

ИВАНОВА Светлана Владимировна

**РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ МОДИФИКАЦИИ И
УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫМ СОСТОЯНИЕМ
ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ПОВЕРХНОСТИ
ЦИРКОНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ
ИХ СВОЙСТВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛЕГКОВОДНЫХ
ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРАХ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ДОКТОРА ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК**



Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» и в Национальном исследовательском томском политехническом университете

Научный консультант: заслуженный деятель науки РФ
доктор физико-математических наук, профессор
Национального исследовательского томского
политехнического университета
Чернов Иван Петрович

Официальные оппоненты:

Защита диссертации состоится «__»_____20... г. в ... час. ... мин.

С диссертацией можно ознакомиться

Автореферат разослан «__»_____20... г.

Ученый секретарь диссертационного совета

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Циркониевые сплавы являются основным материалом компонентов активных зон (АЗ) легководных реакторов на тепловых нейтронах.

Основные направления развития современной атомной энергетики связаны с разработкой тепловыделяющих сборок (ТВС) для эволюционных и инновационных легководных реакторов и реакторов нового поколения. Этими направлениями являются: 1) повышение мощности реакторных блоков; 2) увеличение глубины выгорания топлива; 3) продление эксплуатационного ресурса ТВС; 4) использование в процессе эксплуатации маневренных режимов; 5) повышение эксплуатационной надежности ядерного топлива.

В настоящее время наряду с действующими реакторами ВВЭР-440 и ВВЭР-1000 уже построены и продолжают строиться эволюционные (ВВЭР-1200, ВВЭР-1200А, ВВЭР-ТОИ) и разрабатываются инновационные легководные реакторы поколения 3+ с повышенными технико-экономическими показателями, связанными с увеличением тепловой мощности реактора, повышением выгорания и увеличением длительности кампаний. Кроме того, создаются перспективные реакторы Супер-ВВЭР нового 4 поколения с критическими (ВВЭР-С) и сверхкритическими (ВВЭР-СКД) параметрами теплоносителя. Для реакторов поколения 3+, включая даже эволюционный вариант реакторов 4 поколения ВВЭР-С, в качестве материала компонентов ТВС продолжают рассматриваться циркониевые сплавы. Однако для работы в АЗ перспективных реакторов требуются циркониевые сплавы с повышенным уровнем свойств.

Связано это с тем, что повышение мощности реактора приведет к ужесточению условий эксплуатации циркониевых компонентов в АЗ: повышению давления и температуры теплоносителя, вскипанию теплоносителя и, в результате, к увеличению паробразования (до 13% вместо 5%, допускаемых в реакторах ВВЭР-1000). Кроме того, повышение температуры и вскипание теплоносителя приведет к резкому снижению коррозионной стойкости циркониевых компонентах и повысит уровень их наводороживания, что может явиться причиной хрупкого разрушения этих изделий в процессе эксплуатации, особенно в маневренных режимах, во время выгрузки из реактора и при последующем длительном хранении. Продление ресурса ТВС увеличит время пребывания циркониевых компонентов в реакторе, а, следовательно, и время их контакта с водяным теплоносителем, что также приведет к повышению коррозии и наводороживания.

Уменьшение в новых проектах ТВС толщины оболочек твэлов с целью повышения ураноемкости, приведет к необходимости обоснования прочности оболочек при повышенных давлениях и температуре эксплуатации.

Одной из главных причин повреждения оболочек твэлов, приводящих к выходу радиоактивных продуктов в теплоноситель и к досрочной выгрузке недожженной ТВС, является фреттинг-коррозия оболочек под дистанционирующими решетками, вызванная фреттинг-износом. Уменьшение толщины оболочек делает эту проблему еще более актуальной.

Циркониевые компоненты ТВС должны сохранять свою работоспособность не только в течение всего срока эксплуатации в стационарных, переходных и маневренных режимах работы реактора, но также и в условиях аварийных ситуаций. Глубина коррозионного поражения циркониевых компонентов ТВС, особенно оболочек твэлов, определяет устойчивость этих изделий в аварийных режимах.

Следовательно, невозможно повысить мощность реактора, увеличить глубину выгорания топлива, уменьшить толщину оболочек и продлить ресурс ТВС без решения проблемы снижения в процессе эксплуатации свойств (физико-механических и коррозионных) циркониевых компонентов, входящих в их состав: твэлов, дистанционирующих решеток (ДР), направляющих каналов, центральных труб.

Для решения возникающих проблем и с целью повышения эксплуатационной надежности ядерного топлива необходимо либо 1) создать новые циркониевые сплавы, способные работать в столь жестких условиях, либо 2) найти способы повышения свойств существующих сплавов и изготовленных из них компонентов ТВС.

Традиционным путем решения таких проблем является первый путь – создание нового сплава. Данный путь не является перспективным по следующим причинам: Во-первых – разработка нового состава сплава длительный и дорогостоящий процесс. Во-вторых – каким бы не был состав циркониевого сплава, основным элементом в нем останется цирконий, который является прекрасным геттером по отношению к водороду. В-третьих – основные, наиболее оптимальные составы циркониевых сплавов, используемых в качестве материала компонентов ТВС легководных реакторов, в настоящее вре-

мя уже выбраны. Кроме того, состав и структурное состояние циркониевого сплава, необходимые для обеспечения наилучших коррозионных свойств, отличаются от состава и структурного состояния сплава, необходимых для обеспечения наилучших физико-механических свойств. То есть, любое, даже незначительное, изменение состава существующего циркониевого сплава с целью, например, снижения коррозии и наводороживания, может привести к снижению других важных эксплуатационных свойств (прочности, ползучести, радиационной стойкости и др.). А надо получить циркониевые сплавы, способные работать в жестких условиях АЗ легководных реакторов нового поколения, и для этого обладающие одновременно повышенными физико-механическими свойствами и низкой скоростью ползучести, и при этом высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью, трещиностойкостью и сопротивлением наводороживанию.

В связи с вышеизложенным, актуальность настоящей работы определяется необходимостью поиска перспективных путей повышения свойств существующих циркониевых сплавов и изделий.

По мнению академика А.А. Бочвара структура не в меньшей степени определяет свойства материала, чем состав. Следовательно, не изменяя состав, а, изменяя только структуру и структурно-фазовое состояние циркониевого сплава, из которого изготовлено изделие, или структурное состояние поверхности изделия можно значительно изменить свойства этого изделия.

Поэтому в данной работе предлагается другой путь повышения свойств циркониевых сплавов и изделий – модификация структурно-фазового состояния сплавов и поверхности изготовленных из них изделий. Изменяя только структурно-фазовое состояние циркониевых сплавов, можно повысить их физико-механические свойства. Изменение состояния (модификация или нанесение защитного покрытия) поверхности циркониевых изделий не изменит их основных свойств, так как толщина покрытия или модифицированного слоя не превысит нескольких микрон. Однако слоя такой толщины будет достаточно для защиты циркониевых изделий от коррозии, наводороживания и фреттинг-износа.

Данный путь имеет ряд существенных преимуществ, он: 1) менее трудозатратный; 2) более дешевый; 3) может быть реализован в более сжатые сроки. Поэтому он является перспективным и экономически целесообразным.

