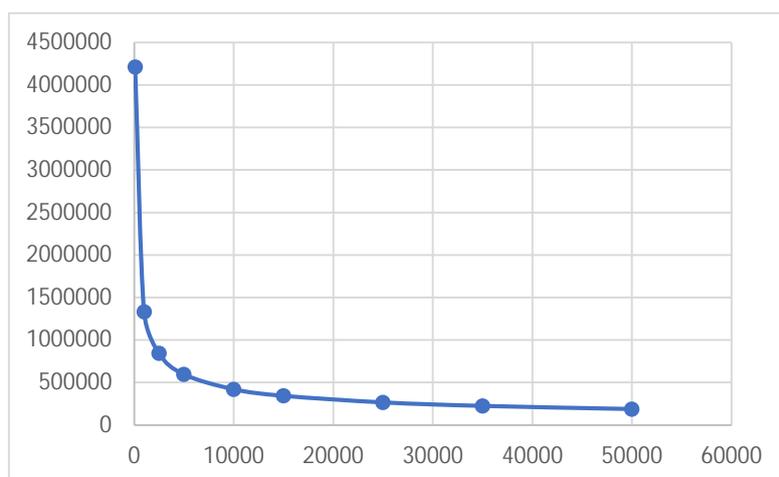


Рис. 2. Зависимость глубины проникновения магнитного поля (м) от частоты для кварцевого стекла (кварц)

На графиках видно, что с увеличением частоты глубина проникновения магнитного поля уменьшается.

Индуктивное поле искажает сигнал термопар, вызывая индукционное напряжение и индуктивных нагрев термопар [12]. Поэтому необходимо экранировать термопары от индукционного поля.

Выводы

1. Применение индукции для нагрева расплава хлоралюмината калия возможно, но ширина аппарата ограничена глубиной проникновения магнитного поля в расплав.

2. Глубина проникновения магнитного поля с увеличением частоты уменьшается, а энергия индукции с увеличением частоты увеличивается, поэтому необходимо искать оптимальные условия для нагрева материалов.

3. Глубина проникновения магнитного поля в диэлектрики большая, в металлы - несколько миллиметров. Поэтому оптимально для материала стакана испарителя использовать диэлектрики (кварц или корунд), чтобы тепло выделялось внутри расплава.

4. Использование металлического стакана испарителя не имеет смысла, так как все тепло будет выделяться в стенке стакана и приводить к его перегреву и возможному зарастанию продуктами гидролиза.

5. В металлических трубопроводах входа и выхода расплава также возможно выделение корунда из-за их перегрева, если они находятся в зоне индукционного нагрева.

6. В зоне индукционного нагрева термопары для контроля температуры не используются. Необходимо термопары экранировать для получения верных показаний температуры расплава.

Список литературы

1. Карпов В.В. Электрохимическое поведение и коррозионная активность хлоралюминатных цирконийсодержащих расплавов. Диссерт. КХН. Екб.: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», 2022, С. 3.
2. ГОСТ Р 58048-2017 Трансфер технологий. Методические указания по оценке уровня зрелости технологий М.: Стандартинформ, 2018, С. 41.
3. Удельное сопротивление грунта: [Электронный ресурс]. https://zandz.com/ru/udelnoe_soprotivlenie_grunta/ (Дата обращения 01.10.2024)
4. Джанколи Д.К. Физика. Т. 2. М.: Мир, 1989. 672 с.
5. Сталь 08X18H10T: [Электронный ресурс]. <https://metal.place/ru/wiki/08kh18n10t/> (Дата обращения 01.10.2024).
6. Характеристики сплава Хастеллой G-35: [Электронный ресурс]. https://emk24.ru/wiki/nikel_i_ego_splavy/alloy-g-35-hastelloy-g-35-uns-n06035_15618983/ (Дата обращения 22.10.2024).
7. Hastelloy powders [Электронный ресурс]. <https://met3dp.com/ru/hastelloy-powders-20231226/> (Дата обращения 01.10.2024).
8. Технические характеристики кварцевого стекла: [Электронный ресурс]. <https://quartz33.ru/tehnicheskie-harakteristiki.html> (Дата обращения 01.10.2024).
9. Физико-химические показатели корундовых тиглей: [Электронный ресурс]. <https://podolskogneupor.ru/crucibles-korundum/> (Дата обращения 01.10.2024).
10. Импортный изостатический мелкозернистый графит: [Электронный ресурс]. <https://grafit-resurs.ru/marki-grafitov/#importnyi-izostaticheskii-melkozernisty-grafit> (Дата обращения 01.10.2024)
11. ТУ 1911-109-052-2003 Электроды графитированные и ниппели к ним. М.: Министерство промышленности, науки и технологий Российской Федерации, Департамент промышленной и инновационной политики в металлургии, С. 41.
12. Приборы для измерения температуры в электромагнитных средах: [Электронный ресурс]. <https://olil.ru/articles/pribory-dlya-izmereniya-temperatury-v-elektromagnitnyh-sredah/> (Дата обращения 22.10.2024).

ЭНЕРГЕТИКА

УДК 621.039.526

**ВЕРИФИКАЦИЯ КОДОВ СТАРТ-4А И СТАРТАП ПО РЕЗУЛЬТАТАМ
ИССЛЕДОВАНИЙ ТВЭЛОВ С МОХ-ТОПЛИВОМ В РЕАКТОРАХ МИР
И HALDEN**

П.Г. Демьянов, Е.А. Кулешов, А.А. Ханков, Е.А. Дергунова
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
PGDemyanov@bochvar.ru, EAKuleshov@bochvar.ru

В настоящее время в АО «ВНИИИМ» разрабатывается МОХ-топливо для реакторов на тепловых нейтронах, в связи с чем требуется подготовка расчетных кодов к лицензированию топлива в надзорных органах. В работе представлены результаты моделирования экспериментов с МОХ-топливом, проведенных в исследовательских реакторах МИР и Halden.

Представлены результаты верификации термомеханических кодов СТАРТ-4А и СТАРТАП по облучению экспериментальных твэлов и послереакторным исследованиям. Расчетные данные демонстрируют удовлетворительное совпадение с экспериментальными. По результатам верификации расширена область применимости кода СТАРТ-4А для твэлов с МОХ-топливом.

Начаты испытания экспериментальной ТВС с МОХ-топливом для ВВЭР современной конструкции, завершён первый этап облучения до выгорания ~10 МВт·сут/т.а. После получения данных ПРИ будет проведена верификация кода СТАРТ-4А и, при необходимости, корректировка моделей и библиотеки свойств.

Ключевые слова: верификация, МКЭ, СТАРТАП, СТАРТ-4А, МОХ, МИР, НВWR, ВВЭР, PWR, моделирование.

VERIFICATION OF START-4A AND STARTAP CODES BASED ON MOX-FUEL TESTS IN THE MIR AND HALDEN RESEARCH REACTORS

P.G. Demyanov, E.A. Kuleshov, A.A. Khankov, E.A. Dergunova
JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow

MOX-fuel for Light Water Reactors is now being developed in frames of work of JSC «VNIINM». Insofar, fuel performance codes have to be prepared for licensing of the fuel in nuclear supervisory authorities. This paper presents modelling of the MOX-fuel tests in the research reactors MIR and Halden.

START-4A and STARTUP codes verification based on the results of irradiation and post-irradiation examinations of fuel rods with MOX-fuel are being presented. The calculated data demonstrate satisfactory agreement with experimental data. Based on the verification results, the scope of applicability of the START-4A code for fuel rods with MOX-fuel has been expanded.

Irradiation of experimental fuel assembly with MOX-fuel of a modern VVER design has been started. At the end of the first stage of irradiation rods had reached the burnup value of ~10 MWday/h.a.. After receiving PIE data START-4A code will be verified, and the models and property library will be adjusted if it necessary.

Keywords: verification, FEM, STARTAP, START-4A, MOX, MIR, HBWR, VVER, PWR, modelling.

Введение

Применение МОХ-топлива (UO_2+PuO_2) в реакторах типа ВВЭР и PWR является одним из перспективных направлений развития атомной энергетики. Использование твэлов с МОХ-топливом приводит к уменьшению объема радиоактивных отходов – отработанного ядерного топлива, снижению объемов добычи природного урана и делает возможным переход к замкнутому ядерному циклу.

В настоящее время специалисты АО «ВНИИНМ» проводят работы по исследованию МОХ-топлива с целью экспериментального и расчетного обоснования его работоспособности в легководных реакторах. Для расчетного обоснования работоспособности топлива используются проектные коды, лицензированные в ФБУ «НТЦ ЯРБ», одним из таких кодов является термомеханический код СТАРТ-4А. Код предназначен для расчетов поведения твэлов в режимах нормальной эксплуатации и нарушения нормальной эксплуатации [1]. Кроме того, в АО «ВНИИНМ» разрабатывается МКЭ код СТАРТАП, позволяющий производить расчеты как для нормальной эксплуатации, так и для проектных аварий [2].

В данной работе описана подготовка кодов для расчетов поведения МОХ-топлива посредством верификации кода СТАРТ-4А на имеющемся массиве данных реакторных испытаний и кросс-верификации с кодом СТАРТАП.

1. Реакторные эксперименты с МОХ-топливом

МОХ-топливо вызывало интерес и ранее, исследования проводились в рамках программ CEE Programme, PRIMO, Mixed-oxide (MOX) Fuel Performance Benchmark [3]). Для изучения реакторных свойств новых ядерных материалов проводят испытания в исследовательских реакторах. В данной работе использованы результаты реакторных экспериментов, проведенных в петлях исследовательских реакторов МИР (АО «ГНЦ НИИАР», Россия) и HBWR (Halden Boiling Water Reactor, IFE, Норвегия).

Твэл с МОХ-топливом облучался в реакторе МИР с мая 1993 года по февраль 2000 года в течение 776 эфф. сут. до максимального выгорания 50 МВт·сут/кг т.а. в условиях, соответствующих реактору ВВЭР. Сборка IFA-597 с МОХ-топливом облучалась в реакторе HBWR с середины 1997 года по начало 2002 года в течение 793 эфф. сут. до максимального выгорания 32,5 МВт·сут/кг т.а в условиях, соответствующих реактору PWR.

После облучения твэлы с МОХ-топливом были исследованы в защитных камерах АО «ГНЦ НИИАР» [4] и IFE [5], [6].

2. Моделирование облучения МОХ-топлива

Обоснование работоспособности и безопасности МОХ-топлива должно проводиться с использованием расчетных кодов, верифицированных по экспериментальным данным. Для верификации кода СТАРТ-4А были смоделированы эксперименты, проведенные в реакторах МИР («МОХ-МИР») и HBWR («IFA-597»).

Теплофизические и механические свойства МОХ-топлива, используемые для моделирования в кодах СТАРТ-4А и СТАРТАП, были получены на основе данных из открытых источников: температурный коэффициент линейного расширения [7], удельная теплоемкость [8], теплопроводность [9], ползучесть [10], модуль Юнга [10].

В качестве моделей радиационно-термического уплотнения, выхода газовых продуктов деления и других процессов, происходящих в топливе под облучением, были использованы зависимости кода СТАРТ-4А для UO_2 в связи с отсутствием данных для верификации указанных моделей для МОХ-топлива. Изменение средней линейной мощности твэлов в экспериментах МОХ-МИР и IFA-597 представлено на рис. 1.

В указанной истории облучения учитывается только фактическое время облучения экспериментальных сборок, периоды плановых остановок реактора исключены.

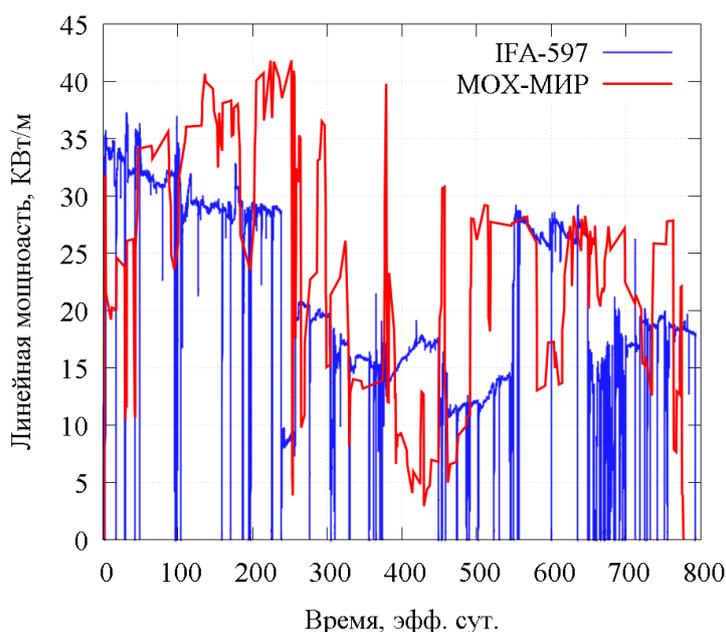


Рис. 1. Линейная мощность твэлов MOX-MIR и IFA-597 в зависимости от времени

Основные конструкционные и технологические характеристики твэлов, принятые в расчетах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные конструкционные характеристики твэлов с MOX-топливом

Параметр	Принятое для расчетов значение		
	MOX-MIR	IFA-597	
Эксперимент			
Номер твэла	-	10	11
Длина активной части топливного столба, мм	998	224	220
Материал оболочки	Э110	Zr-4	
Наружный диаметр оболочки, мм	9,15	9,5	
Внутренний диаметр оболочки, мм	7,81	8,22	
Наружный диаметр таблетки, мм	7,53	8,05	
Диаметр центрального отверстия, мм	2,3	0,0/1,8	1,8
Высота таблетки, мм	11	10,5	
Содержание Pu, масс. %	5,06	6,07	
Плотность топлива, г/см ³	10,79	10,54	
Давление закачки гелия, МПа	0,1	0,5	

В соответствии с расчетной схемой кода СТАРТ-4А активная часть топливного столба разбивается на аксиальные секции: в эксперименте MOX-MIR топливный столб разбивался на 11 секций, в эксперименте IFA-597 – на 4 секции. Количество секций было выбрано исходя из длины активной части топливного столба моделируемых твэлов.

