

УДК 621.039.5:546.53

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БАРЬЕРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ МИКРОТВЭЛОВ ВТГР

Курбаков С.Д. (НИИ НПО «Луч», г. Подольск, Московская область)

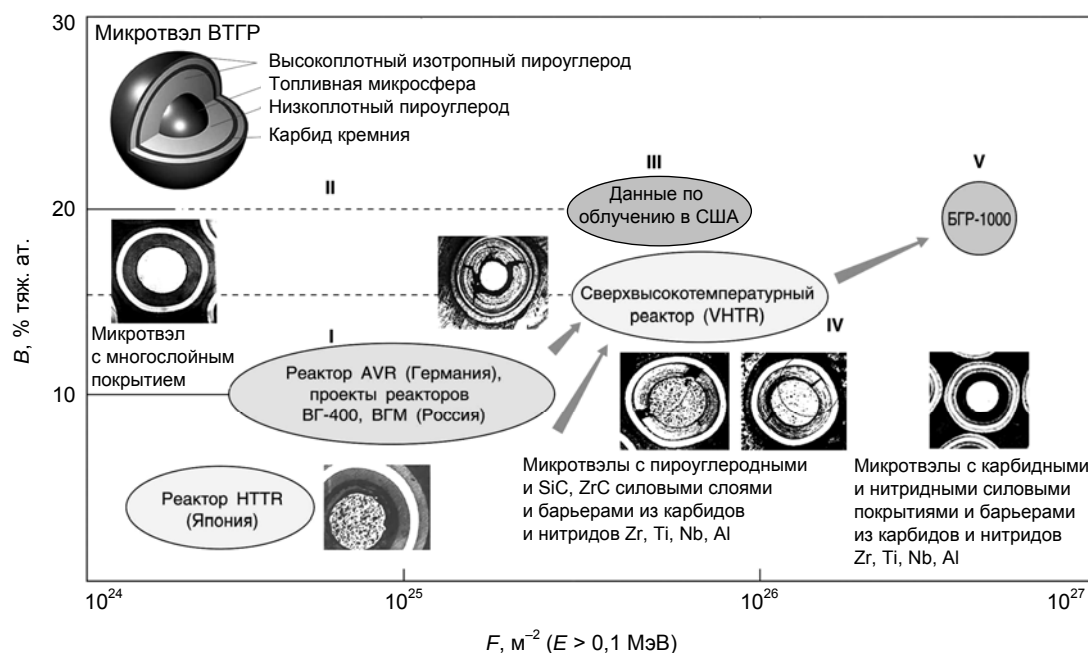
В своем эволюционном развитии конструкция микровтэлов высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов прошла путь от частицы с однослойным защитным покрытием из пироуглерода с ламинарной структурой через двухслойное покрытие из пироуглерода различной плотности до топливной микросферы с покрытием, в котором три последних слоя выполнены соответственно из внутреннего высокоплотного изотропного пироуглерода, карбида кремния и наружного высокоплотного изотропного пироуглерода [1] (рис. 1).

Спецификации на микросферическое топливо ВТГР учитывают следующие основные характеристики: толщина, плотность, анизотропия покрытий из пироуглерода, загрязнение покры-

тий делящимися материалами, дефектность слоя из карбида кремния и др. [2—6].

Реализованные на экспериментальной стадии эксплуатационные параметры (температура облучения, глубина выгорания топлива, флюенс быстрых нейтронов и др.) удовлетворяли техническим требованиям к микросферическому диоксидурановому топливу на основе многослойных покрытий (см. рис. 1, позиция I), в отдельных случаях их превосходили (см. рис. 1, позиции II, III).

В связи с новыми задачами при создании ядерно-энергетических систем четвертого поколения требования к эксплуатационным параметрам (выгорание ядерного топлива, температура облучения, флюенс быстрых нейтронов, энерго-



Р и с. 1. Материаловедческие разработки по усовершенствованию микросферического топлива будущих поколений высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов: I — облучение микровтэлов на стадии обоснования проектов AVR, ВГ-400, ВГМ и HTTR; II — облучение микровтэлов на стадии исследований; III — облучение микровтэлов для обоснования будущих проектов VHTR; IV, V — требования к микровтэлам сверхвысокотемпературных и быстрых газоохлаждаемых реакторов соответственно

выделение из топливной микросферы и др.) существенно повышаются. Наибольшая проблема, по-видимому, будет связана с реализацией глубокого выгорания топлива при высокой температуре облучения — до 20% тяж. ат. и более 1100 °С в стационарных условиях эксплуатации сверхвысокотемпературного газоохлаждаемого реактора (VHTR, Япония).

Одним из вариантов повышения эксплуатационных возможностей многослойных покрытий рассматривается замена в его составе силового слоя из карбида кремния слоем из карбида циркония. Однако для такой замены потребуются решить множество технологических проблем, разработать методы контроля свойств карбидоциркониевых покрытий и отбраковки микротрещин на их основе, определиться с возможностями карбида циркония удерживать твердые продукты деления при повышенной температуре облучения с учетом высокого флюенса нейтронов для VHTR и GFR (см. рис. 1, позиции IV, V).

Лабораторные исследования в США микросферического топлива (микротрещин), произведенного в ФРГ в 1980-е годы, указывают на его особенности, о которых ранее не сообщалось. Так, установлено сильное сцепление (сильная связь) внутреннего слоя из пироуглерода со слоем из карбида кремния, каждый из слоев покрытия имеет высокую степень однородности микроструктуры, а карбид кремния является мелкозернистым со средним диаметром зерна менее 3 мкм и др. Основным вывод этих исследований состоит в том, что возможности многослойного покрытия микротрещин со слоем из карбида кремния до конца еще не использованы.

Целью настоящих исследований является разработка применительно к существующей конструкции микротрещин с многослойным покрытием дополнительных многофункциональных барьеров, позволяющих повысить радиационно-химическую стабильность защитных покрытий из пироуглерода и карбида кремния.

Для квалификации микросферического топлива (оценка возможностей микротрещин удерживать продукты деления в пределах частицы) на настоящем этапе исследований разработано большое число математических моделей и расчетных кодов [6]. Современные модели поведения микросферического топлива под облучением являются достаточно субъективными, и связано это прежде всего с существующими на

настоящем этапе исследований трудностями определения достоверных характеристик и свойств материалов покрытий непосредственно в составе микротрещин. Тем не менее с их помощью удастся прогнозировать термомеханическое поведение пироуглерода и карбида кремния, давление газообразных продуктов деления внутри микротрещин, давление углекислого газа, что является важным параметром для микротрещин на основе диоксида урана топлива, миграцию топливной микросферы, химическую коррозию карбида кремния за счет оценки парциального давления внутри частицы CO, Pd, Ag, Cs и редкоземельных элементов.

В большинстве исследований радиационно-термической стабильности карбид кремния рассматривают в основном как конструкционный материал (монолитный). При этом, как правило, не учитывают влияние на его структуру и свойства агрессивных сред, например, CO, Cs, I, Pd, Eu и др., поскольку облучение нейтронами в исследовательских реакторах или высокоэнергетическими ионами в ускорителях проводится либо в нейтральной среде, либо в вакууме.