Цель работы состояла в разработке физических основ создания модифицированных и композиционных циркониевых сплавов и управления их структурно-фазовым состоянием, физико-механическими и коррозионными свойствами для повышения свойств сплавов до значений, существенно превосходящих известные аналоги, а также в разработке методов модификации поверхности, повышающих коррозионную и износостойкость, снижающих уровень наводороживания циркониевых сплавов и изделий и открывающих перспективы для их использования в качестве конструкционных материалов активных зон в жестких условиях эксплуатации ядерных реакторов нового поколения.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- Разработка методов управления структурно-фазовым состоянием и свойствами циркониевых сплавов.
- Разработка физических основ создания модифицированных и композиционных циркониевых сплавов с повышенным уровнем свойств без изменения основного легирующего состава сплавов.
- Разработка синергетического метода создания композиционных циркониевых материалов, состоящих из 2-х разных по свойствам циркониевых сплавов, который позволяет получать в созданном композиционном материале комбинацию свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве.
- Разработка эффективных методов снижения коррозии и наводороживания циркониевых сплавов и изделий путем создания на их поверхности модифицированных барьерных слоев и защитных покрытий.
- Изучение закономерностей процессов коррозии и наводороживания циркониевых сплавов и изготовленных из них компонентов ТВС, определяющих параметры барьерных слоев и покрытий, необходимых для их защиты от коррозии и наводороживания.
- Разработка многопараметрической матричной модели, позволяющей отбирать оптимальные варианты состава защитных покрытий, их структурного состояния и свойств.
- Разработка теоретических и экспериментальных методов изучения свойств создаваемых модифицированных и композиционных циркониевых сплавов и определения за-

щитных от коррозии и наводороживания свойств разрабатываемых барьерных слоев и защитных покрытий в зависимости от внешних условий (условий эксплуатации в реакторе: водной среды, высокой температуры, нагрузки, нейтронного излучения).

- Разработка математической модели кинетики поглощения водорода сплавами циркония на параболической, кубической и линейной стадиях коррозии в водной среде для определения параметров и корректных условий коррозионных испытаний циркониевых сплавов и изделий с разработанными барьерными слоями и защитными покрытиями.
- Разработка математической модели кинетики поглощения водорода сплавами циркония и циркониевыми компонентами с модифицированными барьерными слоями и покрытиями в реакторных условиях под действием нейтронного реакторного излучения.
- Разработка метода, позволяющего оценить влияние нейтронного реакторного излучения на свойства разработанных барьерных слоев и покрытий, не проводя дорогостоящих реакторных испытаний.

Для достижения цели и решения поставленных задач в диссертации использованы подходы и методы физики твердого тела и в результате:

1. Разработаны физические основы и методы управления структурно-фазовым состоянием циркониевых сплавов с целью повышения их физико-механических свойств:
 - прочностных свойств в результате введения в матричную структуру сплава упорядоченных структур (интерметаллидов и субоксидов), создающих в структуре сплава упорядоченный «армирующий каркас»;
 - сопротивления водородному охрупчиванию в результате модифицирования структурно-фазового состояния циркониевых сплавов, введением углеродных наноструктур, обладающих необратимой сорбцией поглощаемого цирконием водорода.
2. Разработаны физические основы и метод создания композиционных циркониевых материалов, основанный на синергетическом подходе, т.е. комбинированном действии компонентов, из которых составлен материал, при котором суммированный эффект от объединения компонентов превышает действие, оказываемое каждым компонентом в отдельности и в виде их простой суммы, в результате чего в созданных композиционных циркониевых материалах обеспечивается достижение комбинации свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве: повышенный уровень механических свойств и сопротивления ползучести, повышенные трещиностойкость и коррозионная стойкость. Кроме того, в созданных композиционных материалах образуется высокоупорядоченная гетерогенная неравновесная структура, при которой начинают проявляться новые свойства материала, которые в состоянии равновесия не проявляются.

В итоге, используя методы модификации структурно-фазового состояния циркониевых сплавов, удалось значительно повысить их прочностные свойства и трещиностойкость, сопротивление ползучести и водородному охрупчиванию.

Однако данные методы повышения свойств материала в целом не позволяют существенно повысить сопротивление циркониевых материалов и изделий коррозии, наводороживанию и фреттинг-износу, т.е. тем процессам, которые происходят не внутри, а на поверхности материалов и изготовленных из них изделий.

Поверхностный слой любого изделия значительно отличается по своим свойствам от основного материала, поэтому во многих случаях именно он определяет работоспособность и длительность эксплуатации данного изделия, определяя его коррозионную стойкость, водородопроницаемость и износостойкость.

Поэтому в диссертации разработаны методы повышения износостойкости, коррозионной стойкости и водородонепроницаемости циркониевых сплавов и изделий в результате модификации структурно-фазового состояния их поверхности и создания на поверхности модифицированных барьерных слоев и защитных покрытий, позволяющие:

- повысить износостойкость и водородонепроницаемость
 - в результате облучения импульсными электронными и ионными пучками, создающими на поверхности циркониевых сплавов и изделий модифицированные слои, обладающие повышенной износостойкостью и снижающие скорость поглощения водорода;
 - в результате химико-термической обработки в активной засыпке, создающей на поверхности циркониевых изделий износостойкий слой.
- повысить коррозионную стойкость
 - в результате магнитно-абразивной модификации поверхности циркониевых изделий, основанной на комбинированном эффекте модифицирования структурно-фазового

состояния поверхностного слоя за счет воздействия магнитного поля и трибоплазмы, микролегирования и создания на поверхности сжимающих остаточных напряжений;
– в результате нанесения на поверхность циркониевых изделий защитных покрытий ионно-плазменными методами и микродуговым окислением.

- одновременно повысить износостойкость, коррозионную стойкость и водородопроницаемость в результате создания на поверхности циркониевых изделий многофункционального трехслойного коррозионностойкого, водородонепроницаемого и износостойкого покрытия.
- повысить коррозионную стойкость в аварийных режимах при высокой температуре до 1200°C в результате создания на поверхности циркониевых изделий защитных покрытий, существенно снижающих высокотемпературное окисление.

Для определения защитных свойств разработанных модифицированных барьерных слоев и покрытий было необходимо:

- 1) для определения коррозионной стойкости установить параметры и корректные условия коррозионных испытаний в водной среде;
- 2) для определения проницаемости для водорода разработать метод, позволяющий определять скорость диффузии водорода в барьерных слоях и защитных покрытиях;
- 3) для оценки влияния облучения на свойства барьерных слоев и защитных покрытий на поверхности циркониевых изделий разработать метод, имитирующий воздействие нейтронного реакторного излучения, и расчетную модель.

Для этого:

- Разработана математическая модель кинетики поглощения водорода циркониевыми сплавами и изделиями с модифицированными барьерными слоями и покрытиями на параболической, кубической и линейной стадиях коррозии, позволившая определить параметры и корректные условия коррозионных испытаний в водной среде циркониевых сплавов и изделий с разработанными барьерными слоями и покрытиями.
- Разработан экспериментальный метод определения коэффициента диффузии водорода в барьерных слоях и покрытиях, нанесенных на поверхность циркониевых сплавов и изделий, позволивший определить проницаемость для водорода разработанных барьерных слоев и защитных покрытий.
- Разработан метод, имитирующий воздействие нейтронного реакторного излучения на свойства разработанных барьерных слоев и покрытий с помощью облучения быстрыми протонами на ускорителе, которое создает количество дефектов в поверхностных слоях, сравнимое с количеством дефектов от быстрых и тепловых нейтронов, и, как и реакторное излучение, приводит к эволюции микроструктуры и к упрочнению.
- Разработана математическая модель кинетики поглощения водорода сплавами циркония и циркониевыми компонентами ТВС с барьерными слоями и покрытиями в реакторных условиях, позволившая оценить влияние нейтронного излучения и определить связь между скоростью коррозии циркониевых компонентов с барьерными слоями и покрытиями и скоростью поглощения ими водорода в реакторных условиях.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Разработанные физические основы и метод управления структурно-фазовым состоянием циркониевых сплавов в результате введения в матричную структуру сплава упрочняющих упорядоченных структур (интерметаллидов и субоксидов), создающих в структуре сплава «упрочняющий каркас», что существенно в 2-4 раза повышает прочность циркониевых сплавов при сохранении их пластичности и коррозионной стойкости.
2. Разработанные физические основы и метод получения нанокompозитных циркониевых материалов в результате введения в циркониевый сплав углеродных наноструктур, обладающих способностью к необратимой сорбции поглощаемого цирконием водорода и более высокой емкостью по водороду по сравнению с цирконием, что позволяет на 30-40% повысить стойкость полученного нанокompозитного материала к водородному охрупчиванию.
3. Разработанные физические основы и синергетический метод создания композиционных циркониевых материалов, при котором 1) суммированный эффект от объединения компонентов, входящих в состав композиционного материала, превышает действие, оказываемое каждым компонентом в отдельности и в виде их простой суммы, в результате чего объединяются и повышаются положительные свойства и нивелируются отрицательные свойства циркониевых сплавов, входящих в состав композици-

онного материала, 2) в композиционном материале образуется высокоупорядоченная волокнистая гетерогенная и при этом неравновесная структура, при которой начинают проявляться новые свойства материала, которые в состоянии равновесия не проявляются. В результате, в созданных композиционных материалах достигается комбинация свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве: повышенный уровень механических свойств (в 1,3-3,0 раза) и трещиностойкости, повышение сопротивления ползучести (от 3 до 47 раз) и длительной коррозионной стойкости (в 1,5-2,0 раза) по сравнению с промышленными циркониевыми сплавами.

4. Метод модификации структурно-фазового состояния поверхности в результате облучения импульсными электронными и ионными пучками, создающими на поверхности циркониевых сплавов и изделий модифицированные барьерные слои, снижающие скорость поглощения водорода и обладающие повышенной в 2 и более раз износостойкостью.
5. Метод модификации поверхности циркониевых сплавов и изделий в результате магнитно-абразивного воздействия, основанный на комбинированном эффекте модифицирования структурно-фазового состояния поверхностного слоя под действием магнитного поля и возникающей высокотемпературной трибоплазмы, микролегирования и создания в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений, что в результате позволяет повысить сопротивление коррозионному воздействию.
6. Разработанные защитные покрытия, наносимые на поверхность циркониевых изделий ионно-плазменным напылением (электродуговым и магнетронным), микродуговым оксидированием, химико-термической обработкой, которые позволяют:
 - значительно, от 2 до 5 и более раз, повысить коррозионную стойкость циркониевых изделий в эксплуатационных условиях;
 - снизить уровень наводороживания циркониевых изделий до 2 раз;
 - повысить износостойкость циркониевых изделий, что дает возможность снизить коэффициент трения между оболочками твэлов и ячейками ДР в условиях сборки ТВС в 2 раза, а в условиях эксплуатации в 1,7 раза, и, в результате, повысить сопротивление циркониевых компонентов ТВС фреттинг-износу.
7. Разработанное многофункциональное трехслойное защитное покрытие, в котором каждый слой выполняет свою особую функцию: 1-й слой – защитный от водорода, 2-й – коррозионностойкий и 3-й – износостойкий. Для каждого из слоев используются соответствующие разработанные водородонепроницаемые, коррозионностойкие и износостойкие покрытия.
8. Разработанные защитные покрытия, существенно снижающие высокотемпературное (до 1200°C) окисление циркониевых изделий и позволяющие повысить коррозионную стойкость циркониевых компонентов ТВС в условиях аварийных ситуаций в реакторе от 2 до 7 раз.
9. Разработанный экспериментальный метод облучения ионами изотопов водорода (дейтерия) на ускорителе, который позволяет одновременно имитировать: 1) наводороживание циркониевых компонентов быстрыми протонами при эксплуатации; 2) воздействие реакторного излучения, при этом в поверхностных слоях циркониевых компонентов создается количество дефектов, сравнимое с количеством дефектов от быстрых и тепловых нейтронов при эксплуатации в реакторе, которое также, как реакторное облучение, приводит к эволюции микроструктуры и к упрочнению.

Разработанный метод позволяет 1) определить проницаемость для водорода разработанных барьерных слоев и покрытий, и определить коэффициенты диффузии водорода в тонких барьерных слоях и покрытиях, нанесенных на поверхность циркониевых изделий; 2) оценить влияние облучения.
10. Разработанная математическая модель кинетики поглощения водорода сплавами циркония и циркониевыми изделиями с модифицированными барьерными слоями и защитными покрытиями на параболической, кубической и линейной стадиях коррозии (оксидирования) в водной среде, позволившая:
 - определить константы скорости коррозии и энергию активации коррозионного процесса циркониевых сплавов, а также проницаемость для водорода образующейся на их поверхности оксидной пленки;
 - установить зависимости, связывающие толщину оксидной пленки, образующейся на поверхности циркониевых сплавов в результате коррозии, ее проницаемость по водороду, с количеством поглощенного цирконием в процессе коррозии водорода;

- определить параметры и корректные условия коррозионных испытаний циркониевых сплавов и изделий с разработанными барьерными слоями и покрытиями.
- 11. Разработанная математическая модель кинетики поглощения водорода сплавами циркония и циркониевыми компонентами ТВС с модифицированными барьерными слоями и защитными покрытиями в реакторных условиях, позволяющая:
 - оценить влияние нейтронного реакторного излучения и определить связь между скоростью коррозии сплавов циркония и циркониевых компонентов ТВС и скоростью поглощения ими водорода в реакторных условиях;
 - установить, что для обеспечения уменьшения количества поглощаемого циркониевыми сплавами или изделиями водорода необходимо, чтобы проникаемость наносимого на их поверхность защитного покрытия или барьерного слоя была ниже проникаемости оксида циркония, а толщина покрытия и барьерного слоя превышала защитную толщину оксида 2 мкм.

Вывод к защищаемым положениям:

Совокупность проведенных исследований и разработанных физических методов дает возможность:

- с помощью введения в матричную структуру сплава упрочняющих (армирующих) упорядоченных структур (интерметаллидов и субоксидов) повысить прочность циркониевых сплавов; методом твердофазного модифицирования углеродными наноструктурами снизить вероятность их водородного охрупчивания; с помощью синергетического метода получить композиционные циркониевые материалы, объединяющие положительные свойства и нивелирующие отрицательные свойства циркониевых сплавов, входящих в их состав, что, в результате, обеспечивает в созданных композиционных материалах достижение комбинации свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве, таких, как высокая прочность и длительная коррозионная стойкость, высокое сопротивление ползучести и трещиностойкости;
 - а в результате модификации структурно-фазового состояния поверхности и создания на поверхности циркониевых изделий защитных покрытий повысить их износостойкость, снизить уровень наводороживания и повысить коррозионную стойкость, как в нормальных условиях эксплуатации реактора, так и в аварийных режимах.
- что, в результате, позволит повысить эксплуатационные свойства изготовленных из этих материалов циркониевых компонентов ТВС и обеспечит их работоспособность в жестких условиях эксплуатации активных зон легководных реакторов нового поколения.

Причем разработанные методы могут быть использованы как каждый в отдельности, так и в разных сочетаниях, в зависимости от того, какой набор свойств у циркониевых сплавов и циркониевых изделий необходимо получить.