По результатам гамма-сканирования были рассчитаны коэффициенты неравномерности энерговыделения по высоте твэлов (МОХ-МИР и IFA-597) k_z и коэффициенты подогрева оболочки твэла теплоносителем g_z . Значения k_z , полученные по результатам гамма сканирования (^{137}Cs) для твэла в эксперименте МОХ-МИР и принятые в расчетах усредненные значения по длине секций, выбранные согласно расчетной схеме, представлены на рис. 2.

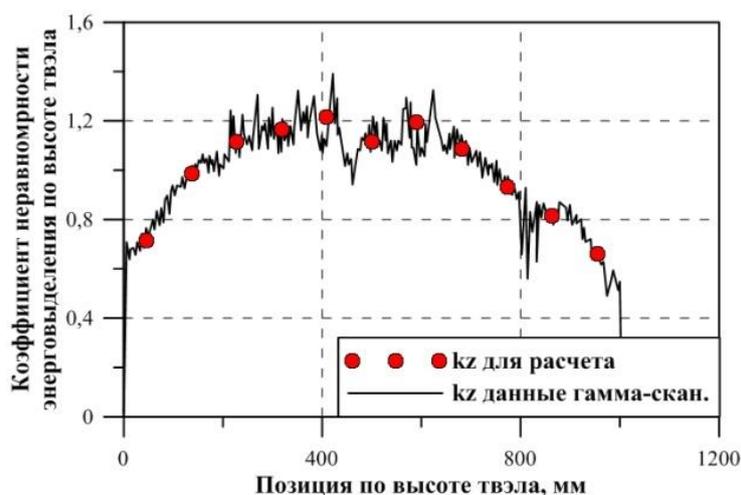


Рис. 2. Значения k_z , полученные по данным гамма-сканирования (^{137}Cs) по высоте твэла в эксперименте МОХ-МИР, и значения коэффициента k_z , принятые в расчетах

В результате моделирования сформированы исходные данные по облучению МОХ-топлива в рассмотренных экспериментах, которые были использованы для верификации кодов.

3. Результаты верификации

Для валидации библиотеки свойств МОХ-топлива проведена верификация кода СТАРТ-4А по результатам послереакторных исследований твэлов экспериментов МОХ-МИР и IFA-597.

Изменение диаметра твэла эксперимента МОХ-МИР

Данные профилограммы твэла были усреднены в соответствии с расчетной схемой разбиения твэла. Сравнение расчетных и экспериментальных значений изменения диаметра приведено на рис. 3.

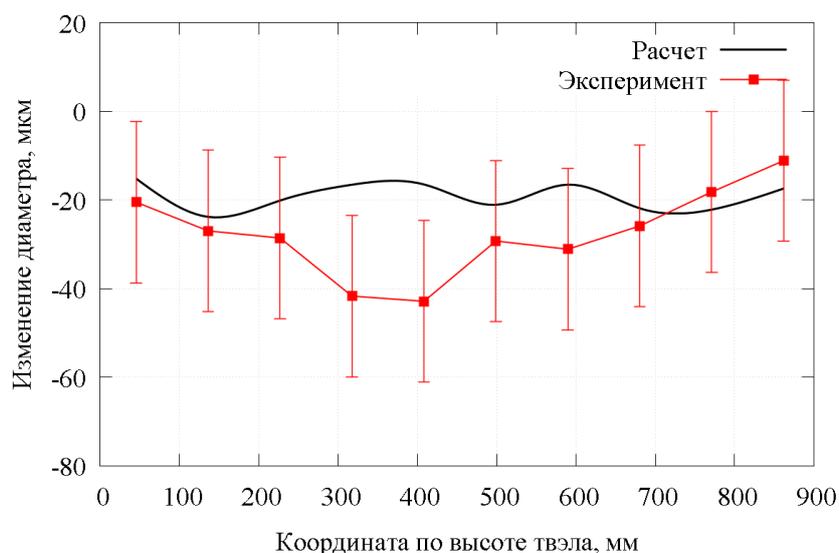


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных профилограмм твэла эксперимента МОХ-МИР

Из рис. 3 видно, что расчетные значения, полученные по коду СТАРТ-4А, превышают экспериментальные данные. Это свидетельствует о более раннем наступлении контакта топлива и оболочки за счет размерных изменений топлива, что говорит о консервативности модели распухания топлива.

Давление и объем газа, выход ГПД в твэле в эксперименте МОХ-МИР

В табл. 2 представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных по давлению газа, объему газа в твэле и выходу ГПД эксперимента МОХ-МИР.

Таблица 2

Сравнение расчетных и экспериментальных значений верифицируемых параметров эксперимента МОХ-МИР

Параметр	Расчетное значение	Экспериментальное значение	Абсолютное отклонение расчета от эксперимента
Давление газа в твэле, МПа	0,28	0,27	0,01
Объем газа под оболочкой твэла, см ³	27,5	24,0	7,5
Свободный объем, см ³	10,6	9,0	1,6
Выход ГПД, %	2,7	2,6	0,1

Сравнительный анализ результатов расчетов кодом СТАРТ-4А показал, что они удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями соответствующих параметров.

Температура центра топлива и давление газа в твэлах в эксперименте IFA-597

Твэлы сборки IFA-597 были оснащены термопарами, расположенными в центре топливного столба на расстоянии 40 мм от верхнего торца топлива, и датчиками давления.

На рис. 4 представлено сравнение расчетных значений температуры центра топлива в твэле №10 с показаниями термопары в эксперименте IFA-597.

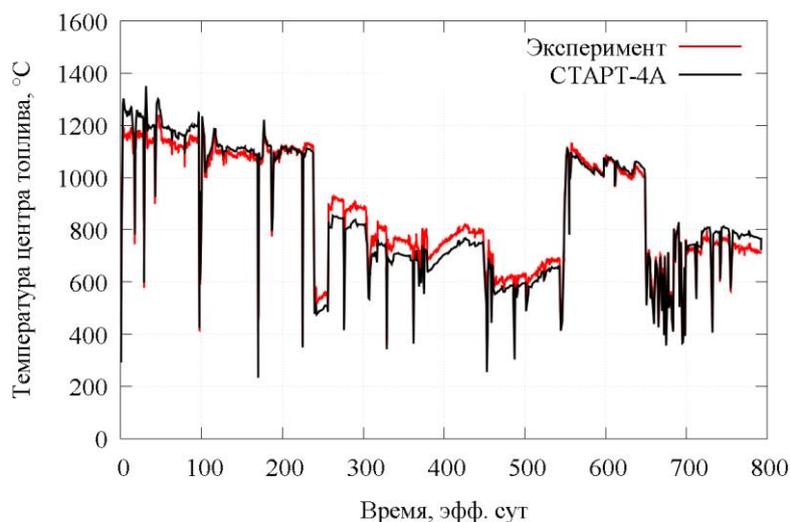


Рис. 4. Сравнение расчетных и экспериментальных значений температуры в центре топлива в месте установки термопары в эксперименте IFA-597

На рис. 5 представлено сравнение расчетных значений давления газа в твэле с показаниями датчика давления в эксперименте IFA-597.

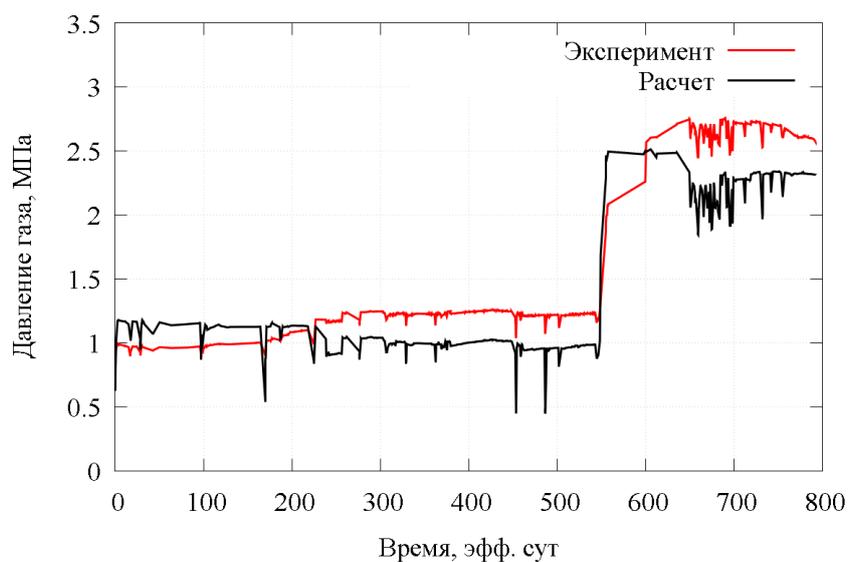


Рис. 5. Сравнение расчетных и экспериментальных значений давления газа в твэле в эксперименте IFA-597

Абсолютные значения максимального отклонения расчетных данных от экспериментальных следующие: по температуре в центре топлива в месте установки термопары 76,2 °С, по давлению в твэле 0,5 МПа, что в относительных единицах составляет ~10% и 18% соответственно. Расхождение расчетных и экспериментальных данных вызвано главным образом неопределенностью задания линейной мощности твэлов в процессе облучения в реакторах, а также тем фактом, что перестройка структуры топлива и выход ГПД рассчитывается по моделям, построенным для UO₂. По мере поступления новых экспериментальных данных будет проведена разработка указанных моделей кода СТАРТ-4А для МОХ-топлива.

Кросс-верификация кодов СТАРТ-4А и СТАРТАП

На данный момент в АО «ВНИИНМ» ведется разработка МКЭ кода СТАРТАП, способного проводить 1D и 2D расчеты поведения твэлов как в режимах нормальной эксплуатации, так и в проектных авариях.

Для кода СТАРТАП разработаны теплофизический и термомеханический модули. В ходе данной работы была проведена верификация теплофизического модуля для МОХ-топлива по показаниям термопары в центре топлива твэла эксперимента IFA-597, также проведена кросс-верификация с кодом СТАРТ-4А.

Для верификации теплофизического модуля кода СТАРТАП решалась тепловая задача для цилиндра со свойствами МОХ-топлива, температура на внешней поверхности цилиндра была задана по результатам расчета кодом СТАРТ-4А, внутреннее энерговыделение задавалось в соответствии с базой данных эксперимента IFA-597.

Значения температуры центра топлива, рассчитанные кодом СТАРТАП, совпадают с показаниями термопары с неопределенностью 11,3%, с результатами расчета по коду СТАРТ-4А с неопределенностью 4,4%.

Неопределенность расчетов по коду СТАРТАП объясняется неопределенностью результатов расчета по коду СТАРТ-4А и отсутствием модели перестройки структуры топлива, влияющей на теплопроводность.

По результатам верификации сделан вывод о готовности теплофизического модуля кода СТАРТАП для проведения расчетов твэлов с МОХ-топливом в первом приближении. По мере поступления новых данных модели кода СТАРТАП также будут обновляться.

4. Новые реакторные испытания МОХ-топлива для ВВЭР

С целью получения экспериментальных данных о поведении МОХ-топлива для твэлов ВВЭР современной конструкции в 2022 году были начаты научно-исследовательские работы. Реакторные испытания запланированы до достижения выгорания топлива ~60 МВт·сут/кг т.а.

Для испытаний были разработаны экспериментальные твэлы с МОХ-топливом и экспериментальная ТВС (ЭТВС-МОКС, рис. 6).



Рис. 6. ЭТВС-МОКС перед испытаниями в реакторе МИР (вид сверху)

В течение 2023 года в реакторе МИР был проведен первый этап реакторного облучения и реакторных экспериментов (RIA) (программа реакторных испытаний запланирована до 2030 года), на 12 ноября 2023 года достигнуто максимальное выгорание ~ 10 МВт·сут/кг т.а. При осмотре твэлов после стационарного облучения дефектов на оболочках не обнаружено, все твэлы сохранили герметичность.