Основная функция слоя из карбида кремния в составе микротрещин — создание силовой оболочки для удержания газов внутри частицы и диффузионного барьера по отношению прежде всего к твердым продуктам деления. Для этого за счет пиролиза хлорпроизводных силана в кипящем слое на частицы из диоксида урана с пироуглеродными слоями осаждают поликристаллический карбид кремния кубической модификации со структурой 3C.

О сохранении прочности монолитного кубического карбида кремния после нейтронного облучения до флюенса $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$ при 740 °С сообщалось в исследованиях [7—9]. Кроме того, согласно данным [10—13] отмечается упрочнение и/или повышение вязкости карбида кремния под воздействием нейтронного облучения до достижения флюенса нейтронов $10^{19}—8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ($E > 0,1 \text{ МэВ}$) при 800—1050 °С. Не до конца еще понят механизм распухания при низкой температуре облучения (ниже 1000 °С). Установлено [8, 9], что изотропное объемное расширение карбида кремния первоначально увеличивается с ростом флюенса и в конечном счете достигает насыщения при достижении значений, зависящих от температуры. Для температурного

интервала 50—150 °С объемное распухание может составить 3—10% (аморфизация), 150—1000 °С — 0,2—2% (распухание за счет образования точечных дефектов), 1000—1600 °С — 0,2—4% (распухание за счет образования пор).

Подобный механизм формоизменений карбида кремния подтверждается микроструктурными исследованиями с привлечением просвечивающей электронной микроскопии образцов после облучения нейтронами до флюенса (4,5—7,7)10²¹ см⁻² ($E > 0,1$ МэВ) при 300—800 °С, ионами кремния ($E_{\text{Si}^{2+}} \sim 5,1$ МэВ) до 200 смещ./ат. [13, 14]. Показано, что точечные дефекты и небольшие петли дислокаций доминируют при относительно низкой температуре (≤ 800 °С), тогда как при более высокой температуре (1400 °С) они вырастают в петли Франка и, наконец, развиваются в сети дислокаций. Выявлена большая концентрация пор на границах зерен и дефектах упаковки после облучения ионами при 1400 °С.

Анализ напряженно-деформированного состояния многослойного покрытия с учетом указанных формоизменений слоя из карбида кремния позволяет сделать оптимистический прогноз о его работоспособности в составе микротвэлов для рассматриваемого диапазона температуры эксплуатации и флюенса быстрых нейтронов.

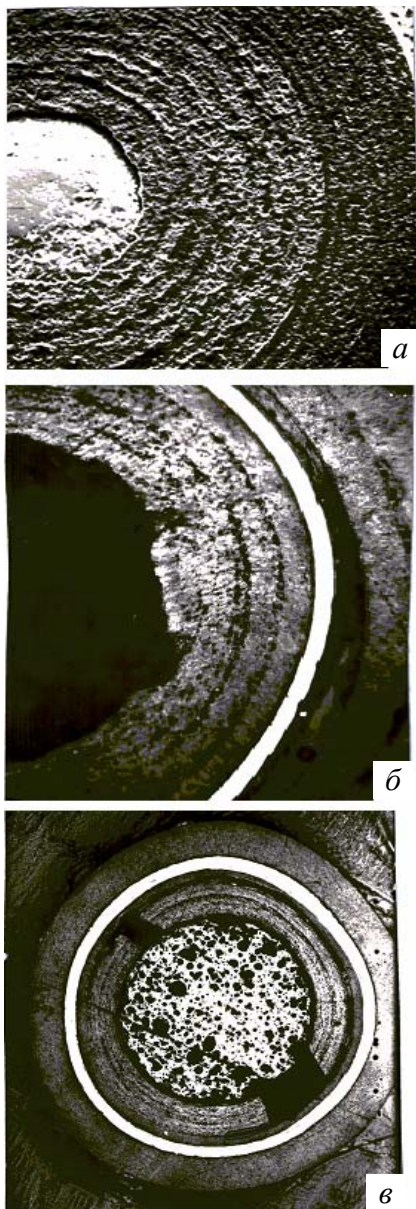
Усадка и распухание пироуглерода по своей природе анизотропны и контролируются исходным уровнем изотропности материала (фактор анизотропии Бэкона). При увеличении температуры облучения усадка и напряжения во внутренних слоях из пироуглерода, как правило, увеличиваются. До определенной дозы облучения усадка компенсируется вызванной облучением ползучестью пироуглеродных слоев. Несмотря на то, что большая ползучесть при высокой температуре снижает напряжения во внутренних слоях из пироуглерода, с увеличением глубины выгорания топлива степень разрушения покрытий из пироуглерода и карбида кремния возрастает за счет воздействия других факторов. При флюенсе быстрых нейтронов более (4—6)10²¹ см⁻² усадка высокоплотного пироуглерода со стадии насыщения переходит в область вторичного распухания с развитием катастрофических разрушений в материале. Поэтому для постепенного перехода в область высоких дозовых нагрузок потребуются минимизация его количества в чистом виде в составе

микротвэлов (вариант топлива для VHTR) или полная замена на карбидные, нитридные, карбонитридные защитные слои (см. рис. 1, позиция V).

Если на начальных стадиях облучения (выгорание топлива менее 0,1% тяж. ат.) количество остающихся в топливе газообразных продуктов деления при 1800 °С составляет 2%, при 1400—1800 °С — 50%, при ≤ 1400 °С — 70% и более [15], то на глубоких стадиях давление газа, развивающееся внутри микротвэла, существенным образом обусловлено свободным объемом буферного слоя. Поэтому при выборе требований к данному слою необходимо учитывать механизм его радиационно-размерных изменений в зависимости от свойств и структуры в исходном состоянии.

Наибольшее радиационно-химическое воздействие на внутренние слои из пироуглерода на начальных стадиях облучения оказывают ядра отдачи. Существенное значение при этом имеют конструктивные параметры буферного слоя из пироуглерода — толщина и плотность. Так, толщина буферного слоя из пироуглерода менее 20 мкм недостаточна для погашения кинетической энергии ядер отдачи, что приводит к неблагоприятному переоблучению внутренней поверхности внутреннего слоя из пироуглерода, вызывая анизотропные радиационно-размерные изменения в нем [16]. В большинстве требований к топливу ВТГР принято, что плотность буферного слоя из пироуглерода должна быть $\leq 1,1$ г/см³ [3—6]. Других требований не предъявляется. Тем не менее анализ микроструктуры буферного слоя из пироуглерода до и после облучения показывает, что если исходное покрытие имело слоистую структуру (рис. 2, а), то усадка протекала с образованием радиально и тангенциально фрагментированных колец (рис. 2, б, в). Такие разрушения наряду с радиальными трещинами создают благоприятные пути переноса легколетучих продуктов за счет поверхностной или объемной диффузии.