Научная новизна работы:

1. Впервые комплексно поставлена и решена задача повышения свойств российских циркониевых сплавов до значений, существенно превосходящих известные аналоги, что открывает перспективы их использования в качестве конструкционных материалов компонентов активных зон для жестких условий эксплуатации легководных реакторов нового поколения.
2. Разработаны физические основы управления структурно-фазовым состоянием и свойствами циркониевых сплавов без изменения их основного легирующего состава:
 - В результате введения в матричную структуру сплава упрочняющих упорядоченных структур (интерметаллидов и субоксидов), создающих в структуре сплава «упрочняющий каркас», повышающий прочность сплава при сохранении его пластичности и коррозионной стойкости;
 - Впервые в результате твердофазного модифицирования циркониевого сплава углеродными наноструктурами, основанного на способности углеродных наноструктур к необратимой сорбции поглощаемого сплавом водорода, что повышает стойкость полученного в результате нанокомпозитного материала к водородному охрупчиванию.
3. Впервые разработаны физические основы и синергетический метод создания композиционных циркониевых материалов, базирующиеся на 2-х эффектах:
 - комбинированном синергетическом действии компонентов, из которых создан композиционный материал, при котором суммированный эффект от объединения компонентов превышает действие, оказываемое каждым компонентом в отдельно-

сти и в виде их простой суммы, в результате чего объединяются и повышаются положительные свойства и нивелируются отрицательные свойства циркониевых сплавов, входящих в состав композиционного циркониевого материала, что, в результате, обеспечивает в созданных композиционных материалах достижение комбинации свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве: повышенный уровень механических свойств и сопротивления ползучести, повышенные трещиностойкость и коррозионная стойкость;

- получения в созданных композиционных циркониевых материалах высокоупорядоченной волокнистой гетерогенной и при этом неравновесной структуры, при которой начинают проявляться новые свойства материала, которые в состоянии равновесия не проявляются.
4. Впервые разработан новый принцип создания коррозионностойкого слоя на поверхности циркониевых сплавов и изделий с помощью магнитно-абразивного воздействия, основанный на комбинированном эффекте модифицирования структурно-фазового состояния поверхностного слоя под действием магнитного поля и возникающей высокотемпературной трибоплазмы, микролегирования и создания в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений, что в результате позволило повысить сопротивление коррозионному воздействию.
 5. Разработаны эффективные методы повышения коррозионной и износостойкости, снижения уровня наводороживания циркониевых сплавов и изделий за счет создания на их поверхности модифицированных барьерных слоев и защитных покрытий:
 - в результате облучения импульсными электронными и ионными пучками, повышающими прочность и износостойкость поверхностного слоя и снижающими скорость поглощения водорода;
 - с помощью создания на поверхности защитных покрытий в результате ионно-плазменного напыления (электродугового или магнетронного), микродугового оксидирования и химико-термической обработки:
 - коррозионностойких покрытий, позволяющих повысить коррозионную стойкость циркониевых компонентов ТВС в эксплуатационных условиях;
 - водородонепроницаемых покрытий, снижающих уровень их наводороживания;
 - износостойких покрытий, позволяющих снизить коэффициент трения, и, в результате, повысить сопротивление циркониевых компонентов фреттинг-износу.
 6. Впервые разработан новый вид многофункционального трехслойного защитного покрытия для циркониевых сплавов и изделий, в котором каждый слой выполняет свою особую функцию: 1-й слой – защитный от водорода, 2-й – коррозионностойкий и 3-й – износостойкий.
 7. Впервые, применительно к циркониевым компонентам ТВС активных зон легководных реакторов, предложена и реализована концепция повышения коррозионной стойкости в аварийных ситуациях (при высоких температурах) с помощью нанесения на поверхность защитных покрытий, увеличивающих коррозионную стойкость циркониевых компонентов в аварийных режимах.
 8. Создана многопараметрическая матричная модель выбора состава защитного покрытия, его структурно-фазового состояния, свойств и метода нанесения, включающая в себя несколько уровней матриц параметров выбора и последовательных фильтров, позволяющих отсеивать покрытия, не удовлетворяющие требуемым параметрам, и отбирать наиболее оптимальные варианты состава покрытия, его структурного состояния и свойств.
 9. Впервые разработан и реализован экспериментальный метод определения коэффициента диффузии водорода в барьерных слоях и покрытиях, нанесенных на поверхность циркониевых сплавов и изделий, путем облучения поверхностного слоя ионами изотопов водорода (дейтерия) на ускорителе, позволяющий имитировать: 1) наводороживание циркониевых компонентов ТВС быстрыми протонами в процессе эксплуатации; 2) воздействие реакторного излучения. Разработанный метод позволяет определять проницаемость для водорода разрабатываемых барьерных слоев и защитных покрытий.
 10. Впервые разработана математическая модель кинетики поглощения водорода сплавами циркония на параболической, кубической и линейной стадиях коррозии, позволяющая определить: 1) параметры и корректные условия коррозионных испытаний в водной среде циркониевых сплавов и изделий с разрабатываемыми барьерными слоями и защитными покрытиями; 2) константы скорости коррозии и энергию активации коррозионного процесса циркониевых сплавов, а также проницаемость для водорода

образующейся на их поверхности оксидной пленки; 3) зависимости, связывающие толщину оксидной пленки, образующейся на поверхности циркониевых сплавов в результате коррозии, ее проницаемость по водороду, с количеством поглощенного циркониевыми сплавами в процессе коррозии водорода.

11. Впервые разработана математическая модель кинетики поглощения водорода циркониевыми сплавами и компонентами ТВС с модифицированными барьерными слоями и защитными покрытиями в реакторных условиях, позволяющая оценить влияние нейтронного реакторного излучения и определить связь между скоростью коррозии циркониевых сплавов и компонентов и скоростью поглощения ими водорода в реакторных условиях.

Теоретическая значимость работы:

Результаты работы имеют фундаментальный научный характер и вносят значительный вклад в развитие физики конденсированного состояния, так как позволили разработать научные основы **создания модифицированных и композиционных циркониевых сплавов** с повышенным комплексом свойств и методы управления структурно-фазовым состоянием и свойствами сплавов без изменения их основного легирующего состава, а также разработать экспериментальные методы и математические модели для изучения поведения этих сплавов в условиях, моделирующих условия эксплуатации в реакторе, что открывает перспективы для их использования в качестве конструкционных материалов активных зон в жестких условиях эксплуатации ядерных реакторов нового поколения.

Практическая значимость работы:

1. Разработаны физические основы и методы модификации циркониевых сплавов и поверхности циркониевых изделий, которые могут быть использованы для повышения эксплуатационных свойств компонентов активных зон легководных реакторов.
2. Сформирован научный задел для производства циркониевых компонентов из модифицированных и композиционных циркониевых сплавов со свойствами, повышенными до значений, существенно превосходящих известные аналоги, а также с защитными покрытиями, снижающими уровень наводороживания и повышающими износостойкость при работе в жестких условиях активных зон легководных реакторов нового поколения, как в нормальных условиях эксплуатации, так и в аварийных режимах. Что позволит обеспечить технологический суверенитет РФ.

Практическая значимость диссертации подтверждается ее выполнением в рамках научных договоров и контрактов, финансируемых Госкорпорацией «Росатом» в рамках Федеральной целевой программы «Национальная технологическая база» подраздел «Технологии ядерной энергетики нового поколения» и Тематического плана Госкорпорации «Росатом».