Выводы

В работе проведена верификация кодов СТАРТ-4А и СТАРТАП по результатам облучения и послереакторных исследований твэлов с МОХ-топливом. Расчетные данные обоих кодов демонстрируют удовлетворительное совпадение с данными экспериментов, однако для повышения точности расчета необходима корректировка моделей перестройки структуры и выхода ГПД для МОХ-топлива. По результатам верификации предполагается расширить область применимости кода СТАРТ-4А для твэлов с МОХ-топливом при прохождении аттестации в 2024 г.

В реакторе МИР начаты испытания экспериментальной ТВС с МОХ-топливом для ВВЭР современной конструкции. После получения данных послереакторных исследований твэлов модели свойств и процессов МОХ-топлива для кодов СТАРТ-4А и СТАРТАП будут откорректированы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность специалистам АО «ГНЦ НИИАР» и IFE за профессионально проведенные реакторные эксперименты и послереакторные исследования.

Список литературы

1. *Аттестационный паспорт программы для ЭВМ «СТАРТ-4А», ФБУ «НТЦ ЯРБ», регистрационный номер 570 от 05.12.2022.*
2. *Кузнецов В.И., Крупкин А.В., Белендрясова Е.Г. и др., «2D осесимметричный элемент - предварительные итоги разработки расчетных кодов для конечно-элементной системы общего вида». Материалы ядерной техники: сборник докладов научно-технической конференции, Москва, 2023.*
3. *Brown C., Callens C., Goll W. et al., «Overview on MOX Fuel for LWRs: Design, Performance and Testing, Proceedings of MOX Fuel Technologies for Medium and Long Term Deployment». IAEA, pp.203-212, 2000.*
4. *Демьянов П.Г, Еременко А.С., Королева А.И. и др., «Верификация кодов СТАРТ-4А и СТАРТАП по результатам реакторных испытаний MOX-топлива в реакторах МИР, HALDEN и FUGEN.» Материалы ядерной техники: сборник докладов научно-технической конференции, Москва, 2023.*
5. *Rozzia D., Forgone N., Ardizzone A., Del Nevo A., «Validazione e analisi dei gas di fissione in combustibili MOX ad elevato burnup,» ENEA, 2013.*
6. *Ott L.J., Tverberg Terje, Sartori Encrico, «Mixed Oxide (MOX) fuel performance benchmarks» Annals of Nuclear Energy 36, P. 375-379, 2009.*
7. *Lusher W.G., Geelhood K.J., «Material Property Correlations: Comparisons between FRAPCON-3.4, FRAPTRAN 1.4 and MATPRO». Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA 99352, 2012.*
8. *Fink K.J., «Enthalpy and head capacity of the actinide oxides,» International Journal of Thermophysics: Vol. 3, №2., P. 165-200, 1982.*
9. *Baron D., «About The Modelling of Fuel Thermal Conductivity Degradation at High Burn-Up Accounting for Recovering Processes with Temperature». Thermal Performance of High Burn-Up LWR Fuel, P. 129-143, Cadarache, France, 1998.*
10. *Milet Claude, Piconi Corrado, «Fluage en pile de l'oxyde mixte UO₂-PuO₂». Journal of Nuclear Materials, Vol. 116, P. 195, 1983.*

УДК 621.039.546:620.193

ЛОКАЛЬНОЕ ПОВЫШЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ РЕАКТОРОВ С ВОДОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (ОБЗОР)

А.С. Семёновых
АО «ВНИИАЭС», Москва
asemenovych@vniiaes.ru

В настоящем обзоре проведено обобщение имеющейся на данный момент информации об обстоятельствах и возможных причинах локального повышенного окисления оболочек твэлов реакторов с водой под давлением, а также компенсирующих мероприятий, реализованных для минимизации указанного явления.

Ключевые слова: ВВЭР, PWR, EPR, циркониевый сплав, оболочка твэла, коррозия, окисление.

LOCAL INCREASED OXIDATION OF PRESSURIZED WATER REACTORS FUEL ROD CLADDINGS (SURVEY)

A.S. Semenovych
JSC «VNIIAES, Moscow

The review summarizes the currently available information on the circumstances and possible causes of local increased oxidation of pressurized water reactors fuel rod claddings, as well as corrective actions implemented to mitigate this phenomenon.

Keywords: VVER, PWR, EPR, zirconium alloy, fuel rod cladding, corrosion, oxidation.

Проведенные исследования и накопленный к середине 90х годов прошлого века опыт эксплуатации твэлов реакторов с водой под давлением (PWR) показали, что коррозия оболочек из циркониевых сплавов не ограничивает работу твэлов вплоть до глубин выгорания от 35 до 40 МВт.сут/кгU [1]. При этом отмечалось, что при дальнейшем повышении глубины выгорания ядерного топлива (ЯТ) коррозия наружной поверхности оболочек может являться одним из основных факторов, ограничивающим ресурс работы твэлов [2].

После удлинения топливных кампаний и начала работы РУ на повышенной мощности тепловыделяющие сборки (ТВС) реакторов ВВЭР эксплуатируются в относительно более жестких условиях. Одним из побочных эффектов данных изменений, выявленных в отдельных случаях на практике, являются случаи локального

повышенного окисления отдельных твэлов («побеление», «белый налет»). За рубежом указанное явление зарегистрировано, как минимум, в четырех странах мира, эксплуатирующих АЭС с легководными реакторами PWR и EPR.

В настоящем обзоре проведено обобщение имеющейся на данный момент информации об обстоятельствах и возможных причинах локального повышенного окисления оболочек твэлов реакторов с водой под давлением, а также компенсирующих мероприятий, реализованных для минимизации указанного явления.

АЭС с ВВЭР-1000 (РФ)

Для реализации перевода эксплуатируемых на АЭС («Концерн Росэнергоатом») энергоблоков ВВЭР-1000 на 18-месячный топливный цикл с одновременным повышением мощности реакторных установок до 104% от номинальной разработаны твэлы с увеличенной загрузкой топлива, эксплуатируемые на АЭС в составе ТВС-2М и ТВСА-PLUS. При проведении визуального осмотра ТВС новых модификаций в период плановых ремонтов Балаковской и Ростовской АЭС в верхней части отдельных твэлов обнаружено изменение цвета поверхности оболочек твэлов с светло-серого на белый. Наиболее заметное побеление оболочек твэлов наблюдалось под двенадцатой дистанционирующей решеткой (ДР12) и выше, вплоть до ДР13 [3], на участке расположения верхней границы топливного столба и газосборника (рис. 1).

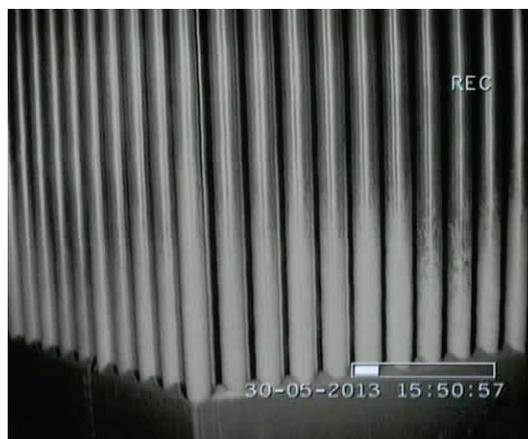


Рис. 1. Внешний вид ТВС-2М с повышенным окислением оболочек твэлов [4]

По результатам проведенных в АО «ГНЦ НИИАР» послереакторных исследований ТВС-2М, отработавшей на энергоблоке № 4 Балаковской АЭС в течение одной топливной кампании, сделано заключение, что побеление поверхности твэлов в пролете между ДР12 и ДР13 обусловлено увеличением толщины и изменением структуры оксидной плёнки в результате повышенного окисления оболочек. Измеренная толщина оксидной плёнки на участках побеления поверхности твэлов указанной ТВС изменяется в диапазоне от 10 до 30 мкм, что определяет наблюдаемое различие оттенков белого цвета. На участках твэлов, соответствующих верхней части

газосборника, отмечены случаи частичного отслоения оксидной пленки с возвращением темного тона поверхности оболочек. Дополнительно установлено, что оксидная плёнка на поверхности твэла приобретает белый цвет, начиная с толщины, равной примерно от 7 до 8 мкм [5].

Наиболее вероятной причиной коррозионного повреждения оболочек твэлов ВВЭР-1000 на участках побеления поверхности, согласно выводам специалистов АО «ГНЦ НИИАР», является повышенное паросодержание теплоносителя первого контура вследствие его подкипания, которое может быть обусловлено как гидравлическими характеристиками ТВС-2М, так и особенностями эксплуатации ТВС при работе РУ на повышенной мощности [5]. По данным специалистов НИЦ «Курчатовский институт» при подкипании происходит снижение концентрации водорода в теплоносителе первого контура, что приводит к существенному изменению параметров водно-химического режима (ВХР). При этом резко уменьшается эффективность подавления радиолиза теплоносителя, и концентрация кислорода в теплоносителе может существенно возрасти, что может привести к локальному повышенному окислению оболочек твэлов [6, 7]. Повышенный выход газообразного H_2 из водной в паровую фазу относительно O_2 обусловлен различными значениями коэффициентов Генри [8].

При проведении в АО «ГНЦ НИИАР» последующих исследований трех других ТВС-2М с оболочками из сплава Э110, отработавших на энергоблоках Балаковской АЭС одну, две и три топливные кампании при мощности РУ 104% от номинальной, сделано заключение, что толщина оксидной пленки на участках локального повышенного окисления зависит от среднего выгорания и длительности эксплуатации ТВС. Показано, что максимальная толщина оксидной пленки на поверхности твэлов ТВС, отработавшей одну топливную кампанию, не превышает 9 мкм. Для ТВС, отработавшей три топливные кампании, аналогичное значение составляет от 12 до 38 мкм. Отмечено, что локальная коррозия твэлов в пределах одной ТВС существенно зависит от их расположения в пучке вследствие различных теплогидравлических условий эксплуатации твэлов периферийного и внутренних рядов (расход, давление и температура теплоносителя) [9].

Следует отметить, что, согласно п.2.2.5 НП-082-07 [10], окисление оболочек твэлов в процессе эксплуатации РУ не должно приводить к их чрезмерному охрупчиванию. Одним из требований к материалам для оболочек твэлов и элементов каркаса ТВС является высокая коррозионная стойкость – толщина оксидной пленки не должна превышать 60 мкм [11].

АЭС «Брокдорф», «Гронде» и «Филиппсбург» (Германия)

В 2005 году при проведении визуального осмотра отработавших ТВС после завершения 20 топливной кампании энергоблока №2 АЭС «Филиппсбург» отмечен

необычный внешний вид поверхности оболочек твэлов из сплава М5 в пролете между восьмой и девятой ДР (граница верхнего конца топливного столба и газосборника). По результатам измерений установлено, что максимальная толщина оксидной пленки на данном участке достигает 70 мкм [12]. При этом ниже восьмой ДР замечания к коррозионному состоянию оболочек твэлов отсутствовали.

Для установления причин повышенного окисления оболочек твэлов проведен анализ по следующим направлениям [12]:

- химический состав и структура конструкционных материалов;
- производство ЯТ (включая реагенты, используемые для обработки твэлов после приварки концевых заглушек);
- теплогидравлические условия эксплуатации (паросодержание на выходе из ТВС);
- линейное энерговыделение твэлов;
- ВХР теплоносителя первого контура.

По результатам проведенного анализа сделано заключение, что ни один из указанных факторов не может быть определен в качестве единственной основной причины повышенного окисления оболочек твэлов на энергоблоке №2 АЭС «Филиппсбург».

При последующих материаловедческих исследованиях образцов оболочек твэлов не выявлено различий между участками с повышенным окислением и без него, которые могли бы объяснить наблюдаемое явление. При этом показано, что толщина измеренной оксидной пленки на поверхности оболочки твэла коррелирует с содержанием железа в конструкционном материале (сплав М5¹).

В период с 2012 по 2019 год признаки повышенного окисления оболочек в верхней части твэлов наблюдались на АЭС с PWR проекта «Pre-Konvoi» (энергоблоки №2 АЭС «Филиппсбург», №1 АЭС «Гронде» и №1 АЭС «Брокдорф») и в гораздо меньшей степени на АЭС с PWR проекта «Konvoi» (энергоблок №2 АЭС «Изар») [13].

Отдельно следует отметить событие на энергоблоке №1 АЭС «Брокдорф», когда в период планового ремонта в феврале 2017 года при перегрузке ЯТ после завершения 29 топливной кампании в теплоносителе первого контура было обнаружено присутствие необычно большого количества посторонних частиц, которые оказались фрагментами оксидной пленки, отслоившейся с поверхности твэлов. При визуальном осмотре ТВС выявлено повышенное окисление и отслоение оксидной пленки с поверхности твэлов из сплава М5 в пролете между восьмой и девятой ДР. По результатам проведенных измерений установлено, что толщина оксидной пленки на локальных участках отдельных твэлов значительно превышает прогнозируемые значения [14].