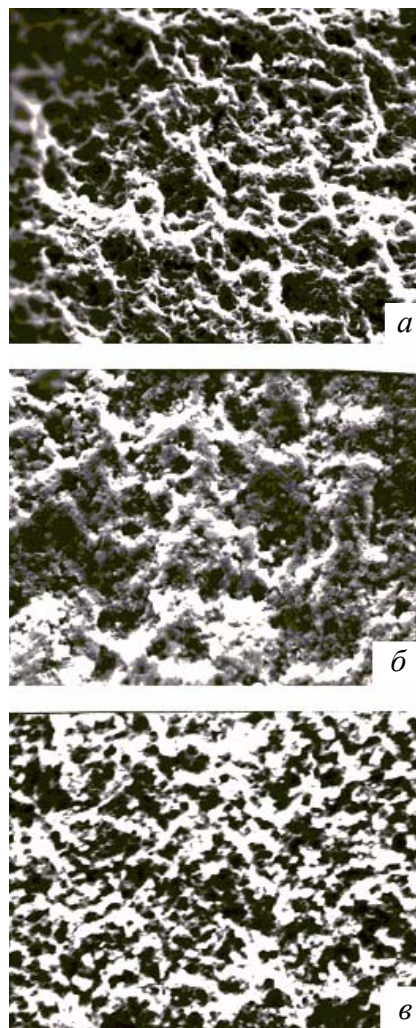
Буферный слой с гомогенной микроструктурой в исходном состоянии (рис. 3, а) подвержен изотропной усадке (рис. 3, б, в). При этом по мере набора дозы облучения происходит постепенное уменьшение размеров пор среднего размера (> 100 нм), проявляющихся в виде ямок травления в кислородной плазме тлеющего разряда, что также свидетельствует об уменьшении



Р и с. 2. Слоистая микроструктура низкоплотного (буферного) пироуглерода в исходном состоянии (а), после облучения до флюенса нейтронов $1,2 \cdot 10^{21}$ (б), $1,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ (в) при температуре 1150 и 1200 °С соответственно

доли неграфитоподобного компонента в слое из пироуглерода исходной плотностью около 1 г/см^3 .

В разработках США было показано удовлетворительное поведение микротвэлов с топливными микросферами на основе карбидного топлива с высоким обогащением урана (до 93%) [1, 2]: прототипная установка на АЭС «Пич-Боттом» и промышленная демонстрационная установка на АЭС «Форт-Сент-Врейн». Карбидное топливо также хорошо работало в аналогичных европейских реакторах «Драгон» (Велико-

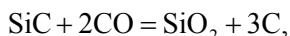


Р и с. 3. Гомогенная микроструктура низкоплотного (буферного) пироуглерода в исходном состоянии (а), после облучения до флюенса нейтронов $1,5 \cdot 10^{21}$ (б), $1,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-2}$ (в) при температуре 1300 и 1100 °С соответственно

британия) и в первых загрузках AVR (ФРГ). Однако в микротвэлах наблюдали повышенную миграцию топливной микросферы вплоть до слоя из карбида кремния, увеличение выхода из топливной микросферы лантаноидов, вызывающих химическую коррозию слоя из карбида кремния [17].

Диоксидурановое топливо при всех его достоинствах имеет существенный недостаток, связанный с образованием в процессе деления урана кислорода. Последний при взаимодействии с углеродом буферного слоя приводит к высокому давлению монооксида углерода внутри микротвэла, которое может быть в первом приближении сопоставимо с давлением газообразных продуктов деления.

Коррозионное воздействие монооксида углерода на силовой слой из карбида кремния реализуется за счет реакции

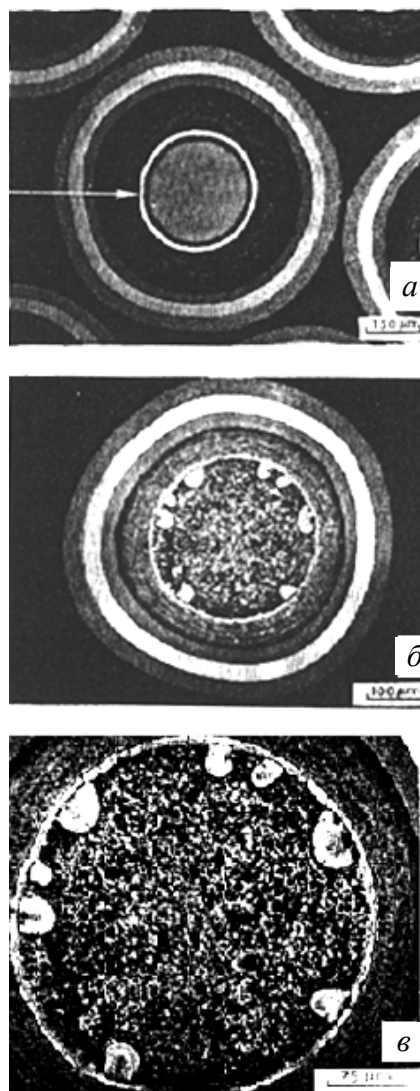


которая с большой скоростью необратимо протекает при температуре $>1000^\circ\text{C}$.

В целях оценки влияния монооксида углерода на коррозию карбида кремния в составе микротвэлов в работе [18] рассмотрены результаты облучения образцов с геттерным слоем из карбида циркония. Слой толщиной 9—14 мкм осаждали из хлорсодержащей газовой смеси $\text{ZrCl}_4\text{—C}_3\text{H}_6\text{—H}_2\text{—Ar}$ на топливные диоксид-урановые микросферы с герметизирующим первым пироуглеродным слоем толщиной 8—13 мкм. Данных о плотности геттера из карбида циркония и герметизирующего слоя из пироуглерода авторы работы [18] не представили. Однако имеются все основания полагать, что плотность газонепроницаемого пироуглерода должна быть не менее $1,4\text{ г/см}^3$.

Результаты металлографических исследований таких микротвэлов после облучения показывают, что и герметизирующий слой из пироуглерода, и геттер из карбида кремния после достижения определенной дозы разрушались по механизму образования радиальных трещин (рис. 4). Поскольку герметизирующий слой в данном случае подвергался наиболее интенсивной радиационной нагрузке, то, по-видимому, именно он являлся местом зарождения и распространения изначальных трещин в результате анизотропных радиационно-размерных изменений (усадки). В результате таких изменений в геттере из карбида циркония реализуются локальные растягивающие напряжения, являющиеся источниками образования в нем новых трещин. Развивающиеся трещины в обоих слоях будут неизбежно приводить к формированию сквозных радиальных каналов для беспрепятственного переноса кислорода, оксида и диоксида углерода, легколетучих продуктов деления из топливной микросферы к периферии микротвэла, т.е. к силовому слою из карбида кремния.