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на 39 российских и международных конференциях: 5-й конференции по реакторному материаловедению (Дмитровград, 1997); Russian-French Seminar on Radiation Effects in Nuclear Materials (Moscow, 1998); 13-15 и 18 Международных конференциях по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, 1998, 2002, 2008); Конференциях материаловедческих обществ России (Ершово, 2008); Международных конференциях «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» IHISM (Саров, 2004, 2009); Международных конференциях «Водородная обработка материалов» BOM (Донецк, 2001, 2004); 5-м Собрании металлургов России (Краснодар, 2001); 7th International Conference on Material Issues in Design, Manufacturing and Operation of Nuclear Power Plants Equipment (St.Petersburg, 2002); Конференциях «Материалы ядерной техники» МАЯТ (Агой, 2002); Международных школах IHISM (2004, 2005, 2008, 2009, 2010); International Conference «Top Fuel 2009» (Paris, France, 2009); XXXIX международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2009); 2010 LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPМ (Orlando, USA, 2010); Конференциях "Физикохимия ультрадисперсных (нано) систем" (Ижевск-2010, Анапа-2012); 2011 Water Reactor Fuel Performance Meeting TopFuel/WRFPМ-2011 (Chengdu, China, 2011); International Conference "GLOBAL 2011" (Makuhari Messe, Japan, 2011); Energy and Materials Research Conference EMR2012 (Torremolinos, Spain, 2012); 17th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry (Hyderabad, India, 2013); МНТК НИКИЭТ-2018 (Москва, 2018); LWR Fuel Performance/TopFuel/WRFPМ (Charlotte, USA, 2013); International Conference Top Fuel (Zurich, Switzerland-2015, Jeju, Korea-2017); Международных конференциях «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР» МНТК (Подольск-2013, Москва-2014, Подольск-2017, Москва-2024); «ТехИнноПром» (Минск, 2024); Конференции НТК-2024, Семинаре Абабяновские чтения-2024; Научной сессии МИФИ (Москва, 2011, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 119 работ, из них 2 в главах двух монографий; 52 статьи в российских и зарубежных рецензируемых журналах, в том числе 23 статьи в журналах из перечня ВАК, 25 статей в журналах, индексируемых в базах данных Scopus и 16 статей в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science; 56 публикации в материалах российских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 272 наименований и содержит 378 страниц, в том числе 248 рисунков и 95 таблиц.

Личный вклад автора. Все выполненные исследования инициированы лично автором, проведены под его руководством, им лично или при его непосредственном участии.

1. ФАКТОРЫ, ВОЗДЕЙСТВУЮЩИЕ НА СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ В АКТИВНОЙ ЗОНЕ ЛЕГКОВОДНОГО РЕАКТОРА

Выполнен анализ факторов, воздействующих на свойства циркониевых сплавов в активной зоне легководного реактора. Дан обзор литературных данных по процессам коррозии и наводороживания циркония и его сплавов.

Проведены испытания и исследования факторов, влияющих на коррозию и наводороживание циркония, сплавов циркония и циркониевых изделий.

Отражено состояние решаемой проблемы. Обоснована актуальность поставленных задач.

2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Описаны использованные в работе методы исследований и методики проведения испытаний.

3. МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Был проведен анализ традиционных методов, используемых для изменения свойств металлов и сплавов: 1) подбор легирующих элементов и их количества; 2) выбор оптимальных режимов закалки и отпуска; 3) использование различных способов термомеханической обработки. Результаты анализа показали ограниченность возможностей такого подхода для обеспечения комплекса оптимальных физико-механических и коррозионных свойств сплавов и изготавливаемых из них изделий.

Разработка новых сплавов и их реакторное обоснование требуют длительного времени (десятилетия) и вызывают значительные трудности, поскольку достигнутые свойства циркониевых сплавов подошли к их физическому пределу. Кроме того, состав и структурное состояние циркониевого сплава, необходимое для обеспечения наилучших физико-механических свойств и для обеспечения наилучших коррозионных свойств различны.

В данной работе для повышения свойств циркониевых сплавов разработаны физические основы и методы модификации их структурно-фазового состояния и управления свойствами без изменения основного легирующего состава.

В России основными циркониевыми сплавами являются сплавы системы Zr-Nb: с твердорастворным упрочнением Zr-1%Nb [Э110] и Zr-2,5%Nb [Э125]; с твердорастворно-интерметаллидным упрочнением Zr-1%Nb-(1,1-1,4)%Sn-(0,3-0,5)%Fe [Э635].

Механические свойства российских циркониевых сплавов, используемых в атомной энергетике, в рекристаллизованном состоянии приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Механические свойства российских циркониевых сплавов

Сплав	Температура испытаний					
	20°C			400°C		
	σ_B МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ %	σ_B МПа	$\sigma_{0,2}$ МПа	δ %
Э110	350	200	30	180	90	38
Э125	450	280	28	270	180	22
Э635	590	500	16	288	253	18

3.1. МОДИФИКАЦИЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ УПОРЯДОЧЕННЫМИ СТРУКТУРАМИ

3.1.1. Физические основы упрочнения циркониевых сплавов с помощью введения упорядоченных структур

Чтобы повысить прочностные свойства циркониевого сплава, т.е. упрочнить его, не изменяя других важных свойств (коррозионной стойкости, уровня наводороживания и др.), необходимо найти способ упрочнения циркониевой матрицы, при этом не изменяя основного легирующего состава сплава, определяющего его свойства.

Для этого были разработаны физические основы упрочнения, так называемого армирования, циркониевых сплавов, которые заключаются в следующем.

В матрицу сплава добавляется упрочняющий (армирующий) компонент, который должен влиять только на прочность сплава, но не оказывать отрицательного влияния на другие его свойства. Для этого температура плавления армирующего компонента должна быть выше температуры плавления сплава, что позволит избежать его растворения в сплаве, т.е. смешивания с компонентами сплава, в процессе выплавки.

Для большего эффекта в качестве упрочняющих компонентов необходимо использовать соединения с упорядоченной структурой (называемые сверхструктурными), добавление которых приведет к изменению структурного состояния сплава и позволит получить у созданных армированных сплавов гетерогенную структуру (неоднородную систему, состоящую из двух или более однородных частей) с дисперсионным принципом упрочнения, обеспечивающую значительное повышение их прочностных свойств.

Введение в сплав небольших количеств сверхструктурных (упорядоченных) соединений приведёт к образованию в структуре сплава участков с изменённой упорядоченной структурой, повторяющихся с определенной регулярностью и создающих таким образом новую структуру с другим периодом чередования. В результате произойдёт перевод сплава в некоторых локализованных объемах в упорядоченное состояние, образуя систему, состоящую из упорядоченных и неупорядоченных областей. В процессе упорядочения происходят радикальные изменения механических, магнитных, тепловых, электрических, коррозионных и других свойств сплава, что является основой для создания циркониевых материалов с комплексом оптимальных (повышенных) свойств.

В результате в созданном армированном материале образуется комплекс свойств, не только отражающий исходные свойства входящих в него компонентов, но и включающий повышенные прочностные свойства, которыми исходный материал не обладал.

В итоге будет получен армированный материал, состоящий из пластичной основы – матрицы (сплава), и наполнителей, играющих упрочняющую роль. То есть армирующие компоненты образуют упрочняющий каркас внутри пластичной матрицы (сплава), не смешиваясь с ней. Типичным примером армированного материала является железобетон, в котором высокая прочность на сжатие бетона сочетается с прочностью на растяжение железных прутьев.