¹ Циркониевый сплав с 1% ниобия, 0,14% кислорода и 20 мг/кг серы. Кроме этого, 27 элементов заявлены как примеси (так называемое остаточное загрязнение), включая железо (менее 500 мг/кг) [12].

Максимальная толщина оксидной пленки за весь срок эксплуатации ТВС на АЭС в Германии (как правило, примерно пять лет) не должна превышать 100 мкм в среднем по поверхности твэла и 130 мкм на локальных участках [12]. В рассматриваемом случае на отдельных твэлах ТВС с энергоблока №1 АЭС «Брокдорф» впервые выявлен факт превышения указанного предела. При этом данные твэлы эксплуатировались в течение только двух топливных кампаний, последняя из которых была достаточно короткой.

Как правило, в пролете между восьмой и девятой ДР ТВС западного дизайна толщина оксидной пленки не превышает 25 мкм [12]. По результатам измерения толщины оксидной пленки на поверхности 5405 твэлов с оболочками твэлов из сплава М5 из состава 92 ТВС с АЭС «Брокдорф» установлено, что на поверхности 464 твэлов с признаками повышенного окисления толщина оксидной пленки не превышает указанного выше допустимого значения. Толщина оксидной пленки более 100 мкм обнаружена на 10 твэлах в трех ТВС, в одном случае измеренная толщина составила 152 мкм [15]. Состояние поверхности твэлов на участках ниже восьмой ДР соответствовало ожидаемому воздействию общей коррозии, учтенной в проекте.

По результатам анализа события на АЭС «Брокдорф» сформулировано несколько гипотез о возможном механизме локального повышенного окисления оболочек твэлов. По состоянию на 2020 год Комиссия по безопасности реакторов Германии (RSK) считала, что требуется дальнейшая проработка двух следующих гипотез [12].

Согласно первой гипотезе, предполагается, что повышенное окисление оболочек твэлов происходит в результате локального увеличения содержания окислительных продуктов в теплоносителе первого контура. Увеличение концентрации окислительных продуктов радиолиза в теплоносителе обусловлено снижением содержания растворенного в теплоносителе водорода. Дегазация происходит, в том числе за счет поступления водорода в пар, который образуется при подкипании теплоносителя первого контура в верхней части ТВС.

По второй гипотезе наблюдаемое повышенное окисление оболочек в верхней части твэлов обусловлено нарушением кристаллизации, в частности, во время формирования защитной оксидной пленки, обусловленное тем, что воздействие теплоносителя создает циклические термические напряжения из-за турбулентных поперечных перетоков в верхней части активной зоны. Нарушение кристаллизации приводит к более неоднородной кристаллической структуре на границе раздела металл/оксид и, как следствие, к увеличению образования трещин в оксидной пленке. Это приводит к нарушению оксидного покровного слоя, защищающего металл от дальнейшего окисления до такой степени, что он полностью или частично теряет свой защитный характер. На основе данной гипотезы сделано заключение, что локальную ускоренную коррозию можно предупредить путем ограничения линейного энерговыделения в верхней области топливного столба, так как это позволит снизить циклические термические напряжения.

По мнению атомного надзорного органа земли Шлезвиг-Гольштейн (Германия), кроме особенностей конструкционного материала повышенному окислению оболочек твэлов на АЭС «Брокдорф» способствовали жесткие условия эксплуатации ТВС: высокая плотность энерговыделения и работа энергоблоков АЭС в маневренном режиме [14]. Так, в 2006 году АЭС «Брокдорф» получила разрешение на работу на повышенной мощности (1480 МВт). Начиная с 2011 года данная АЭС работала в маневренном режиме, особенно часто с начала 2015 года. Признаки повышения окисления оболочек твэлов появились в 2011 году, при этом факт превышения предельно допустимого значения толщины оксидной пленки впервые зарегистрирован в 2017 году. До и после 2006 года для изготовления оболочек твэлов использовался один и тот же конструкционный материал – сплав М5. Но в связи с изменением условий эксплуатации РУ на отдельных оболочках твэлов, изготовленных из достаточно коррозионностойкого материала, стал происходить рост толщины оксидной пленки в верхней части ТВС, где этого не ожидалось, и со скоростью роста, превышающей расчетные значения.

По результатам расследований событий на АЭС «Брокдорф» (февраль 2017) и АЭС «Филиппсбург-2» (май 2019) для отдельных энергоблоков на АЭС в Германии были установлены следующие эксплуатационные ограничения, направленные на минимизацию или подавление механизма локального повышенного окисления оболочек твэлов [12]:

- ограничение мощности РУ до 95% номинальной, в отдельных случаях в сочетании со снижением средней температуры теплоносителя первого контура на 3 °С;
- ограничения работы энергоблоков в маневренном режиме;
- ограничение плотности энерговыделения в верхней части активной зоны (АЭС «Брокдорф») или ограничение линейного энерговыделения для верхних 12 см топливного столба твэлов уровнем 150 Вт/см (энергоблок №2 АЭС «Филиппсбург»);
- поддержание концентрации водорода (H₂) в теплоносителе первого контура на уровне от 3 до 4 мг/кг.

АЭС «Ангра» (Бразилия)

В июне 2020 года в период планового ремонта энергоблока №2 АЭС «Ангра» по завершению 16 топливной кампании при проведении перегрузки ЯТ отмечен выход «мелких блестящих частиц» из отдельных ТВС (рис. 2).

Для определения возможных причин данного события организовано проведение расследования. В первую очередь проведен визуальный осмотр выгружаемых из активной зоны ТВС с помощью телевизионной системы.

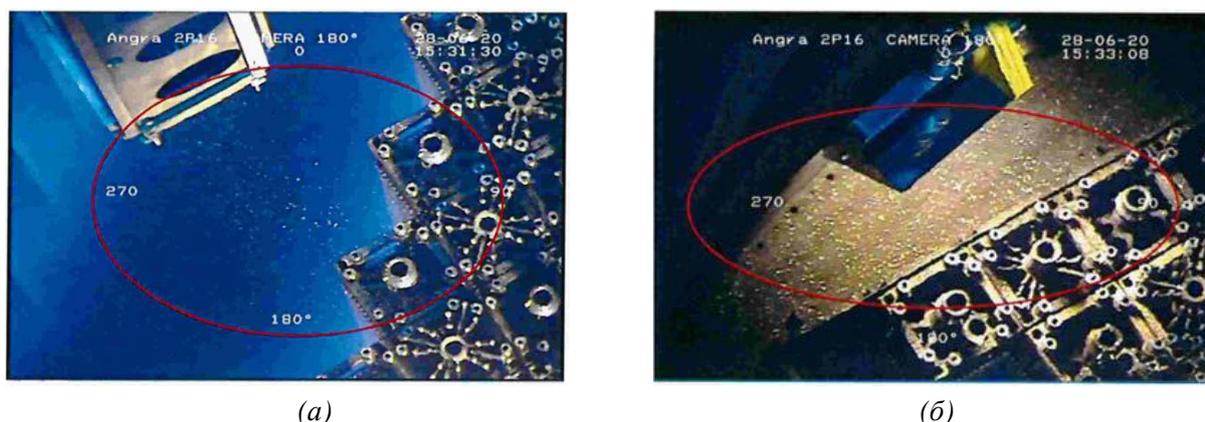


Рис. 2. Поступление фрагментов отслоившейся оксидной пленки из ТВС в теплоноситель при проведении транспортно-технологических операций (а) с последующим оседанием на поверхности внутрикорпусных устройств (б) (энергоблок №2 АЭС «Ангра», Бразилия) [13]

Установлено, что все 52 ТВС, отработавшие одну топливную кампанию, имеют признаки повышенного окисления оболочек твэлов, в том числе с отслаиванием оксидной пленки в пролете между восьмой и верхней девятой ДР. Коррозионное состояние поверхности твэлов различалось от едва заметного более яркого серого оттенка до обширного отслаивания оксидной пленки. Признаки повышенного окисления оболочек твэлов наблюдались как на периферийном ряду, так и на твэлах внутренних рядов (рис. 3).

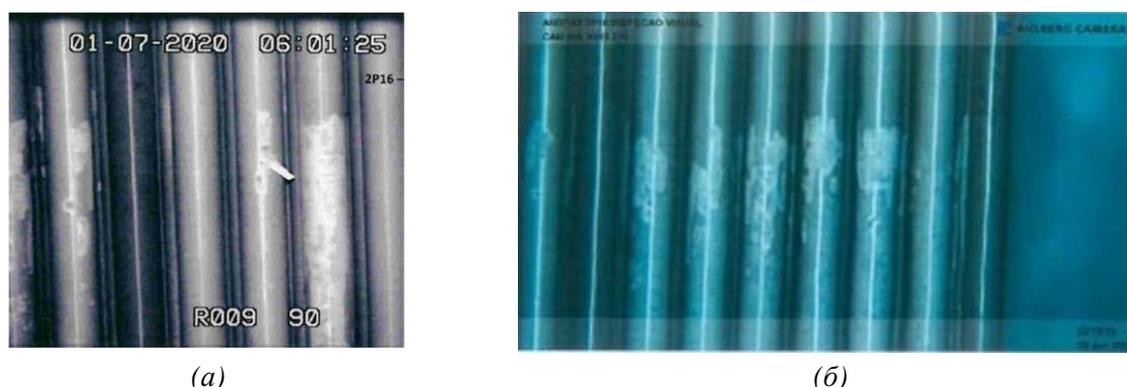


Рис. 3 – Внешний вид ТВС с герметичными (а) и негерметичными (б) твэлами (энергоблок №2 АЭС «Ангра», Бразилия) [13]

После этого, с помощью оборудования для поиска и извлечения посторонних предметов (FOSAR), взяты пробы частиц белого цвета из системы теплоносителя реактора. По результатам химического анализа данных частиц установлено, что они в основном состоят из циркония (Zr), небольшого количества (Nb) и других веществ. Данный результат указывает на то, что их источником является материал оболочки твэла, циркониевого сплава М5 (98,93% Zr, 1% Nb и 0,07% примесей). Твэлы с оболочками из сплава М5 эксплуатируются на энергоблоке №2 АЭС «Ангра» начиная

с восьмой топливной кампанией (2009 год). При этом до 2020 года никаких проблем с данным сплавом не возникало.

По результатам контроля герметичности оболочек твэлов на остановленной РУ одна из ТВС с повышенным окислением оболочек твэлов признана содержащей негерметичные твэлы. Считается, что указанные повреждения произошли независимо друг от друга. Факт разгерметизации твэлов на энергоблоке №2 АЭС «Ангра» установлен в самом начале 16 топливной кампании, когда был зарегистрирован рост удельной активности ^{131}I и ^{133}Xe в теплоносителе первого контура. С учетом опыта эксплуатации АЭС «Ангра» сделано предположение, что разгерметизация твэлов ТВС «R013» произошла в результате взаимодействия с посторонним предметом (debris-повреждение). При этом по результатам визуального осмотра негерметичной ТВС не выявлено повреждений твэлов периферийного ряда. Посторонние предметы в данной ТВС не обнаружены [13].

С учетом опыта эксплуатации АЭС в Германии сделано предположение, что локальное повышенное окисление оболочек твэлов на энергоблоке №2 АЭС «Ангра» произошло в результате сочетания нескольких факторов. К ним могут быть отнесены состав конструкционного материала оболочки твэлов, процесс изготовления оболочки, обращение, хранение и условия эксплуатации ТВС (распределение энерговыделения, ВХР, нейтронно-физические и теплогидравлические параметры работы РУ). Проводится анализ в указанных направлениях с целью выявления коренной причины повышенного окисления оболочек твэлов [13].

Эксплуатирующая организация приняла решение исключить ТВС с признаками повышенного окисления оболочек твэлов из состава 17 топливной загрузки энергоблока №2 АЭС «Ангра-2» в связи с отсутствием возможности проведения измерений толщины оксидной пленки и утонения твэлов. Кроме того, с целью минимизации риска повышенного окисления оболочек твэлов в ходе 17 топливной кампании РУ будет эксплуатироваться на пониженной мощности, примерно на 5%. Ситуация с повышенным окислением оболочек твэлов находится на контроле у надзорного органа, Национальной комиссии по ядерной энергии Бразилии (CNEN) [13].

АЭС «Шо Б», «Сиво» и «Каттеном» (Франция)

В июле 2021 года компания EDF объявила о выявлении на трех энергоблоках случаев локального повышенного окисления оболочек твэлов [16].

При проведении перегрузки ЯТ на энергоблоке №2 АЭС «Шо Б» в феврале 2021 года обнаружено большое количество посторонних частиц белого цвета размером в несколько миллиметров. Предварительный анализ показал, что данные частицы состоят из диоксида циркония. С помощью телевизионной системы установлено, что имеет место более сильная, чем ожидалось, коррозия оболочек в верхней части отдельных твэлов 15 ТВС, отработавших одну и две топливные кампании [17]. Кроме

того, подтверждено, что указанные частицы образовались в результате отслаивания оксидной пленки с внешней поверхности оболочек твэлов (рис. 4).