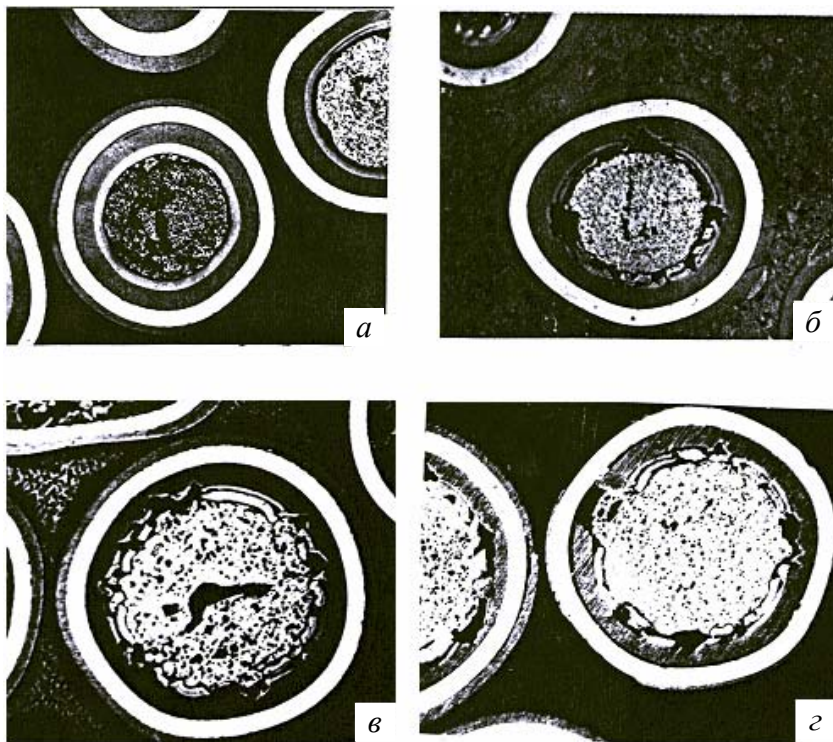
Подобная картина разрушений слоя из пироуглерода плотностью $1,4\text{—}1,5\text{ г/см}^3$, специально осажженного непосредственно на топливные микросферы из диоксида урана, наблюдалась в экспериментах. На металлографических шлифах облученных микротвэлов выявлены ра-



Р и с. 4. Серединный срез исходного ($\rightarrow$) (а) и облученного в капсуле HRB-15В (США) микротвэла с геттером из карбида циркония (б, в) [18]

диальные трещины, распространившиеся до слоя из карбида кремния (рис. 5). Таким образом, комбинация покрытий на топливной микросфере: герметизирующий слой из пироуглерода, геттер из карбида циркония, слой низкоплотного пироуглерода, высокоплотный изотропный слой из пироуглерода, карбида кремния и наружный высокоплотный изотропный слой из пироуглерода, по-видимому, является малоэффективной по указанным причинам.

Для преодоления нежелательных эффектов разрушения герметизирующего слоя из пироуглерода нами разрабатывается метод осаждения геттера из карбида кремния достехиометрического состава непосредственно на диоксидурановые топливные микросферы в кипящем слое. Это позволит напрямую улавливать выделяющийся из топлива кислород (существенно



Р и с. 5. Образование радиальных трещин в первом от топливной микросферы пироуглеродном слое исходной плотностью $1,4\text{--}1,5\text{ г/см}^3$ (а) при выгорании топлива 7 (б), 15 (в), 14% тяж. ат. (г), температуре 1250, 1500, 1600 °С соответственно

уменьшить таким образом парциальное давление монооксида углерода и полностью исключить присутствие диоксида углерода внутри частицы), повысить радиационно-химическую стабильность границы топливная микросфера $\text{UO}_2\text{—ZrC}$ и минимизировать толщину низкоплотного внутреннего слоя из пироуглерода в микротвэле.

При рассмотрении разрушения микротвэлов в основном опираются на механический анализ [6], используя вязкоупругую модель для пироуглеродных слоев при анализе напряжений в многослойных покрытиях. Как уже отмечалось, одним из наиболее важных параметров пироуглеродных слоев является фактор анизотропии Бэкона. Для достижения изотропности радиационно-размерных изменений в нем и, как следствие, минимальных напряжений в покрытиях он для современного топлива должен быть существенно меньше 1,05.

Классическая модель сосуда под давлением, которая рассматривалась в ранних исследованиях, неадекватно характеризует все потенциальные механизмы механического разрушения микросферического топлива. В дальнейшем при разработке новых моделей стали учитывать во

внутреннем высокоплотном пироуглеродном слое наличие трещин или большого дефекта. Так, в исследованиях [19] впервые приняли во внимание влияние трещин при усадке внутреннего пироуглеродного слоя на полное разрушение частицы в расчетах напряжения методом конечных элементов.

Для характеристики локальных напряжений, вызванных трещиной, в модели TIMCOAT [20] использовали фактор интенсивности напряжения. При облучении микротвэлов источники напряжений в многослойном покрытии обусловлены различием в коэффициентах линейного термического расширения индивидуальных слоев, внутренним давлением газов. При эксплуатации микротвэлов пироуглеродные слои подвержены растягивающим окружающим напряжениям, а слой из карбида кремния находится под окружающим сжимающим напряжением. Если окружное на-

пряжение растяжения в пироуглеродном слое превышает его разрушающее напряжение, развивается радиальная трещина. Трещина во внутреннем слое пироуглерода приведет к увеличению локального напряжения на поверхности раздела пироуглерод—карбид кремния и создаст локальную интенсивность напряжений в ее вершине. Если ее значение превысит удельную вязкость разрушения карбида кремния, то слой разрушится даже в областях, достаточно удаленных от вершины трещины, несмотря на сжимающие напряжения в нем.

Рассматриваемая модель разгерметизации покрытий микротвэлов, основанная на линейной механике упругого разрушения, имеет существенные упрощения и ограничения. Фактор интенсивности напряжения в вершине трещины рассчитывается в предположении, что свойства пироуглеродного слоя (модуль упругости и др.) в окружном направлении одинаковы, т.е. сложный характер геометрии в расчет не берется. Принимается одновременное разрушение и карбида кремния, и внутреннего пироуглеродного слоя. Тем самым не учитывается дальнейшее возникновение местных (локальных) напряжений из-за последующей усадки пироуглерода

после разрушения. Его низкий модуль, вероятно, приведет к более высокой, чем фактически прогнозируется этой моделью, интенсивности напряжения, рассчитываемого с учетом всех компонентов тензора напряжений (тензор 2-го ранга) и вызванного трещиной. Вклад тангенциального развития трещин также не учитывается.

Послереакторные исследования индивидуальных микротрещин [21] выявили наличие радиальных усадочных трещин во внутреннем и наружном пироуглеродных слоях, а также частичное расслоение внутреннего пироуглеродного слоя или его отрыв от слоя из карбида кремния. Подобные разрушения многослойных покрытий показывают, что нагрузка, передаваемая поперек поверхности раздела внутренний пироуглерод—карбид кремния, наряду с прочностью непосредственного слоя из карбида кремния имеет решающее значение. Если бы граничная прочность на сдвиг была очень высока, нарушения сцепления или частичного нарушения сцепления, приводящего к концентрации напряжений в слое из карбида кремния вокруг вершины трещины, не происходило бы. Напротив, полное нарушение граничного сцепления из-за низкой граничной прочности будет повышать вероятность разрушения слоя из карбида кремния по механизму сосуда под давлением.