Введённые в циркониевый сплав армирующие компоненты будут воспринимать основную долю действующей на сплав нагрузки, а матрица (или связующее) будет обеспечивать совместную работу армирующих компонентов. При этом механическое поведение полученного армированного сплава будет определяться соотношением свойств матрицы и армирующих компонентов, а также прочностью связи между ними.

Эффективность и работоспособность армированного материала будет зависеть от правильного выбора исходных компонентов и способа их совмещения, призванного обеспечить прочную связь между компонентами при сохранении их первоначальных характеристик.

В армированных циркониевых сплавах специально подобранные армирующие компоненты обеспечат необходимые (повышенные) механические свойства, а матрица не только обеспечит совместную работу армирующих компонентов, но и их защиту от механических повреждений и агрессивного воздействия среды (теплоносителя). То есть армирующий компонент будет определять прочность, жесткость и деформируемость армированного сплава, а матрица обеспечит его монолитность, передачу напряжений и стойкость к различным внешним воздействиям, т.е. его коррозионную стойкость.

3.1.2. Результаты исследований

Разработаны физические основы и метод упрочнения циркониевых сплавов упорядоченными структурами, который был опробован на наименее прочном, но наиболее коррозионностойком сплаве $Zr-1\%Nb$ (Э110).

В качестве упрочняющих упорядоченных соединений были использованы интерметаллиды и субоксиды.

В сплав $Zr-1\%Nb$ вводились следующие соединения с упорядоченной структурой: интерметаллиды – $ZrAl$, $ZrAl_2$, $ZrAl_3$, $ZrFe_2$, $ZrCr_2$ и субоксиды – $ZrMo_2$, Zr_3O , Ti_3O .

3.1.2.1. Механические свойства армированных сплавов

Результаты исследований показали эффективность упрочнения (армирования) циркониевых сплавов упорядоченными структурами, приводящего к существенному повышению их механических свойств.

Полученные результаты представлены в табл. 3.2 (где даны средние значения, определенные на 3-х образцах).

Таблица 3.2. Сравнение механических свойств промышленных сплавов циркония со свойствами сплава Э110, упрочненного интерметаллидами и субоксидами

Т, °С	Сплав																	
	Э110														Э125		Э635	
	Э110 исх.		Э110 +ZrCr ₂		Э110 +ZrAl		Э110 +ZrFe ₂		Э110 +Ti ₃ O		Э110 +Zr ₃ O		Э110 +ZrMo ₂					
	σ _{0,2} МПа	δ	σ _{0,2} МПа	δ	σ _{0,2} МПа	δ	σ _{0,2} МПа	δ	σ _{0,2} МПа	δ	σ _{0,2} МПа	δ	σ _{0,2} МПа	δ				
20	200	30	353	26	373	23	376	20	386	27	580	22	606	23	280	28	500	16
400	90	38	236	23	250	21	210	24	270	23	333	24	420	18	180	22	253	18

Прочность ($\sigma_{0,2}$) сплава Э110 в зависимости от типа и количества вводимых армирующих соединений удастся повысить при температуре 20°С до 205%, при температуре 400°С – до 366%, при этом пластичность (δ) остается на достаточно высоком уровне. Как видно из табл. 3.2, полученные композиции сплава Э110 по прочности при температурах 20-400°С существенно превосходят более прочный сплав Э125, а композиции Э110+Zr₃O и Э110+ZrMo₂ даже самый прочный сплав Э635.

3.1.2.2. Армированный сплав Э110+ZrFe₂

Помимо высоких механических свойств важным свойством циркониевых сплавов в качестве материала для компонентов ТВС является их коррозионная стойкость.

Mo, Al и O ускоряют коррозию чистого циркония. При этом необходимо отметить, что введение в цирконий любого легирующего элемента ухудшает сопротивление коррозии чистого циркония. Fe является единственным элементом, практически не ухудшающим коррозию циркония. Кроме этого, железо используется как легирующий элемент в приготовлении промышленных сплавов циркония (сплав Э635).

Интерметаллическое соединение ZrFe₂ имеет упорядоченную структуру и температуру плавления $T_{пл.} \sim 1975^\circ\text{C}$, что позволяет сохранить после плавления сплава Э110 ($T_{пл.} \sim 1860^\circ\text{C}$) введенные в расплав кластеры ZrFe₂ и при кристаллизации получить дисперсное упрочнение сплава. Поэтому для дальнейшего изучения был выбран интерметаллид ZrFe₂, как наиболее оптимальный по сочетанию физико-механических и коррозионных свойств. Было исследовано два варианта армированного сплава Э110 с разным содержанием интерметаллида ZrFe₂: сплав АМ-1 и сплав АМ-2.

Микроструктура армированного сплава Э110+ZrFe₂

Структура исходного отожженного сплава Э110 состоит из твердого раствора α -Zr в виде равноосных зерен со средним размером ~ 5 мкм и равномерно распределенных дисперсных частиц второй фазы β -Nb.

Исследования микроструктуры полученных армированных сплавов (рис. 3.1), показали, что армирование интерметаллидом ZrFe₂ приводит к появлению в структуре сплава Э110 дополнительной дисперсной фазы (с размером частиц $\sim 0,1-0,3$ мкм), относящейся к системе Zr-Fe. Можно отметить увеличенное количество этой фазы в сплаве АМ-2.

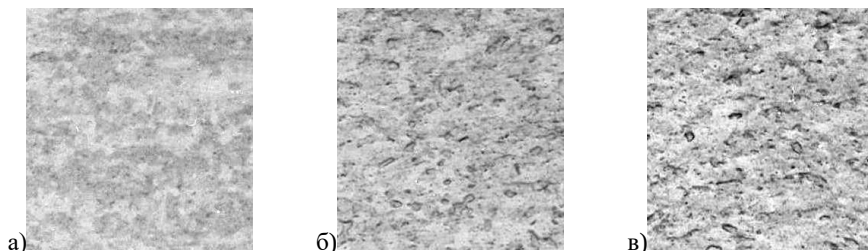


Рис. 3.1. Микроструктура сплава Э110 и армированных сплавов в поперечном направлении: а) сплав Э110; б) сплав АМ-1; в) сплав АМ-2

Механические свойства и коррозионная стойкость армированного сплава Э110+ZrFe₂

Механические свойства армированных сплавов АМ-1 и АМ-2 приведены в табл. 3.3, из которой видно, что при практически одинаковых значениях относительного удлинения (δ) пределы прочности (σ_B) и текучести ($\sigma_{0,2}$) армированных сплавов превосходят аналогичные характеристики сплава Э110:

- у сплава АМ-1: σ_B на 19% больше, а $\sigma_{0,2}$ на 36% больше, чем у сплава Э110;
- у сплава АМ-2: σ_B на 37% больше, а $\sigma_{0,2}$ на 71% больше, чем у сплава Э110.

Кроме того, σ_B и $\sigma_{0,2}$ у сплава АМ-2 больше, чем у более прочного сплава Э125.

Таблица 3.3. Механические и коррозионные свойства сплава Э110 и сплавов АМ-1 и АМ-2, армированных интерметаллидом ZrFe₂

Материал	Механические свойства при 20°C			Коррозионные свойства (привес, мг/дм ²)	
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	при 400°C, 72 ч	при 360°C, 300 сут.
Э110	<u>335-360</u> 350	<u>200-235</u> 220	<u>41-48</u> 45	42,05	20,13
АМ-1	<u>410-420</u> 415	<u>290-310</u> 300	<u>44-47</u> 45	42,08	20,11
АМ-2	<u>475-482</u> 480	<u>360-380</u> 376	<u>40-42</u> 41	42,08	20,13

Для сравнительной оценки коррозионной стойкости сплава Э110 и армированных сплавов АМ-1 и АМ-2 были проведены коррозионные испытания в паре при температуре 400°C и давлении 20,3 МПа (см. табл. 3.3).