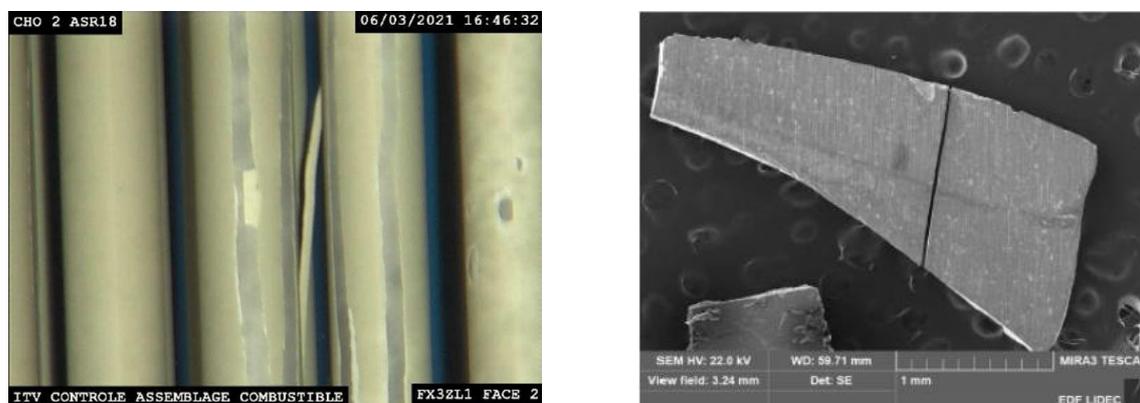


Рис. 4. Внешний вид твэлов ТВС энергоблока АЭС «Шо Б» с признаками локального повышенного окисления (а) и фрагмент отслоившейся оксидной пленки (б) [18]

Два других случая произошли на следующих энергоблоках [17]:

- энергоблок №2 АЭС «Сиво» (РУ проекта N4, 1450 МВт): отслоение оксидной пленки на одном твэле;
- энергоблок №3 АЭС «Каттеном» (РУ мощностью 1300 МВт): локальное окисление оболочек твэлов без отслаивания оксидной пленки на твэлах нескольких ТВС.

Так как следы локального повышенного окисления оболочек твэлов обнаружены только на отдельных твэлах, компания EDF провела анализ производства всех партий оболочек твэлов из состава 18 топливной загрузки энергоблока №2 АЭС «Шо Б». По результатам проведенного анализа не установлены какие-либо несоответствия или аномальные события, которые могли бы быть единственной причиной локального повышенного окисления оболочек твэлов. По результатам проведенного анализа условий эксплуатации энергоблока №2 АЭС «Шо Б» в ходе последних двух топливных кампаний не выявлено каких-либо особенностей по сравнению с предыдущими периодами работы энергоблоков с РУ проекта N4. ВХР теплоносителя первого контура поддерживался в соответствии с установленными требованиями, отклонений в части радионуклидного состава теплоносителя не зарегистрировано [17].

Тем не менее, с учетом международного опыта эксплуатации, компания EDF заявила о потенциальной связи между скоростью коррозии оболочек твэлов и содержанием железа в конструкционном материале, из которого они изготовлены. Установлено, что оболочки твэлов, наиболее подверженные ускоренной коррозии, изготовлены из отливок сплава М5 с относительно низким содержанием железа. По данным Органа регулирования ядерной безопасности Франции (ASN) при содержании железа в сплаве М5 в диапазоне примерно от 370 до 400 мг/кг толщина оксидной пленки не превышала 75 мкм. При более низком содержании железа в диапазоне

от 290 до 330 мг/кг максимальная измеренная толщина оксидной пленки составляла от 60 до 210 мкм (рис. 5).

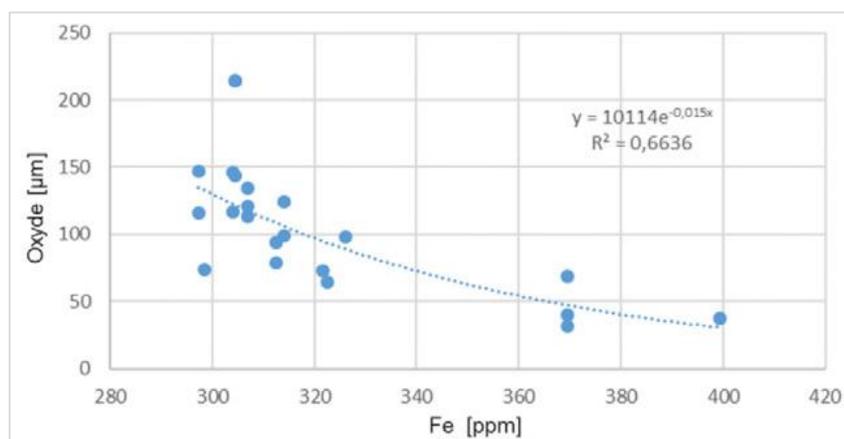


Рис. 5. Зависимость максимальной толщины оксидной пленки на участках локального повышенного окисления оболочек твэлов от содержания железа в конструкционном материале [18]

Кроме этого, компания EDF считает, что работа энергоблоков с РУ проекта N4 в удлиненных топливных кампаниях способствует формированию режима пузырькового кипения на границе между теплоносителем первого контура и оболочками твэлов на участках, соответствующих верхнему концу топливных столбов [17].

Таким образом, по мнению компании EDF, основными причинами локальной ускоренной коррозии твэлов на энергоблоках АЭС «Шо Б», «Сиво» и «Каттеном» являются подкипание теплоносителя в верхней части активной зоны и относительно низкое содержание железа в сплаве M5, из которого изготовлены оболочки данных твэлов.

В связи с тем что содержание железа в отдельных плавках сплава M5 является одной из причин локального повышенного окисления оболочек твэлов, компания EDF планирует пересмотреть требования к химическому составу данного сплава с целью повышения минимального содержания железа [17].

При формировании 19 топливной загрузки энергоблока №2 АЭС «Шо Б» компания EDF провела классификацию отработавших ТВС на основе визуального осмотра и результатов измерения толщины оксидной пленки на поверхности твэлов, при этом было предложено [17]:

- исключить из состава очередной загрузки ТВС, для которых при проведении визуального осмотра установлен факт отслаивания оксидной пленки с поверхности оболочек твэлов;

- включить в состав загрузки только те ТВС, для которых по результатам проведения измерений и оценок с необходимым запасом, позволяющим учесть текущее понимание рассматриваемого явления и неопределенность экспериментальных данных, было обосновано отсутствие отслаивания оксидной пленки с поверхности твэлов во время работы в следующую топливную кампанию.

При проведении оценок определялись предельно допустимые толщины оксидной пленки на твэлах ТВС, отработавших одну или две топливные кампании, для которых с учетом прогнозируемого роста толщины оксидной пленки в ходе 19 топливной кампании энергоблока №2 АЭС «Шо Б» не будет превышен так называемый порог отслаивания. Данный порог был определен по результатам измерения толщины оксидной пленки на твэлах со следами ее отслаивания. На основе анализа экспериментальных данных установлено, что для сплава М5 пороговое значение толщины оксидной пленки, при превышении которого не исключен риск ее отслаивания, составляет 71 мкм. Следует отметить, что для сплава Циркалой-4 (Zy-4) порог отслаивания оксидной пленки оценивается в 80 мкм [17].

В дополнение к отбору отработавших ТВС с признаками локального повышенного окисления твэлов для продолжения эксплуатации на проблемных энергоблоках компанией EDF были реализованы следующие компенсирующие мероприятия, направленные на ограничение максимальной толщины оксидной пленки и снижение риска ее отслаивания [17]:

- ограничение максимальной мощности РУ уровнем 92,6% от номинальной;
- увеличение концентрации растворенного в теплоносителе водорода в пределах, разрешенных требованиями ВХР;
- сохранение рекомендуемого положения органов регулирования СУЗ;
- снижение количества маневренных режимов (для РУ проекта N4, кроме энергоблока №2 АЭС «Шо Б»);
- оценка эффективности указанных выше мероприятий в период очередного планового ремонта.

Проведенный к маю 2022 года анализ архивов видеозаписей результатов визуального осмотра ТВС РУ мощностью 900 МВт и 1300 МВт, сделанных при перегрузке ЯТ за последние десять лет подтвердил наличие локального повышенного окисления оболочек твэлов и на других энергоблоках компании EDF, но без отслаивания оксидной пленки. При этом анализ результатов измерений толщины оксидной пленки показал, что твэлы МОКС-ТВС подвержены повышенному окислению в значительно меньшей степени по сравнению с твэлами с урановым топливом (UO_2) [19].

По состоянию на конец 2022 года, после проведения технических обсуждений вопроса локального повышенного окисления оболочек твэлов, компенсирующие мероприятия, реализованные компанией EDF на энергоблоках с РУ мощностью 900 и 1300 МВт, были отменены [20].

АЭС «Тайшань» (Китай), энергоблок № 3 АЭС «Фламанвиль» (Франция)

Ввод в эксплуатацию и последующая эксплуатация первых энергоблоков с флагманскими реакторами EPR поколения III+ (1650 МВт) сопровождалась проблемами, связанными с надежностью ЯТ. При проведении визуального осмотра ТВС во время перегрузки активной зоны на энергоблоке №1 АЭС «Тайшань» выявлено

локальное повышенное окисление оболочек твэлов с отслаиванием оксидной пленки с внешней поверхности оболочки твэлов. Как и в аналогичных случаях на АЭС во Франции и других зарубежных странах, скорость роста оксидной пленки в верхней части твэлов, изготовленных из сплава М5, оказалась выше ожидаемой [21].

По результатам анализа опыта эксплуатации реакторов EPR установлено, что на локальное повышенное окисление оболочек твэлов из сплава М5 оказывают влияние флюенс нейтронов и начальное обогащение топлива по ^{235}U . По данным компании EDF, флюенс нейтронов способствует изменению микроструктуры материала оболочки твэла на начальном этапе эксплуатации, что приводит к повышению коррозионной стойкости. На начальном этапе эксплуатации реакторов EPR оболочки твэлов подвергались относительно низкому облучению в активной зоне, что привело к недостаточной коррозионной стойкости. Кроме этого, выявлено, что максимальная толщина оксидной пленки наблюдается на твэлах, содержащих топливо с относительно повышенным начальным обогащением по ^{235}U [21].

Компания EDF учла опыт эксплуатации реакторов EPR при формировании первой топливной загрузки энергоблока №3 АЭС «Фламанвиль», пуск которого запланирован на 2024 год. Во-первых, для размещения на периферии активной зоны изготовлены новые ТВС усиленной конструкции с оболочками твэлов из циркониевого сплава с повышенным содержанием железа. Во-вторых, с целью минимизации локального повышенного окисления оболочек твэлов первая топливная загрузка энергоблока №3 АЭС «Фламанвиль» сформирована из ТВС с топливом относительно меньшего начального обогащения по ^{235}U , чем на энергоблоках EPR, введенных в эксплуатацию в Китае. Кроме этого, ТВС с большим количеством твэлов, изготовленных из сплава М5 с относительно низким содержанием железа, поставленные на указанный энергоблок до выявления проблем с ЯТ на АЭС «Тайшань», заменены в первой топливной загрузке на аналогичные ТВС с твэлами такого же обогащения с оболочками из сплава М5 с повышенным содержанием железа. Также в состав первой топливной загрузки энергоблока №3 АЭС «Фламанвиль» включены ранее поставленные ТВС, твэлы которых изготовлены из отливок сплава М5 с относительно повышенным содержанием железа, в том числе с максимальным начальным обогащением топлива по ^{235}U [21].

В заключении Института ядерной и радиационной безопасности Франции IRSN отмечается, что локальное повышенное окисление оболочек твэлов из сплава М5 в ходе первой топливной кампании энергоблока №3 АЭС «Фламанвиль» будет ограничено за счет сочетания оптимизации состава топливной загрузки с априори более благоприятными условиями эксплуатации РУ по сравнению с энергоблоками АЭС «Тайшань» [21]. Конкретные условия эксплуатации РУ данного энергоблока в заключении IRSN не указаны. При этом, по данным французского делового издания «L'Usine Nouvelle», из-за возможного повышенного окисления оболочек твэлов из сплава М5 энергоблок № 3 АЭС «Фламанвиль» не будет эксплуатироваться на номинальной мощности до 2027 или, возможно, 2028 года [22].

**Взаимодействие оболочек твэлов из циркониевых сплавов
с теплоносителем, возможные последствия повышенного
окисления оболочек твэлов**

Отвод тепла от твэлов реакторов с водой под давлением осуществляется теплоносителем первого контура. Под действием нейтронов и гамма-излучения происходит радиолиз водного теплоносителя с образованием водорода, кислорода и ряда короткоживущих радикалов. При работе РУ на мощности кислород может вступать в реакцию с горячей металлической поверхностью оболочки твэла, в результате на ней образуется тонкая оксидная пленка. Данный процесс учитывается при проектировании РУ. При этом толщина оксидной пленки не должна превышать определенного значения.