Авторы работы [13] с использованием модельных трубчатых образцов с пироуглеродными и карбидокремниевыми покрытиями экспериментально за счет выдавливания слоя из карбида кремния определили граничную прочность на сдвиг при расслоении внутреннего пироуглерода и карбида кремния, которая составила 240 ± 40 МПа, и напряжение граничного трения 120 ± 30 МПа. Эти данные указывают на то, что высокая граничная прочность позволит передавать существенные нагрузки на поверхность раздела внутренний пироуглерод—карбид кремния. Тем не менее рассмотренная модель имеет существенные ограничения, поскольку не учитывает локальную анизотропию радиационно-размерных изменений, наличие дефектов и, наконец, интенсивность пиковых напряжений возле вершин трещин, распространяющихся от внутренних пироуглеродных слоев.

Анализ приведенных данных, а также более ранних [6], включая ограниченные сведения [22, 23], касающиеся исследования макро- и микроструктуры с привлечением керамографи-

ческих методов, позволяет сделать некоторые обобщения в части протекающих последовательных и параллельных превращений внутри микротрещины и в защитных покрытиях:

в диоксидаурановом топливе образуются твердые продукты деления, кислород, газообразные продукты деления с постепенным выходом последних, включая легколетучие металлы, за пределы топливной микросферы;

во внутренних и внешнем пироуглеродных слоях происходят радиационно-размерные изменения (усадка), причем внутренняя поверхность буферного слоя дополнительно подвергается радиационно-химическому воздействию ядер отдачи;

в многослойном покрытии возникают и развиваются макронапряжения, которые становятся критическими после их релаксации за счет радиационно-термической ползучести во внутренних пироуглеродных слоях;

преимущественно в буферном слое или на внутренней стороне второго пироуглеродного слоя зарождаются трещины и формируются радиальные каналы, распространяющиеся до слоя из карбида кремния;

на внутренней поверхности силового слоя из карбида кремния формируются сплошные или локальные зоны коррозии, причем скорость химического взаимодействия карбида кремния с монооксидом углерода и легколетучими продуктами деления при температуре >1100 °С в первом приближении прямо пропорциональна их парциальному давлению в газовой смеси;

ослабленное многослойное защитное покрытие микротрещин разгерметизируется за счет высокого внутреннего давления газов.

Таким образом, несмотря на высокие физико-механические, теплофизические и радиационно-термические характеристики карбида кремния, многослойное покрытие микротрещин имеет определенный ресурс. Исходя из этого, следует сделать вывод, что для повышения ресурса покрытий необходимо конструирование дополнительной защиты слоя из карбида кремния в виде многофункциональных барьеров (в том числе и поглощающих керамических структур — по аналогии с карбидоциркониевым геттером), которые должны нести определенную функциональную нагрузку и отвечать требованиям:

первая функция барьера — он должен быть максимально химически стойким по отношению

к монооксиду углерода и твердым продуктам деления, возможное по мере облучения разрушение за счет образования новых фаз не должно приводить к возникновению растягивающих напряжений на внутренней границе карбидного слоя;

вторая функция — барьер должен иметь слоистую плоскостную (тангенциально ориентированную) микроструктуру, тем самым способствовать повышению вероятности отклонения радиально распространяющихся трещин в тангенциальном направлении;

для создания препятствий, отклоняющих трещины, должен быть выбран атомный (элементный), структурный и фазовый состав керамического материала;

одновременно должны быть выбраны геометрические параметры барьера (толщина, соотношение толщины барьера к толщине слоя из карбида кремния, шероховатость наружной поверхности внутреннего пироуглеродного слоя (подложки) и поверхности барьера и др.), которые должны обеспечивать возможность внутреннего (в пределах барьера) переползания трещины в окружном направлении;

барьер должен быть термохимически устойчивым отдельно по отношению к продуктам деления и в комбинации со слоями из карбида кремния и пироуглерода, поглощающие керамические структуры должны эффективно связывать монооксид углерода и твердые продукты деления в стабильные соединения в условиях эксплуатации микротрещин. Например, при разработке композитов с керамической матрицей, композитов с керамической матрицей и волокнами и керамических композитов с непрерывным волокном [24] перебирают разнообразные волокна, покрытия на них и матрице. Большое число вариантов композитов для анализа их свойств и сопоставления по областям и условиям их использования оптимизируется с привлечением не меньшего числа моделей [25].

Применительно к микросферическому топливу ВТГР в совокупности с очевидными требованиями существуют дополнительные ограничения к элементному составу, а именно их нейтронно-физическим характеристикам. Поэтому в число используемых при создании многофункциональных барьеров покрытий могут быть включены карбиды и нитриды Si, Zr, Ti, Nb, Al, Ta, а также композиции на их основе.

Очевидно, основную роль в масштабе и характере радиационно-размерных изменений покрытий из пироуглерода играет ориентация в объеме материала анизотропных графитоподобных [26] структурных элементов, в качестве которых выступают как сами кристаллиты (L_a и L_c), так и более сложные надкристаллические или надмолекулярные образования высшего уровня организации структуры углерода [27]. Напряжения и ансамбль микротрещин изначально являются следствием этих анизотропных свойств на уровне кристаллитов и степени их упорядочения в процессе формирования надкристаллических или надмолекулярных образований. Под действием облучения первичные микротрещины эволюционируют, что в значительной степени и является причиной наблюдаемых макроструктурных радиационных эффектов, прежде всего на высшем уровне организации структуры углерода. В целом радиационные эффекты при этом либо изотропны, либо ортотропны. Подобные радиационные эффекты были рассмотрены на примере низкоплотного (буферного) слоя (см. рис. 2, 3).

Эволюция микротрещин высокоплотного пироуглерода (плотность $>1,8$ г/см³) более сложным образом связана с наличием и соотношением в составе надкристаллических (надмолекулярных) образований так называемых ростовых компонентов («мозаичный» и «волокнистый»), выявленных в материале водно-химическими методами [28] и просвечивающей электронной микроскопией [29]. Количество и соотношение этих компонентов зависят от большого числа факторов: температуры осаждения пироуглеродных покрытий, концентрации и вида используемого углеводорода (метан, ацетилен или пропилен), скорости подачи газовой смеси в реакционный объем, загрузки частиц в кипящем слое. Тем не менее отмечается тенденция увеличения доли мозаичного компонента для пироуглеродных покрытий, плотность которых существенно превышает 2 г/см³.