С целью изучения влияния армирования на коррозию сплава Э110 в эксплуатационных условиях были проведены коррозионные испытания в воде при 360°C (температуре эксплуатации твэлов эволюционных и инновационных легководных реакторов) и давлении 18,6 МПа.

Результаты коррозионных испытаний (см. табл. 3.3) показали, что армирование сплава Э110 интерметаллидом ZrFe₂ не снижает его высокой коррозионной стойкости.

3.1.3. Анализ результатов исследований

Изменение прочностных свойств армированных материалов по сравнению со сплавом Э110 обусловлено изменением структурно-фазового состояния сплава Э110 в результате введения в него дополнительных упрочняющих компонентов.

Исходный сплав Э110 состоит из твердого раствора α -Zr и частиц β -Nb. Армирование за счет вводимых упорядоченных соединений приводит к появлению в структуре получаемых материалов дополнительной дисперсной фазы, состоящей из упрочняющих частиц, и к образованию гетерогенной структуры с дисперсионным принципом упрочнения, обеспечивающей значительное повышение прочностных характеристик.

Существенные различия по степени упрочнения сплава Э110 в зависимости от вида вводимых армирующих компонентов позволяют предположить, что факторами, влияющими на прочность армированных сплавов, являются атомная масса и химическая природа вводимых соединений.

Удельное упрочнение определяется из отношения: $\sigma_{0,2 \text{ уд.}} = \sigma_{0,2 \text{ арм.}} - \sigma_{0,2 \text{ исх.}}/C$, где $\sigma_{0,2 \text{ исх.}}$ – значения предела текучести при 20°C сплава Э110 в исходном состоянии; $\sigma_{0,2 \text{ арм.}}$ – значения предела текучести при 20°C сплава Э110 после армирования; C – содержание армирующего соединения в сплаве (масс.%). Среди изученных армирующих соединений наибольшее удельное упрочнение обеспечивается при введении субоксидов.

Отношение удельного упрочнения к атомной массе позволяет определить значение атомной массы соединения, которое лучше использовать для упрочнения: величина данного отношения для субоксидов 1,2-1,3 МПа/(ед. ат. массы), для интерметаллидов – 0,34-0,72 МПа/(ед. ат. массы). Это отношение может быть использовано для расчетов требуемого количества армирующего соединения, которое необходимо ввести в сплав, в зависимости от уровня механических свойств сплава, которые необходимо получить.

Кроме указанного влияния атомной массы на упрочнение, необходимо отметить зависимость упрочнения от типа соединения. Так, при практически одинаковой атомной массе Zr_3O (289,6) и $ZrMo_2$ (282), субоксид Zr_3O обеспечивает удельное упрочнение 380 МПа, а интерметаллид $ZrMo_2$ – 205 МПа. Такое различие можно объяснить влиянием различия атомной связи: жесткой ковалентной связи атомов у субоксида Zr_3O и более однородной металлической связи у интерметаллида $ZrMo_2$.

Частицы армирующих соединений в структуре сплава Э110 распределяются равномерно по сечению и имеют морфологию, мало зависящую от типа соединения. Армирование твердых растворов готовыми интерметаллидами превращает сплавы в своего рода композиты, свойства которых определяются природой частиц: типом кристаллической решетки, величинами модуля сдвига и модуля упругости, температурой плавления.

Интерметаллиды, вводимые в сплавы в готовом виде, отличаются от интерметаллидов, полученных плавкой и образующихся при распаде твердых растворов в процессе старения. Главное отличие состоит в том, что интерметаллиды, вводимые в сплавы в готовом виде, имеют стехиометрический состав (постоянный качественный и количественный состав) и стабильную структуру высокотемпературного происхождения, устойчивую и не подверженную коагуляции при температуре ниже температуры плавления.

Введение в сплав готовых интерметаллидов обеспечивает строгое соблюдение состава сплава. Частицы интерметаллидов при плавке равномерно распределяются по объему заготовки.

Армирование готовыми интерметаллидами позволяет повысить жаропрочность сплава за счет эффективного сопротивления частиц движению дислокаций, а также повысить стабильность твердого раствора (уменьшить степень распада) вследствие перераспределения напряжений и снижения их уровня в твердом растворе.

Сплавы, упрочненные готовыми армирующими соединениями, состоят из пластичной основы (твердого раствора) и равномерно распределенных дисперсных частиц армирующих соединений. Упрочнение таких сплавов происходит по механизму Орована путем обигания дисперсных частиц армирующих соединений дислокациями, оставляющими вокруг частиц дислокационные тупели. Вводимые армирующие соединения являются более «жесткими», чем матрица, т.е. их модуль сдвига больше модуля сдвига матрицы $G_n > G_m$. В этом случае уровень упрочнения сплава определяется расстоянием между армирующими соединениями – чем меньше это расстояние, тем больше сопротивление движению дислокаций и выше упрочнение. При применении дисперсных армирующих соединений с упорядоченной структурой наблюдается дополнительное возрастание прочности за счет наличия упорядоченной структуры соединений. В связи с этим, более высокое упрочнение при армировании субоксидами Zr_3O и Ti_3O , по сравнению с интерметаллидами, можно объяснить влиянием упорядоченной структуры субоксидов.

Готовые соединения при армировании выполняют роль упрочнителей со свойствами, отличными от свойств металлов, в которые они вводятся. Расчетные количества элементов (кроме циркония), используемых в армирующих соединениях, составляют (масс.%): $Mo=1,34$; $Fe=1,1$; $Cr=1,04$; $Al=0,88 \div 1,02$ и $O=0,055$. При этом легирование сплава Э110 отдельно каждым элементом в указанных расчетных количествах не может повысить прочность сплава до уровня, полученного в данной работе, т.е. прирост упрочнения определяется действием субоксидов и интерметаллидов.

3.1.4. Выводы

Модификация структурно-фазового состояния циркониевых сплавов в результате введения в матричную структуру сплава упрочняющих (армирующих) упорядоченных структур, создающих в структуре «упрочняющий каркас», существенно в 2-4 раза повышает прочность циркониевых сплавов при сохранении их пластичности и коррозионной стойкости, что делает данный метод перспективным при разработке сплавов на основе циркония и для упрочнения существующих циркониевых сплавов.

3.2. ТВЕРДОФАЗНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

3.2.1. Физические основы твердофазного модифицирования циркониевых сплавов углеродными наноструктурами

Водород, поглощаемый циркониевыми сплавами в процессе эксплуатации в контакте с водяным теплоносителем, при превышении предела растворимости водорода в цирконии образует с цирконием хрупкие гидриды, которые выделяются в циркониевом сплаве в виде второй фазы и изменяют механические свойства сплава. При этом происходит охрупчивание сплава, потеря его пластичности и возникает потенциальная склонность к хрупкому разрушению и замедленному гидридному растрескиванию.

Чтобы снизить вероятность хрупкого разрушения наводороженных циркониевых сплавов, необходимо найти способ нейтрализации поглощенного сплавами водорода. Для этого в диссертационной работе было предложено добавлять в сплав частицы, аккумулирующие, связывающие поглощаемый сплавом водород.