Локальное повышенное окисление оболочек твэлов реакторов с водой под давлением может иметь несколько последствий с точки зрения безопасности эксплуатации РУ, так как оно может повысить вероятность сквозного повреждения оболочек твэлов. В случае массовой разгерметизации твэлов может произойти значительная утечка продуктов деления в теплоноситель первого контура с достижением соответствующих эксплуатационных пределов и необходимостью проведения внепланового останова РУ.

Наличие толстой оксидной пленки может привести к ухудшению теплообмена между оболочкой твэла и теплоносителем первого контура и, соответственно, к повышению температуры топлива и оболочки.

Возможное отслаивание оксидной пленки может оказать влияние на обоснование безопасности РУ при аварии с извлечением стержней СУЗ. Это связано с тем, что, в случае отслаивания оксидной пленки, на поверхности оболочки твэла образуется относительно холодный участок (по сравнению с участками, где за счет наличия оксидной пленки повышается температура оболочки), поэтому на данном участке при работе РУ на мощности может происходить выпадение гидридов, которое приводит к охрупчиванию циркониевого сплава [17]. При этом на данный момент компания EDF показала, что коррозия оболочек твэлов из сплава М5 не сопровождается гидрированием, что могло бы ослабить оболочку в аварийных режимах работы [17, 23].

Отслаивание оксидной пленки с поверхности оболочек твэлов может привести к значительному поступлению посторонних частиц в теплоноситель первого контура. Однако считается, что данные частицы не будут представлять никакой опасности с учетом их размера и низкой механической прочности. По данным компании EDF, отслоившиеся фрагменты оксидной пленки очень хрупкие [17].

Локальное повышенное окисление оболочек твэлов реакторов с водой под давлением

Однотипные случаи локального повышенного окисления оболочек в верхней части твэлов реакторов с водой под давлением (ВВЭР, PWR и EPR) наблюдаются, по крайней мере, начиная с 2005 года. Данное явление зарегистрировано на энергоблоках, эксплуатируемых в РФ, Германии, Бразилии, Франции и Китае. Нельзя исключать, что данное явление наблюдается и на АЭС в других странах. Например, из-за запретов и ограничений, связанных с экспортным контролем, отсутствуют данные о коррозионном состоянии твэлов на АЭС в США [23].

Во всех известных на данный момент случаях локальное повышенное окисление оболочек твэлов реакторов с водой под давлением наблюдалось в пролете между двумя верхними ДР, на границе верхнего конца топливного столба и газосборника. По имеющейся информации, на зарубежных АЭС рассматриваемое явление наблюдалось только на оболочках твэлов из сплава М5, изготовленных компанией Framatome, при этом не на всех твэлах из данного сплава. Количество ТВС с твэлами с повышенной толщиной оксидной пленки в составе отдельной топливной загрузки может варьироваться от нескольких штук до нескольких десятков.

Максимальная зарегистрированная толщина оксидной пленки на участках локального повышенного окисления оболочек твэлов реакторов PWR составляет порядка 200 мкм, что эквивалентно примерно 30% толщины оболочки. На отдельных АЭС зарегистрированы случаи отслаивания оксидной пленки с поверхности твэлов. Фрагменты оксидной пленки присутствовали на антидебризных фильтрах, а также поступали из ТВС в теплоноситель при проведении транспортно-технологических операций (рис. 2а). По всей видимости, в последнем случае отслоение оксидной пленки происходило в результате значительного изменения температуры оболочек твэлов после останова РУ.

Точное понимание явления локального повышенного окисления оболочек твэлов реакторов с водой под давлением на данный момент отсутствует. К основным факторам, провоцирующим данное явление относят:

- подкипание теплоносителя первого контура в верхней части ТВС, способствующее формированию в теплоносителе первого контура окислительной среды;
- относительно низкое содержание железа в конструкционном материале оболочек твэлов;
- низкий флюенс нейтронов на начальном этапе эксплуатации ТВС;
- эксплуатацию РУ на повышенной мощности;
- работу энергоблоков АЭС в маневренном режиме.

Для ограничения локального повышенного окисления поверхности твэлов на зарубежных АЭС был реализован ряд компенсирующих мероприятий:

– ограничение максимальной мощности РУ с целью уменьшения подкипания теплоносителя первого контура в верхней части активной зоны, что является одной из основных причин повышенного окисления оболочек ТВЭлов;

– при работе в удлиненной части топливной кампании поддержание группы органов регулирования СУЗ в положении, рекомендуемом для конца штатной (не удлиненной) топливной кампании, с целью ограничения энерговыделения в верхней части активной зоны и, соответственно, подкипания теплоносителя первого контура [17];

– снижение количества маневренных режимов, как одного из возможных влияющих факторов;

– увеличение концентрации растворенного в теплоносителе водорода для подавления образования окислительных продуктов радиолиза;

– повышение содержания железа в конструкционном материале, используемом для изготовления оболочек ТВЭлов как примеси, которая положительно влияет на коррозионную стойкость циркониевых сплавов при повышенной температуре [24];

– визуальный осмотр ТВС, измерение толщины оксидной пленки и утонения оболочки на отдельных ТВЭлах в период очередного планового ремонта;

– оценка эффективности и, при необходимости, корректировка реализуемых мероприятий.

Так как в ряде случаев локальное повышенное окисление оболочек ТВЭлов произошло после начала эксплуатации РУ на повышенной мощности, в том числе в сочетании с работой РУ в маневренном режиме, при отсутствии изменения конструкционного материала, то логика отдельных компенсирующих мероприятий заключается в возвращении условий эксплуатации РУ к тем параметрам, когда опыт эксплуатации в части коррозионного состояния ТВЭлов в целом был положительным.

Выводы

Ограничение локального повышенного окисления оболочек ТВЭлов реакторов с водой под давлением является важным с точки зрения безопасности РУ. Коренные причины данного вида коррозии на данный момент неизвестны и ее последствия невозможно спрогнозировать путем проведения расчетов. Рассматриваемое явление может приводить к значительным финансовым издержкам и потерям за счет незапланированного удлинения плановых ремонтов энергоблоков АЭС, затратам на реализацию специальных мероприятий, в том числе связанных с необходимостью эксплуатации РУ на пониженной мощности. Поэтому вопрос обеспечения коррозионной стойкости конструкционных материалов оболочек ТВЭлов реакторов с водой под давлением при изменении условий эксплуатации ТВС в сторону ужесточения продолжает оставаться актуальным.

Список литературы

1. Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.К., Головнин И.С. и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов: в 2 кн. М.: Энергоатомиздат, 1995.
2. Петельгузов И.А. Работоспособность тепловыделяющих элементов энергетических атомных реакторов типа ВВЭР, PWR и BWR: Обзор. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 1999.
3. Волкова И.Н., Горячев А.В., Звир Е.А., Жителев В.А., Никитин О.Н., Строжук А.В. Результаты исследования структуры оксидной плёнки на участках повышенного окисления оболочек твэлов ТВС-2М, отработавшей на 4-м энергоблоке Балаковской АЭС в течение одной ТК. – В сб.: Одиннадцатая международная научно-техническая конференция МНТК-2018. Москва, Россия.
4. O. Audemirov. Experience of nuclear fuel exploitation at VVER-1000 NPPs. 12th International conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support. Bulgaria, Nesebar, 2017 https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/50/006/50006656.pdf (дата обращения 23.04.2024).
5. Научный годовой отчёт АО «ГНЦ НИИАР» (отчёт об основных исследовательских работах, выполненных в 2016 г.) / под общей ред. д-ра техн. наук, проф. В.В. Калыгина. — Димитровград: АО «ГНЦ НИИАР», 2017. – 230 с.
6. Иванов А.С., Калашикова П.А., Ковалишин А.А., Повещенко О.Ю., Таран М.Д. Радиолит теплоносителя при распаде раствора водорода вблизи температуры насыщения в реакторах ВВЭР. ВАНТ. Сер.: Физика ядерных реакторов, 2022, Вып. 2.
7. Иванов А.С., Ковалишин А.А., Лихоманова П.А., Таран М.Д. Локальное нарушение водно-химического режима как причина повышенного окисления оболочек твэлов ВВЭР-1000. ВАНТ. Сер.: Физика ядерных реакторов, 2021, Вып. 1.
8. В. Г. Крицкий, И.Г. Березина, Е.А. Моткова. Модель коррозии циркониевых сплавов в водном теплоносителе ВВЭР при нормальной эксплуатации. Технологии обеспечения жизненного цикла ядерных энергетических установок. Периодический рецензируемый научно-технический сборник №4 (10). ФЯО ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Сосновый Бор, 2017.
9. Сагалов С.С., Звир Е.А., Строжук А.В. Коррозионное состояние твэлов и твэгов ТВС-2М, отработавших от одной до трёх топливных кампаний при повышенной мощности энергоблока. Сборник трудов АО «ГНЦ НИИАР». Вып. №2, 2022. Димитровград, 2022.
10. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору. Правила ядерной безопасности реакторных установок атомных станций. НП-082-07// Ядерная и радиационная безопасность. – 2008. – №1. – С. 52-77.
11. Лавренюк П.И., Долгов А.Б. Разработка и усовершенствование ядерного топлива для активных зон энергетических установок. Девятая международная научно-техническая конференция «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики». Москва, 21-23 мая 2014 года.
12. Erhöhte Oxidschichtdicken im oberen Bereich von Brennstäben mit M5-Hüllrohren. RSK-Empfehlung (514. Sitzung der Reaktor-Sicherheitskommission (RSK) am 12.02. 2020). https://www.rskonline.de/sites/default/files/reports/epanlagersk514hp_0.pdf. (дата обращения 23.04.2024).

13. N. Lapa, A. Madeira, R. Nery. *Fuel Failure in Normal Operation of Angra 2 Brazilian Nuclear Power Plant. IAEA-TECDOC-2004 «Fuel Failure in Normal Operation of Water Reactors: Experience, Causes and Mitigation».* IAEA, Vienna, 2022.
14. *Fragen und Antworten zu überhöhten Oxidschichtdicken an Brennstäben im Kernkraftwerk Brokdorf.* 17.12.2020 https://www.schleswig-holstein.de/DE/fachinhalte/R/reaktorsicherheit/faq_KKW_Brokdorf_Oxidschichtdicken.html (дата обращения 23.04.2024).
15. *Kernkraftwerk Brokdorf: Erhöhte Leistung und intensiverer Lastwechsel haben Oxidation von Brennstäben verstärkt.* 17.07.2017. https://www.schleswig-holstein.de/DE/landesregierung/ministerien-behoerden/V/Presse/PI/2017_neu/0717/MELUR_170717_Korrosion_Brokdorf.html (дата обращения 23.04.2024).
16. *Constat d'un phénomène de corrosion atypique sur les gaines de crayons de combustible de trois réacteurs.* EDF. Note d'information, 13 juillet 2021 https://www.edf.fr/sites/groupe/files/ess_gen_niv0_k_juillet2021_0.pdf (дата обращения 23.04.2024).
17. *Réacteurs électronucléaires EDF - Exploitation des réacteurs du palier N4 concernés par le phénomène de corrosion accélérée des gaines de combustible en alliage M5.* AVIS IRSN № 2021-00151. Fontenay-aux-Roses, le 6 août 2021
18. *Corrosion atypique des gaines d'assemblages combustible.* ASN/DCN/BCE, 9 novembre 2021 https://www.moselle.fr/jcms/pl_28038/fr/5-2-asn-corrosion-ak-m5 (дата обращения 23.04.2024)
19. *Réacteurs électronucléaires EDF – Tous réacteurs – Corrosion du gainage en alliage M5 des assemblages de combustible – Modifications des mesures compensatoires.* AVIS IRSN № 2022-00105. Fontenay-aux-Roses, le 13 mai 2022.
20. *ASN Report on the state of nuclear safety and radiation protection in France in 2022, p.290* https://www.french-nuclear-safety.fr/annual_report/2022gb/ (дата обращения 23.04.2024)
21. *Réacteurs électronucléaires EDF – EPR – Corrosion du gainage en alliage M5 des assemblages de combustible.* AVIS IRSN № 2023-00151. Fontenay-aux-Roses, le 13 octobre 2023.
22. *Derniers tests D'EDF pour démarrer Flamanville 3 en 2024.* L'Usine Nouvelle 3724 - Novembre 2023 <https://www.usinenouvelle.com/article/derniers-tests-d-edf-pour-demarrer-flamanville-3-en-2024.N2189293> (дата обращения 03.01.2024).
23. *The Inspector General's report on Nuclear Safety and Radiation Protection.* EDF, 2022, pp.18, 43 <https://igsnr.com/wp-content/uploads/2023/02/IGSNR-Report-2022.pdf> (дата обращения 23.04.2024).
24. Duan Z. et al., *Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors, Nuclear Engineering and Design* 316 (2017) 131-150.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ХОЛОДНОЙ ПРОКАТКЕ. Н.А. Матюшкин, К.В. Ожмегов, А.С. Заводчиков (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 6-14.