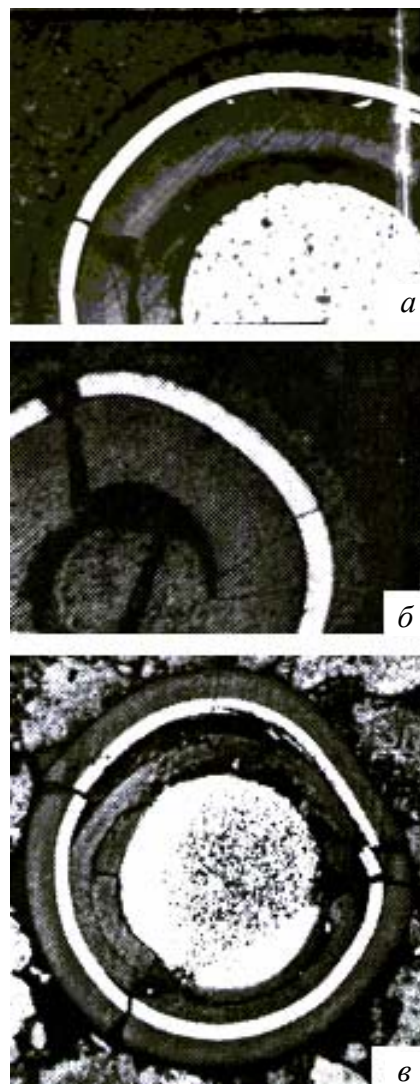
Движущей силой образования и развития микротрещин в мозаичном компоненте является радиационно-индуцированное изменение формы микрокристаллита, вызываемое развитием в нем дефектов микроструктуры, преимущественно в базисной плоскости. Напряжения в мозаичном компоненте релаксируют по механизму переползания краевых дислокаций к границам соприкосновения микрокристаллитов, а сами границы

сопряжения становятся облегченными путями для перемещения микротрещин. Ядро ростового мозаичного компонента, по-видимому, является существенным препятствием для трещин, и его преодоление может осуществляться только по механизму переползания в другой плоскости скольжения.

При плотности пироуглерода $1,8\text{--}2\text{ г/см}^3$, а именно такая плотность внутреннего и наружного слоев из пироуглерода принята в спецификациях на многослойные покрытия микротвэлов [5, 6], доля волокнистого компонента является преобладающей. Границы сопряжения вторичных надмолекулярных образований, сформированных на основе таких компонентов, являются достаточно условными. Связь между волокнистыми компонентами является слабой на уровне сил Ван-дер-Ваальса.

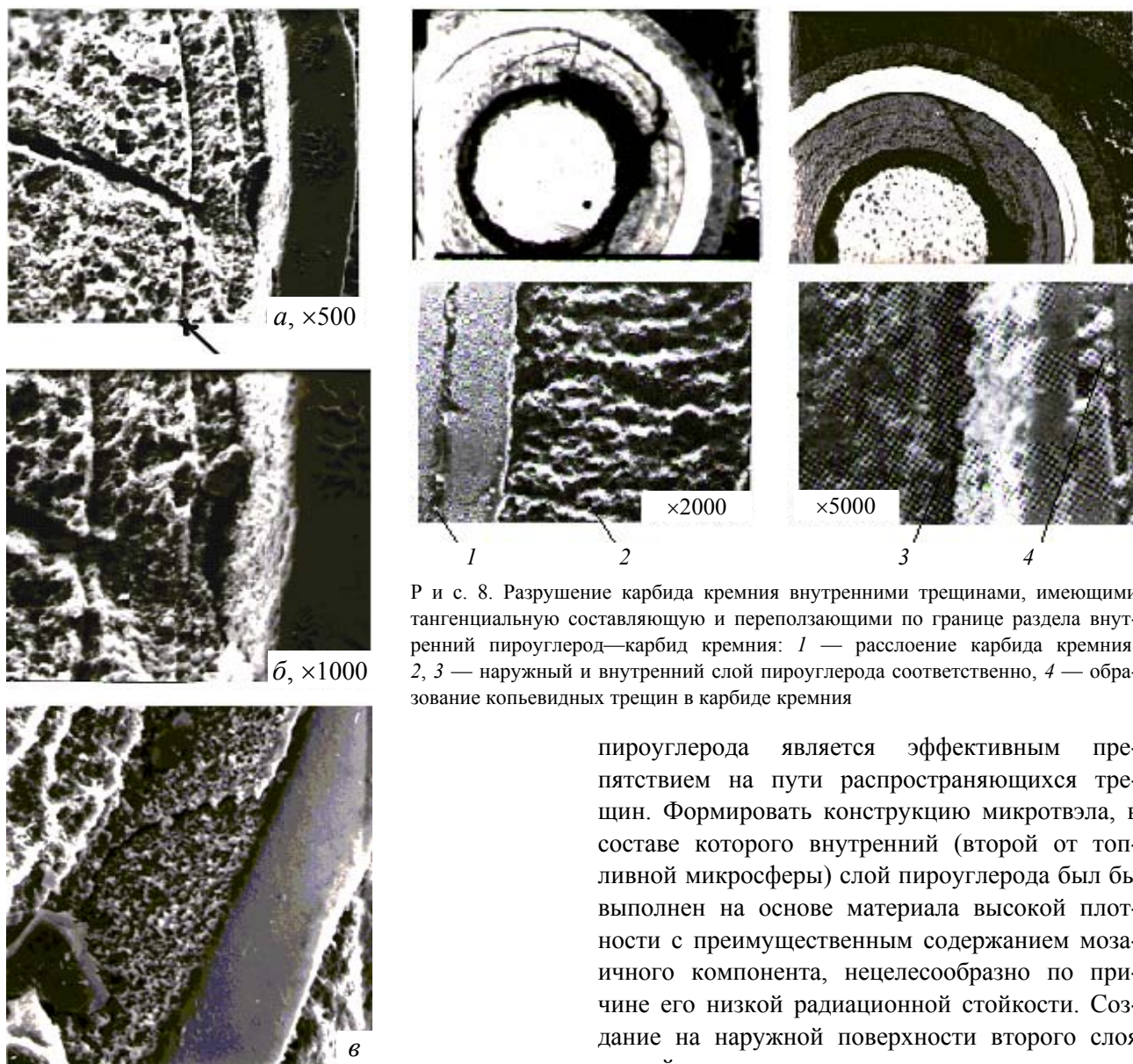
Сформировавшиеся в низкоплотном пироуглероде трещины почти беспрепятственно, не меняя своего направления, достигают внутренней поверхности слоя из карбида кремния с последующим его разрушением (рис. 6). Характер разрушения последнего различен и обусловлен, по-видимому, состоянием границы раздела внутренний пироуглерод—карбид кремния, степенью коррозионного взаимодействия карбида кремния с продуктами деления (рис. 6, а, б), а также внутренним давлением газов на момент полной разгерметизации покрытий с фрагментацией карбида кремния и наружного пироуглерода (рис. 6, в).