В статье приведены задачи, которые решались при создании методики определения трибологических характеристик смазочных материалов с использованием ротационного реометра TA Instruments Discovery DHR-2. Выбрана система контактных поверхностей, используемая для исследования смазок. Определены параметры экспериментов по исследованию свойств смазочных материалов в условиях холодной прокатки. Методика определения характеристик смазочных материалов апробирована на трех смазках, используемых на производстве АО ЧМЗ: смазке №1 – Co Chem, смазке №2, содержащей касторовое масло, тальк, стекло и смазке №3 – Zariten. Показано, что на прокатках, предшествующих финишной операции, целесообразно применение смазок №2 и №3. На финишной операции прокатки целесообразно применение смазок №1 и №3 (рис. – 9, табл. – 3, список литературы – 1 назв.).

Ключевые слова: трибология, реометр, коэффициент трения, холодная прокатка, смазочные материалы.

METHODOLOGY FOR DETERMINING TRIBOLOGICAL CHARACTERISTICS OF LUBRICANTS USED IN COLD PILGER ROLLING. N.A. Matyushkin, K.V. Ozhmegov, A.S. Zavodchikov (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 6-14.

The article presents the tasks that were being solved during the creation of a methodology for determining the tribological characteristics of lubricants using a rotary rheometer TA Instruments Discovery DHR-2. The contact surfaces systems used in the lubricant studies were selected. The parameters of experiments on the study of the properties of lubricants in cold pilger rolling conditions were determined. The measurement procedure for the determination of lubricant's characteristics was tested on three lubricants used at JSC CHMZ: number one (Co Chem), number two lubricant containing castor oil, talc and glass and number three (Zariten). It was shown that the usage of number two and number three lubricants during the rolling operations preceding the finishing operation is advisable. During the final rolling operation, it is advisable to use number one and number three lubricants (fig. – 9, tables – 3, references – 1).

Keywords: tribology, rheometer, coefficient of friction, cold pilger rolling, lubricants.

РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА. К.В. Ожмегов, Н.В. Сычева, Я.Е. Енина, А.С. Заводчиков, М.А. Илюхина, А.А. Кабанов (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 15-27.

В работе представлены результаты исследования адгезионной прочности хромового покрытия на оболочке из сплава Zr-1%Nb в зависимости от режима испытания, геометрии индентора и его состояния, положения образца и способа его крепления. Был разработан алгоритм проведения измерений при испытаниях по определению адгезионной прочности покрытия исследуемых образцов, в т.ч. определен режим испытаний (диапазон нагрузки, скорость приложения нагрузки, длина царапины) и рассмотрены критерии определения критических нагрузок, описаны влияющие факторы условий испытаний. В соответствии с установленным алгоритмом проведения испытаний были оценены метрологические характеристики методики измерений (рис. – 8, табл. – 0, список литературы – 14 назв.).

Ключевые слова: Методика измерений, адгезионная прочность, хромовое покрытие, оболочка, сплав Zr-1%Nb, аттестация, метрологические характеристики.

DEVELOPMENT AND CERTIFICATION OF MEASUREMENT PROCEDURE FOR ADHESION STRENGTH OF CHROMIUM COATING ON A ZIRCONIUM ALLOY SUBSTRATE. K.V. Ozhmegov, N.V. Sycheva, Y.E. Enina, A.S. Zavodchikov, M.A. Ilyukhina, A.A. Kabanov (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 15-27.

The paper presents the results of studying the adhesion strength of a chromium coating on a Zr-1%Nb alloy cladding depending on a test mode, indenter geometry and conditions, test specimen mounting. An algorithm for adhesion strength testing of given specimens has been developed, which includes an optimal test mode (load range, loading rate, scratch length), criteria for determination of critical scratch load values, description of influential test conditions factors. Metrological characteristics of the measurement procedure were evaluated in accordance with the created test algorithm (fig. – 8, tables – 0, references – 14).

Keywords: Measurement procedure, adhesion strength, chromium coating, fuel cladding, Zr-1%Nb alloy, certification, metrological characteristics.

МЕХАНИЗМЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ СПЛАВА V-Cr-W-ZrC В УСЛОВИЯХ ФАЗОВОЙ НЕСТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ. А.Н. Тюменцев, И.А. Дитенберг, И.В. Смирнов, Ю.П. Пинжин, К.В. Гриняев (Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск); В.М. Чернов, М.М. Потапенко, К.А. Мороз, Н.А. Дегтярев (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 28-47.

Изучены закономерности и механизмы однородной деформации ОЦК→ГПУ→ОЦК – превращений в сплаве V-Cr-W-ZrC в зависимости от его структурного состояния и условий силового воздействия. Важной особенностью этих механизмов является их активизация на наномасштабном структурном уровне с формированием нано-объемов размерами несколько нанометров – новых носителей этой моды деформации. В основе активизации ОЦК→ГПУ→ОЦК превращений как механизмов пластической деформации лежит явление фазовой неустойчивости ОЦК решетки в полях напряжений. Установлены взаимосвязи этих механизмов с особенностями физико-механических свойств ванадиевых сплавов, таких как сверхвысокая технологическая пластичность, температура хладноломкости, характеристики ударной вязкости и эффективность дисперсного упрочнения наноразмерными частицами неметаллических фаз (рис. – 8, табл. – 3, список литературы – 20 назв.).

Ключевые слова: пластическая деформация, электронная микроскопия, дефекты кристалла, мартенситные превращения, наноструктурные состояния, ударная вязкость, механизмы деформации, дисперсное упрочнение, ванадиевые сплавы..

MECHANISMS OF PLASTIC DEFORMATION AND FRACTURE OF V-Cr-W-ZrC ALLOY UNDER CONDITIONS OF PHASE INSTABILITY OF THE CRYSTAL LATTICE. A.N. Tyumentsev, I.A. Ditenberg, I.V. Smirnov, Yu.P. Pinzhin, K.V. Grinyaev (Institute of Strength Physics and Materials Science, Tomsk); V.M. Chernov, M.M. Potapenko, K.A. Moroz, N.A. Degtyarev (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 28-47.

The patterns and mechanisms of homogeneous deformation of bcc→hcp→bcc transformations in the V-Cr-W-ZrC alloy have been studied depending on its structural state and conditions of force action. An important feature of these mechanisms is their activation at the nanoscale structural level with the formation of nano-volumes several nanometers in size - new carriers of this deformation mode. The activation of bcc→hcp→bcc transformations as mechanisms of plastic deformation is based on the phenomenon of phase instability of the bcc lattice in fields of stresses. The relationships between these mechanisms and the peculiarities of the physical and mechanical properties of vanadium alloys, such as ultra-high technological plasticity, cold brittleness temperature, impact strength characteristics and the efficiency of dispersion strengthening by nano-sized particles of non-metallic phases, have been established (fig. – 8, tables – 3, references – 20).

Keywords: plastic deformation, electron microscopy, crystal defects, martensitic transformations, nanostructural states, impact strength, deformation mechanisms, dispersion strengthening, vanadium alloys.

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ КОРРОЗИИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ ЦИРКОНИЕВЫХ ОБОЛОЧЕК С ЗАЩИТНЫМ ХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ. И.А. Шелепов, А.Г. Мальгин, В.А. Маркелов, Е.Г. Буланцова, Н.С. Сабуров, С.И. Лукашов, И.С. Ерёмин (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 48-62.

Приведены результаты изучения влияния толщины, структуры и дефектности защитных хромовых покрытий, нанесенных с наружной поверхности оболочечных труб и на пластины из циркониевых сплавов, для повышения их сопротивления автоклавной коррозии и высоко-температурному окислению в перегретом водяном паре применительно к разработкам отечественного толерантного топлива для энергетических реакторов на тепловых нейтронах (рис. – 14, табл. – 0, список литературы – 19 назв.).

Ключевые слова: термокинетическая диаграмма, структура металла шва, феррит, бейнит
Ключевые слова: устойчивое к авариям топливо, цирконий, оболочечная труба, хромовое покрытие, испытания, коррозия, высокотемпературное окисление, наводороживание, дефекты.

FACTORS DEFINING RESISTANCE TO CORROSION AND HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF ZIRCONIUM CLADDINGS WITH PROTECTIVE CHROMIUM COATING. I.A. Shelepov, A.G. Malgin, V.A. Markelov, E.G. Bulantsova, N.S. Saburov, S.I. Lukashov, I.S. Eremin (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 48-62.

The investigation results of the effect of thickness, structure and defects of chrome coatings deposition on zirconium alloy cladding and plate for increasing their resistance to autoclave corrosion and high-temperature steam oxidation are presented (fig. – 14, tables – 0, references – 19).

Keywords: accident tolerance fuel, zirconium, cladding, chromium coating, corrosion, high-temperature oxidation, hydrogenation, defects.

ОПТИМИЗАЦИЯ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ПРИМЕРЕ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА. В.В. Гузеев (Национальный исследовательский ядерный университет. МИФИ. Северский технологический институт, СТИ НИЯУ МИФИ, Северск) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 64-73.

Приведены результаты анализа теоретических моделей спекания керамических материалов. Рассмотрены представления о структуре и энергетике атомов и молекул в керамических соединениях урана. Предложена теоретическая модель, на основе которой предложены уравнения, описывающие спекание керамических соединений урана. Уравнения содержат управляющие параметры процессом спекания керамического ядерного топлива.

Работа выполнена для формирования более полного представления о спекании материалов с необычными свойствами исходных веществ. Мононитрид урана – соединение с высокой теплопроводностью. Диоксид урана – нестехиометрическое соединение нестабильного состава. Оба соединения пирофорны, способные самопроизвольно возгораться на воздухе. Уточнённые теоретические расчеты и практические результаты позволят оптимизировать практические и расчетные результаты и уменьшить количество брака (рис. – 1, табл. – 0, список литературы – 8 назв.).

Ключевые слова: потенциальная энергия, нитрид урана, диоксид урана, координационное число.

OPTIMIZATION OF CERAMIC SINTERING USING URANIUM COMPOUNDS AS AN EXAMPLE. V.V. Guzeev (National Research Nuclear University. MEPHI. Seversky Technological Institute, STI NRU MEPHI, Seversk) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 64-73.

The results of the analysis of the theoretical models of ceramic materials sintering are presented. The concepts of the structure and energy of atoms and molecules in uranium ceramic compounds are considered. A theoretical model is proposed based on which equations describing the sintering of ceramic compounds of uranium are proposed. The equations contain the control parameters of the sintering process of ceramic nuclear fuel.

The work was carried out to form a more complete picture of the sintering of materials with unusual properties of the starting materials. Uranium mononitride is a compound with high thermal conductivity. Uranium dioxide is a non-stoichiometric compound of unstable composition. Both compounds are pyrophoric, capable of spontaneously igniting in air. Refined theoretical calculations and practical results will optimize practical and calculated results and reduce the number of defects (fig. – 1, tables – 0, references – 8).

Keywords: potential energy, uranium nitride, uranium dioxide, coordination number.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕДИ И ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА МЕДИ С РАСПЛАВОМ ХЛОРАЛЮМИНАТА КАЛИЯ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ЦИРКОНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ ДАННЫХ. А.И. Кастерин, И.О. Чернявский, А.С. Заводчиков (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 74-80.

Проведены термодинамические расчеты реакций между медью и оксидом меди и компонентами расплава, с которыми теоретически взаимодействие возможно с точки зрения химии. Экспериментально подтверждены полученные расчеты термодинамики. Показано, что оксидная пленка на поверхности меди не защищает её от воздействия расплава хлоралюмината калия с растворенным в нем тетрахлоридом циркония. Активного взаимодействия меди с расплавом хлоралюмината калия не происходит, что потенциально позволит использовать её для изготовления индукторов (рис. – 3, табл. – 3, список литературы – 6 назв.).

Ключевые слова: термодинамический расчёт, тетрахлорид циркония, хлоралюминат калия, медь, оксид меди.

THERMODYNAMIC CALCULATIONS OF THE INTERACTION OF COPPER AND AN OXIDE FILM ON COPPER WITH A MELT OF POTASSIUM CHLORALUMINATE WITH ZIRCONIUM TETRACHLORIDE AND EXPERIMENTAL CONFIRMATION OF THE DESIGN DATA. A.I. Kasterin, I.O. Chernyavsky, A.S. Zavodchikov (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 74-80.

Thermodynamic calculations of reactions between copper, copper oxide and melt components, with which interaction is theoretically possible from the point of view of chemistry, have been carried out. Obtained calculations of thermodynamics have been experimentally confirmed. It is shown that the oxide film on the copper surface does not protect it from the effects of a melt of potassium chloraluminumate with zirconium tetrachloride dissolved in it. There is no active interaction of copper with the melt of potassium chloraluminumate, which potentially allows it to be used for the manufacture of inductors (fig. – 3, tables – 3, references – 6).

Keywords: thermodynamic calculation, zirconium tetrachloride, potassium chloraluminumate, copper, copper oxide.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИНДУКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ НАГРЕВА РАСПЛАВА ХЛОРАЛЮМИНАТА КАЛИЯ С ТЕТРАХЛОРИДОМ ЦИРКОНИЯ. Т.С. Руднева, И.О. Чернявский, А.С. Заводчиков (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 81-87.