Иная картина поведения трещины была нами реконструирована в колонне электронного микроскопа в ходе анализа керамографических шлифов облученных микротвэлов с многослойным покрытием, в котором наружная часть внутреннего пироуглеродного слоя имела плотность в исходном состоянии около $2,1\text{ г/см}^3$ (рис. 7). При распространении от буферного слоя в перпендикулярном направлении к плоскости второго пироуглеродного слоя (плотность в исходном состоянии $1,84\text{ г/см}^3$) трещина имела ярко выраженную радиальную направленность. Радиальная составляющая почти не изменилась и при прохождении всей толщины второго слоя. Однако в месте выхода острия трещины к уплотненному пироуглеродному слою, по-видимому, произошли ее расщепление и переползание в другую плоскость. Тем не менее на этом участке возникло локальное отслоение внутреннего пироуглерода от слоя из карбида кремния



Р и с. 6. Разрушение карбидокремниевое слоя радиальными трещинами со смещением от оси внутренней трещины (а), соосное разрушение всех слоев (б) с фрагментацией карбида кремния и наружного пироуглерода (в)

(рис. 7, а). Более детальный анализ (рис. 7, б) показал, что отслоение уплотненного пироуглерода от слоя из карбида кремния произошло не полностью, т.е. на внутренней поверхности карбида кремния сохранилась пленка толщиной примерно $0,5\text{--}1\text{ мкм}$ прочно сцепленного с ним пироуглерода. После расщепления трещины вектор ее переползания, по-видимому, приобрел тангенциальную составляющую, а сама трещина после винтового огибания уплотненного пироуглерода переместилась в окружном направлении, не вызывая при этом отслоений на границе внутренний пироуглерод—карбид кремния (рис. 7, в). В некоторых случаях, когда распространяющиеся трещины с ярко выраженной тангенциальной траекторией вызывали отслоение границы внутренний пироуглерод—карбид крем-



Р и с. 8. Разрушение карбида кремния внутренними трещинами, имеющими тангенциальную составляющую и переползающими по границе раздела внутренних пироуглерод—карбид кремния: 1 — расслоение карбида кремния; 2, 3 — наружный и внутренний слой пироуглерода соответственно, 4 — образование копьевидных трещин в карбиде кремния

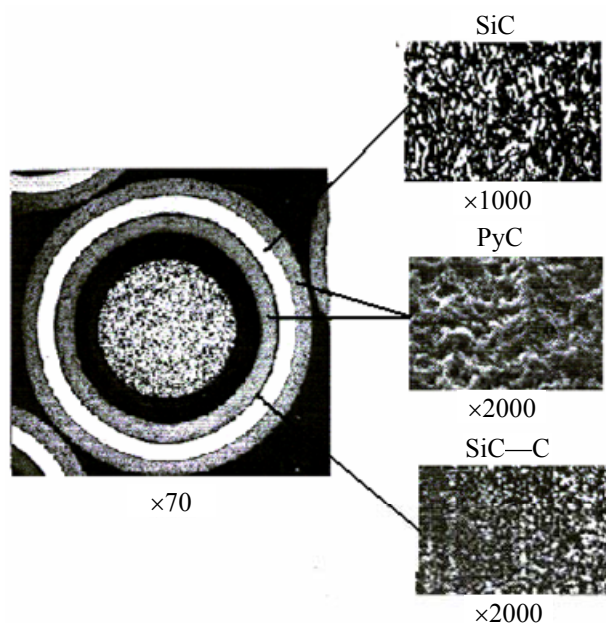
Р и с. 7. Распространение трещин во внутренних пироуглеродных слоях облученного микротвэла: *а* — перемещение трещины от буферного пироуглеродного слоя до уплотнения в пироуглероде перед слоем из карбида кремния и разветвление трещины ($\rightarrow$) в уплотненном участке пироуглерода с частичным (локальным) его отслоением от карбида кремния; *б* — изображение этого же локального отслоения под другим углом сканирования и при большем увеличении; *в* — вид этой же трещины после ее переползания от локального отслоения вдоль внутренней поверхности слоя из карбида кремния с огибанием уплотнения в пироуглероде

ния, происходило расслоение карбидного слоя или образование в нем копьевидных трещин в окружном направлении (рис. 8). Полного разрушения многослойного покрытия при этом не происходило.

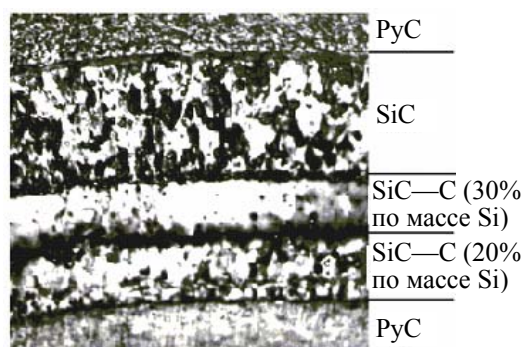
Анализ экспериментальных данных показывает, что ядро ростового мозаичного компонента

пироуглерода является эффективным препятствием на пути распространяющихся трещин. Формировать конструкцию микротвэла, в составе которого внутренний (второй от топливной микросферы) слой пироуглерода был бы выполнен на основе материала высокой плотности с преимущественным содержанием мозаичного компонента, нецелесообразно по причине его низкой радиационной стойкости. Создание на наружной поверхности второго слоя тонкой пленки из такого материала, как показано, может оказаться перспективным для повышения радиационно-термической стабильности многослойных покрытий.

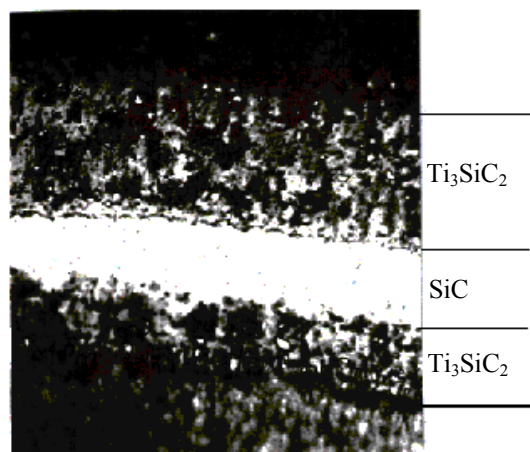
Для создания препятствий по отношению к внутренним трещинам и повышения радиационно-химической стабильности слоя из карбида кремния разработаны способы легирования кремнием (1—3% по массе) наружной части второго пироуглеродного слоя (рис. 9), а также выбраны многофункциональные барьеры на основе карбида кремния—углерода с различным содержанием кремния (рис. 10), титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 (рис. 11), пленочных многослойных структур из ZrC , TiC , TiN , AlN , Ti_3SiC_2 и их композиций, стойких по отношению к продуктам деления.



Р и с. 9. Серединный срез микротвэла (слева) и сканированные изображения микроструктур покрытий после химического травления (справа)



Р и с. 10. Двухслойный защитный барьер на основе композиции карбид кремния—углерод перед слоем из карбида кремния



Р и с. 11. Защитные барьеры на основе титанокремнистого карбида перед слоем из карбида кремния и после него

Таким образом, с привлечением методов керамографических исследований и данных о физико-химических процессах, протекающих в