Проведены оценка готовности текущего состояния индукционного нагрева для расплавов хлоралюмината калия с тетрахлоридом циркония и сравнение нагрева материалов с помощью электродов с переменным током и индукцией, рассчитана зависимость глубины проникновения магнитного поля от частоты для различных материалов (рис. – 2, табл. – 2, список литературы – 12 назв.).

Ключевые слова: расплав хлоралюмината калия, тетрахлориды циркония и гафния, уровень готовности, индукционный нагрев, глубина проникновения магнитного поля, магнитные свойства конструкционных материалов.

THE POSSIBILITIES OF USING INDUCTION TECHNOLOGY FOR HEATING THE MELT OF POTASSIUM CHLORALUMINATE WITH ZIRCONIUM TETRACHLORIDE. T.S. Rudneva, I.O. Chernyavsky, A.S. Zavodchikov (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 81-87.

An assessment of the readiness of the current state of induction heating for melts of potassium chloraluminum with zirconium tetrachloride was carried out, a comparison of heating materials using alternating current and induction electrodes was carried out, the dependence of the depth of penetration of the magnetic field on the frequency for different materials (fig. – 2, tables – 2, references – 12).

Keywords: potassium chloraluminum melt, zirconium and hafnium tetrachlorides, readiness level, induction heating, magnetic field penetration depth, magnetic properties of structural materials.

ВЕРИФИКАЦИЯ КОДОВ СТАРТ-4А И СТАРТАП ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЙ ТВЭЛОВ С МОХ-ТОПЛИВОМ В РЕАКТОРАХ МИР И HALDEN. П.Г. Демьянов, Е.А. Кулешов, А.А. Ханков, Е.А. Дергунова (АО «ВНИИНМ», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 89-98.

В настоящее время в АО «ВНИИНМ» разрабатывается МОХ-топливо для реакторов на тепловых нейтронах, в связи с чем требуется подготовка расчетных кодов к лицензированию топлива в надзорных органах. В работе представлены результаты моделирования экспериментов с МОХ-топливом, проведенных в исследовательских реакторах МИР и Halden.

Представлены результаты верификации термомеханических кодов СТАРТ-4А и СТАРТАП по облучению экспериментальных твэлов и послереакторным исследованиям. Расчетные данные демонстрируют удовлетворительное совпадение с экспериментальными. По результатам верификации расширена область применимости кода СТАРТ-4А для твэлов с МОХ-топливом.

Начаты испытания экспериментальной ТВС с МОХ-топливом для ВВЭР современной конструкции, завершен первый этап облучения до выгорания ~10 МВтсут/т.а. После получения данных ПРИ будет проведена верификация кода СТАРТ-4А и, при необходимости, корректировка моделей и библиотеки свойств (рис. – 6, табл. – 2, список литературы – 10 назв.).

Ключевые слова: верификация, МКЭ, СТАРТАП, СТАРТ-4А, МОХ, МИР, НВВР, ВВЭР, РВР, моделирование.

VERIFICATION OF START-4A AND STARTUP CODES BASED ON MOX-FUEL TESTS IN THE MIR AND HALDEN RESEARCH REACTORS. P.G. Demyanov, E.A. Kuleshov, A.A. Khankov, E.A. Dergunova (JSC A.A. Bochvar High-Technology Research Institute of Inorganic Materials, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 89-98.

MOX-fuel for Light Water Reactors is now being developed in frames of work of JSC «VNIINM». Insofar, fuel performance codes have to be prepared for licensing of the fuel in nuclear supervisory authorities. This paper presents modelling of the MOX-fuel tests in the research reactors MIR and Halden.

START-4A and STARTUP codes verification based on the results of irradiation and post-irradiation examinations of fuel rods with MOX-fuel are being presented. The calculated data demonstrate satisfactory agreement with experimental data. Based on the verification results, the scope of applicability of the START-4A code for fuel rods with MOX-fuel has been expanded.

Irradiation of experimental fuel assembly with MOX-fuel of a modern VVER design has been started. At the end of the first stage of irradiation rods had reached the burnup value of ~10 MWday/h.a.. After receiving PIE data START-4A code will be verified, and the models and property library will be adjusted if it necessary (fig. – 6, tables – 2, references – 10).

Keywords: verification, FEM, STARTAP, START-4A, MOX, MIR, НВВР, VVER, РВР, modelling.

ЛОКАЛЬНОЕ ПОВЫШЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ РЕАКТОРОВ С ВОДОЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (ОБЗОР). А.С. Семёновых (АО «ВНИИАЭС», Москва) – ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ И ТЕХНИКИ. СЕР.: МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2024. ВЫП. 4(125). С. 99-115.

В настоящем обзоре проведено обобщение имеющейся на данный момент информации об обстоятельствах и возможных причинах локального повышенного окисления оболочек твэлов реакторов с водой под давлением, а также компенсирующих мероприятий, реализованных для минимизации указанного явления (рис. – 5, табл. – 0, список литературы – 24 назв.).

Ключевые слова: ВВЭР, PWR, EPR, циркониевый сплав, оболочка твэла, коррозия, окисление.

LOCAL INCREASED OXIDATION OF PRESSURIZED WATER REACTORS FUEL ROD CLADDINGS (SURVEY). A.S. Semenykh (JSC «VNIIAES, Moscow) – PAST «MATERIALS TECHNOLOGY AND NEW MATERIALS» SERIES. 2024. ED. 4(125). P. 99-115.

The review summarizes the currently available information on the circumstances and possible causes of local increased oxidation of pressurized water reactors fuel rod claddings, as well as corrective actions implemented to mitigate this phenomenon (fig. – 5, tables – 0, references – 24).

Keywords: VVER, PWR, EPR, zirconium alloy, fuel rod cladding, corrosion, oxidation.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСИ

В Издательство представляется рукопись на электронном носителе (дискета, CD, flash) или по электронной почте. Рукописные вставки не допускаются.

При использовании текстового редактора Word следует придерживаться следующих правил.

1. **Текст** должен быть расположен на листе формата А4 по ширине страницы с учетом полей (левое, правое, нижнее – 2,5 см, верхнее – 2,5 см), набран шрифтом Times New Roman (Сур), кегель – 12, межстрочный интервал 1,2. Абзацные отступы должны быть одинаковыми по всему тексту – 1 см (не допускается создание абзацной строки с помощью пробелов или клавиши «Табуляция»). Кавычки (« »), скобки ([], ()), маркеры и другие знаки должны быть сохранены аналогичными на протяжении всего предоставляемого материала.

2. **Заголовки и подзаголовки** оформляются в едином стиле по всей работе и отделяются от основного текста 1 интервалом и располагаются по центру строки. Заголовки (наименования разделов) записывают прописными буквами, подзаголовки (наименования подразделов) – строчными. Переносы слов в заголовках не допускаются. Точку в конце заголовка не ставят. Название статьи приводится на русском и английском языках.

3. **Фамилии авторов и место работы** указываются на русском и английском языках после названия статьи. Также необходимо указать e-mail для связи с авторами.

4. **Аннотации** набирают на 1 кегель меньше, курсивом с отступом 3 см, после заголовка. Аннотация приводится на русском и английских языках.

5. **Ключевые слова** указываются после аннотации на русском и английском языках набранные шрифтом Times New Roman (Сур), кегель – 11.

6. **Формулы**, даже состоящие из единственного символа, набираются только с использованием редактора формул Equation Editor или MathType. Категорически не допускается замена латинских и греческих букв сходными по начертанию русскими, а также знака суммы заглавной буквой сигма. Если необходимо использовать в формулах русские буквы, то их следует набирать в текстовом стиле.

7. **Нумерация страниц** обязательна. Посередине страницы, кегель 11 пт.

8. **Список литературы** любого источника осуществляется на языке его издания, помещается в конце рукописи в порядке упоминания в тексте. В списке приводятся только источники, на которые автор ссылается в тексте. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Внутри текста ссылки на список приводятся в квадратных скобках. Список литературы оформляются в соответствии с ГОСТ, кегель 11, курсив.

9. **Переносы** и принудительные (ручные) не ставить.

10. **Рисунки, графики, схемы** должны выполняться в графических редакторах, поддерживающих векторную графику. Желательно предоставлять все рисунки в виде отдельных файлов в исходном графическом формате. Графические иллюстрации должны так же быть выполнены и в виде отдельных файлов в исходном графическом формате. Оригиналы отсканированных изображений должны предоставляться высокого качества (не менее 300 dpi). Все рисунки должны быть пронумерованы и иметь подрисовочные подписи (11 кегель, курсив, посередине листа, точка в конце не ставится).

11. **Таблицы** следует делать в режиме таблиц (добавить таблицу), а не рисовать от руки, не разрывать, если таблица большая, ее необходимо поместить на отдельной странице. Кегель 11. Слово «Таблица» расположить в правом верхнем углу, а название таблиц по центру (не жирный и не курсив, 12 кегель). Каждая таблица располагается после ссылки на нее (Напр.: табл. 1) и должна иметь нумерационный и тематический заголовок. Ширина таблицы не должна быть больше полосы набора текста. Ссылка на рисунки и таблицы в тексте обязательны. Если в статье один рисунок или одна таблица, они не нумеруются. **Иллюстрации и таблицы** не должны разрывать предложение, их нужно располагать после абзаца.

Порядок представления и опубликования рукописей в научно-техническом журнале «Вопросы атомной науки и техники. Серия Материаловедение и новые материалы» (ВАНТ)

1. Публикация научно-технических статей в журнале ВАНТ бесплатна. Информационный обмен и общение между авторами и редакцией происходит посредством электронной почты – MikVaPozdeev@bochvar.ru.
2. Тексты статей оформляются в соответствии с «ТРЕБОВАНИЯМИ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСИ». Рукописи, разрешения на открытое опубликование и сопроводительные письма направляются на адрес электронной почты MikVaPozdeev@bochvar.ru.
3. Статьи, не соответствующие требованиям к оформлению, направляются авторам на доработку. Тексты, соответствующие требованиям, отправляются на рецензирование в соответствии с «Порядком рецензирования рукописей, представляемых для публикации в журнале вант серия «материаловедение и новые материалы».
4. В случае отрицательного заключения рецензента, авторам по электронной почте направляется мотивированный отказ. В случае положительного заключения рецензента, автору по электронной почте направляется подтверждение о приеме рукописи к публикации.
5. После принятия рукописи к публикации, авторы должны оформить, подписать и прислать в редакцию в бумажном варианте «ЛИЦЕНЗИОННЫЙ ДОГОВОР С АВТОРАМИ СТАТЕЙ, РАЗМЕЩАЕМЫХ В ЖУРНАЛЕ ВАНТ».
6. После получения редакцией договора статья направляется в верстку.
7. После опубликования статьи каждому автору бесплатно направляется экземпляр журнала.

Об Издательстве

Выпуски научно-технического журнала «Вопросы атомной науки и техники» (ВАНТ). Серия «Материаловедение и новые материалы», посвященные проблемам атомного материаловедения, издаются в АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара».

Журнал ВАНТ издается с 1972 года. Серия «Материаловедение и новые материалы» издается с 1989 г. по настоящее время тиражом не менее 250 экземпляров.

В журнале ВАНТ Серия «Материаловедение и новые материалы» представлены результаты исследований по физическому материаловедению, радиационной повреждаемости, активации и трансмутации материалов, физике радиационных явлений, механизмам формирования исходной и радиационной микроструктуры, теории, моделированию и экспериментальным исследованиям дефектов, структуры и свойств материалов. Выпуски журнала, помимо статей сотрудников института и ведущих специалистов отрасли, включают материалы на основе докладов, которые были представлены на конференциях «Материалы ядерной техники» (МАЯТ) в разные годы.

Кроме того, в журнале ВАНТ раскрываются актуальные проблемы, связанные с изменением приоритетов в оборонных задачах, разработкой новых технологий, включающих структурирование материалов наночастицами, вопросы разработки новых сплавов, особых видов термообработки и т.п.

На журнал ВАНТ. Серия «Материаловедение и новые материалы» можно подписаться в информгентстве «Пресса России», подписной индекс 41288 и в агентстве «Урал-Пресс», подписной индекс ВН005557. Пресса России: www.pressa-rf.ru. Пресса по подписке: www.akc.ru.

Адрес издательства: 123098, г. Москва, а/я 369, ул. Рогова, д. 5а.

Контактное лицо: Ученый секретарь АО «ВНИИНМ» – Поздеев Михаил Васильевич, тел. +7 (499) 190-89-99 доб. 82-59, адрес электронной почты MikVaPozdeev@bochvar.ru.

Сдано в набор 05.10.2024 г. Подписано в печать 26.10.2024 г.
Печ. л. 15,6. Уч.-изд. л. 15,8. Формат 60×90/8

Отдел полиграфии ВНИИНМ. Тел. 8(495) 190-89-99 доб. 84-79.
Тираж 200 экз. Заказ №576.
Цена договорная.

Отпечатано в АО «ВНИИНМ». 123098, Москва, а/я 369.