микросферическом топливе с защитными пироуглеродными и карбидокремниевыми слоями, предложен новый феноменологический подход к оценке радиационно-химической стабильности многослойных покрытий микротвэлов ВТГР. Показано, что зарождение трещин в низкоплотном (буферном) пироуглеродном слое и последующее их распространение в высокоплотном пироуглероде до слоя из карбида кремния в определенной мере лимитирует целостность всего многослойного покрытия за счет создания благоприятных условий для коррозионного воздействия на карбидное покрытие монооксида углерода и твердых продуктов деления, реализации в нем растягивающих напряжений и разрушения (разгерметизации) за счет развивающегося внутреннего давления газов. Установлено, что за счет создания многофункциональных барьеров на пути распространения трещин возможна реализация существенного снижения их разрушительного воздействия на силовой карбидокремниевый слой, что позволит повысить ресурс микросферического топлива с многослойными покрытиями. Сформулированы требования к микроструктуре и свойствам пироуглеродных и карбидокремниевых покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stansfield O. Evolution of HTGR coated particle fuel design. — Energy, 1991, v. 16, № 1/2, p. 33—45.
2. Matzier R. Overview of HTR technology. — In: 3 Intern. Topical Meet. on High Temperature Reactor Technology. Johannesburg, October 1—4, 2006, Paper K 00000271.
3. Черников А.С. Топливо и твэлы ВТГР. — Атомная энергия, 1988, т. 65, вып. 1, с. 32—38.
4. Petti D., Buonigiorno J., Maki J. e.a. Key differences in the fabrication, irradiation and high temperature accident testing of US and German TRISO-coated particle fuel, and their implications on fuel performance. — Nucl. Engng Design, 2003, v. 222, № 2—3, p. 281—297.
5. Черников А.С., Пермяков Л.Н., Курбаков С.Д. и др. Ядерное топливо для ВТГР на основе микросфер из оксида плутония. — Атомная энергия, 2000, т. 88, вып. 1, с. 35—38.
6. Голубев И.Е., Курбаков С.Д., Черников А.С. Расчетно-экспериментальные исследования пироуглеродных и карбидокремниевых барьеров микротвэлов ВТГР. — Там же, 2008, т. 105, вып. 1, с. 14—25.
7. Snead L., Nozawa T., Katoh Y. e.a. Hand book of SiC properties for fuel performance modeling. — J. Nucl. Mater., 2007, v. 371, p. 329—377.
8. Price R. Effects of fastneutron irradiation on pyrolytic silicon carbide. — Ibid., 1969, v. 33, p. 17—22.
9. Price R. Properties of silicon carbide for nuclear fuel particle coatings. — Nucl. Technol., 1977, v. 35, p. 320—336.

10. Snead L., Katoh Y., Kohyama A. e.a. Evaluation of neutron irradiated near-stoichiometric silicon carbide fiber composites. — J. Nucl. Mater., 2000, v. 283—287, p. 551—555.
11. Snead L., Scholz R., Hasegawa A., Rebelo A. Experimental simulation of the effect of transmuted helium on the mechanical properties of silicon carbide. — Ibid., 2002, v. 307—311, p. 1141—1145.
12. Nogami S., Hasegawa A., Snead L. Indentation fracture toughness of neutron irradiated silicon carbide. — Ibid., p. 1163—1167.
13. Nozawa T., Snead L., Katoh Y., Miller J. Shear properties at the PyC/SiC interface of a TRISO-coating. — Ibid., 2007, v. 371, p. 304—313.
14. Katoh Y., Nashimoto N., Kondo S. e.a. Microstructure development in cubic silicon carbide during irradiation at elevated temperatures. — Ibid., 2006, v. 351, p. 228—240.
15. Джадд Ф. Реакторы-размножители на быстрых нейтронах. Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1984. 136 с.
16. Дегальцев Ю.Г., Пономарев-Степной Н.Н., Кузнецов В.Ф. Поведение высокотемпературного топлива при облучении. М.: Энергоатомиздат, 1987. 208 с.
17. Sawa K., Tobita T. Investigation of irradiation behavior of SiC-coated fuel particle at extended burnup. — Nucl. Technol., 2003, v. 142, p. 250—259.
18. Bullok R., Kaas J. Performance of coated UO₂ particles gettered with ZrC. — J. Nucl. Mater., 1983, v. 115, p. 69—83.
19. Miller G., Petti D., Maki T. Consideration of the effects of partial debonding of the IPyC and particle asphericity on TRISO-coated fuel behavior. — Ibid., 2004, v. 334, p. 79—89.
20. Wang J., Ballinger R., Maclean H. TIMCOAT: an integrated fuel performance model for coated particle fuel. — Nucl. Technol., 2004, v. 148, p. 68—96.
21. Minato K., Sawa K., Koya T. e.a. Fission product release behaviour of individual coated fuel particles for high-temperature gas-cooled reactors. — Ibid., 2000, v. 131, p. 36—47.
22. Minato K., Fukuda K., Sekino H. e.a. Deterioration of ZrC-coated fuel particle caused by failure of pyrolytic carbon layer. — J. Nucl. Mater., 1998, v. 252, p. 13—21.
23. Nabilek H., Schenk W., Heit W. e.a. The performance of high-temperature reactor fuel particles at extreme temperatures. — Nucl. Technol., 1989, v. 84, p. 62—73.
24. Kerans R., Hay R., Parthasarathy T., Cinibulk M. Interface design for oxidation-resistants ceramic composites. — J. Am. Ceram. Soc., 2002, v. 85, № 11, p. 2599—2632.
25. Lee S., Zawada L., Staehler J., Folsom C. Mechanical behaviour and high-temperature performance of a woven NicalonTM/SiC ceramic-matrix composite. — Ibid., 1998, v. 81, № 7, p. 1797—1811.
26. Черников А.С., Михайличенко Л.И., Орлов Г.В., Курбаков С.Д. Микровзвлы ВТГР. Свойства материалов покрытий и результаты предреакторных испытаний. — Атомная энергия, 1990, т. 68, вып. 3, с. 181—186.
27. Мельниченко В.М., Сладков А.М., Никулин Ю.Н. Строение полимерного углерода. — Успехи химии, 1982, т. 41, вып. 5, с. 736—763.
28. Wolfrum E., Nickel H. A quantitative chemical method for the determination of the disordered carbon component in pyrocarbon coatings of fuel particles. — Nucl. Technol., 1977, v. 35, p. 293—300.
29. Pollman E., Pelissier J., Yust C., Kaas J. Transmission electron microscopy of pyrocarbon coatings. — Ibid., p. 301—309.

Поступила в Редакцию 5.02.09

УДК 621.039.546

РАЗРАБОТКА ТВЭЛА С МАЛЫМ ВРЕДНЫМ ПОГЛОЩЕНИЕМ НЕЙТРОНОВ ДЛЯ ВЫСОКОПОТОЧНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО РЕАКТОРА СМ

Волков В.С., Морозов А.В., Козлов А.В., Еришов С.А. (ОАО «ВНИИНМ», г. Москва),
Старков В.А., Клинов А.В., Святкин М.Н., Федосеев В.Е. (ОАО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград)

Создание реакторных энергетических установок нового поколения, а также продление сроков службы действующих реакторов требует проведения реакторных испытаний материалов до высокой дозы облучения за возможно короткое время. При этом обычно предъявляются жесткие требования к достижению в облучательных устройствах заданных параметров испытаний.

В настоящее время одним из наиболее подходящих для высокотоковых испытаний материалов и компонентов ядерных установок является реактор СМ, в котором имеется возможность облучать образцы материалов и экспериментальные твэлы быстрыми нейтронами при плотности потока $2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ в топливной части активной зоны в водной среде необходимых параметров. В этом реакторе применяются твэлы дисперсионного типа с топливной