Для решения этой задачи и с целью подавления водородного охрупчивания циркониевых сплавов разработаны физические основы и метод твердофазного модифицирования циркониевых сплавов углеродными наноструктурами (УНС), основанный на введении в сплав УНС, обладающих высокой емкостью по водороду и способностью к необратимой сорбции водорода.

В результате необратимой сорбции УНС части водорода, поглощаемого циркониевым сплавом, уменьшается количество свободного водорода в объеме сплава. Следовательно, при одной и той же скорости поглощения водорода, количество свободного (несвязанного) водорода в сплаве, в который добавлены УНС, будет значительно меньше, чем в сплаве без УНС. Уменьшение в сплаве количества несвязанного водорода уменьшит количество выделяемых в нем гидридов, приводящих к охрупчиванию сплава.

УНС обладают рядом уникальных свойств, обусловленных особенностью их структуры: хорошими адсорбционными свойствами, способностью к аккумулярованию газов, химической и термической стабильностью, большой прочностью в сочетании с высокими значениями упругой деформации.

УНС могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода.

Несмотря на то, что УНС, особенно углеродные нанотрубки (УНТ), способны активно поглощать целый спектр различных газов (CO , CO_2 , C_xH_y , NO , NO_2 , CF_4 и др.), с практической точки зрения наибольший интерес представляет их сорбционная способность по отношению к водороду.

УНТ имеют диаметр 1...50 нм и длину до нескольких микрометров и образуют новый класс квазидномерных нанообъектов. Сорбционная способность УНТ связана, в первую очередь, с морфологическими особенностями их строения – наличием внутренних полостей и межслоевых пространств, сростков нанотрубок, устойчивых агломератов, а также достаточно большой удельной поверхностью до $200 \text{ м}^2/\text{см}^3$ (в случае многослойных нанотрубок).

УНТ совмещают комплекс уникальных характеристик, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошую электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, магнитные характеристики, химическую и термическую стабильность, большую прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации.

УНТ диаметром 1,2 нм при температуре 140°C и давлении 40 кПа могут сорбировать водород в количестве 5...10 масс.% или $20 \text{ кг}/\text{м}^3$. Специально обработанные (отжиг 2 ч при 500°C) УНТ диаметром 1,85 нм могут хранить при комнатной температуре и давлении 10 МПа до 4,2% H_2 от своей массы (атомное отношение $\text{H} : \text{C} = 0,52$).

Так как поглощаемый циркониевыми компонентами в процессе эксплуатации водород будет частично или полностью сорбироваться добавленными УНС, то это позволит уменьшить количество образующихся в циркониевых компонентах гидридов, а, следовательно, снизит вероятность их водородного охрупчивания и повысит трещиностойкость.

3.2.2. Результаты исследований

В результате введения в сплав Э110 углеродных модификаторов (наноструктур) фуллеренов и нанотрубок были получены нанокompозитные циркониевые материалы с повышенным сопротивлением водородному охрупчиванию.

3.2.2.1. Микроструктура сплавов с углеродными модификаторами

Микроструктура исходного сплава Э110 (полученного горячим прессованием порошка) без модификаторов имеет вид равноосных зерен с размером 5-7 мкм (рис. 3.2 а), а в нанокompозитных материалах с углеродными модификаторами (рис. 3.2 б и в) наблюдается игольчатая структура мартенситного типа с толщиной иголок менее 2 мкм.

В образцах с углеродными нанотрубками (рис. 3.2 б) иголки мартенситного типа расположены в более крупных зернах с размером 40-60 мкм, имеющих четко выраженные границы. В образцах с фуллеренами (рис. 3.2 в) таких образований не выявлено, а иголки равномерно распределены по образцу.

Таким образом, введение углеродных модификаторов существенно изменяет микроструктуру циркониевого сплава – вместо равноосных зерен возникает игольчатая структура мартенситного типа.

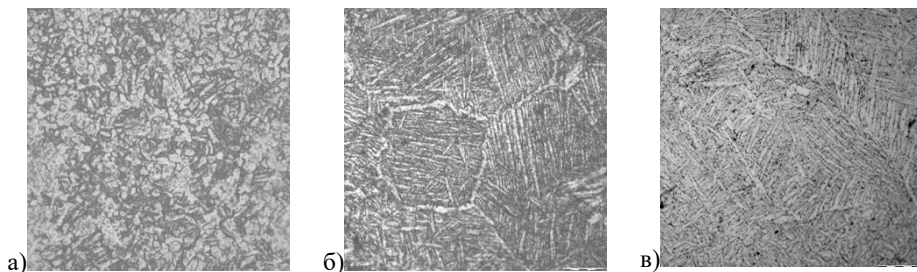


Рис. 3.2. Микроструктура сплава Э110 (полученного горячим прессованием порошка): а) без модификаторов; б) с углеродными нанотрубками; в) с фуллеренами

3.2.2.2. Механические характеристики сплавов с углеродными модификаторами



Рис. 3.3. Микротвердость сплавов циркония с добавками углеродных модификаторов

Микротвердость по Виккерсу полученных образцов была измерена при нагрузке 100 г и времени выдержки 10 с. Результаты представлены на рис. 3.3. Микротвердость образцов сплава Э110 без модификаторов составляет 170 кгс/мм², а в образцах с фуллеренами и углеродными нанотрубками увеличивается соответственно до 203 и 275 кгс/мм².

Таким образом, введение в сплав Э110 углеродных модификаторов приводит к повышению его механических характеристик.

3.2.2.3. Коррозионная стойкость сплавов с углеродными модификаторами

Для сравнительной оценки коррозионной стойкости сплава Э110 и сплава Э110 с модификаторами проведены коррозионные испытания: 1) в паре при 400°C и давлении 20,3 МПа 72 ч; 2) в воде при 360°C и давлении 18,6 МПа 300 сут., результаты которых приведены в табл. 3.4.

Полученные результаты показали, что добавление в сплав Э110 углеродных модификаторов не снижает его высокой коррозионной стойкости.

Таблица 3.4. Результаты коррозионных испытаний при 400°C и давлении 20,3 МПа

Материал	Привес, мг/дм ²	
	при 400°C	при 360°C
Э110 без модификаторов	43,10	21,05
Э110 с нанотрубками	43,05	21,35
Э110 с фуллеренами	43,12	21,38

3.2.2.4. Сопротивление водородному охрупчиванию сплавов с углеродными модификаторами

Чтобы определить, какое влияние оказывает модифицирование циркониевых сплавов углеродными наноструктурами на их сопротивление водородному охрупчиванию, были проведены исследования трещиностойкости образцов из сплава Э110 без модификаторов и модифицированного фуллеренами и нанотрубками.

Так как средний уровень наводороживания циркониевых компонентов ТВС ВВЭР после 3-4-х годичной кампании составляет $0,005 \pm 0,01$ мас.%, а в локальных зонах и в местах образования дефектов содержание водорода достигает $0,02 \pm 0,05$ мас.%, поэтому испытывались образцы, наводороженные до 0,005, 0,01, 0,02 и 0,05 мас.%.

В качестве характеристики трещиностойкости использовался критический J-интеграл (J_c). Образцы испытывались на внецентричное растяжение.

Таблица 3.5. Результаты исследования трещиностойкости при температуре 20°С образцов из сплава Э110 и из сплава Э110 с углеродными модификаторами

Содержание водорода, мас.%	J_c , КДж/м ²		
	Э110 без модификаторов	Э110 с нанотрубками	Э110 с фуллеренами
исх.	$\frac{297 \div 345}{339}$	$\frac{448 \div 469}{459}$	$\frac{380 \div 393}{389}$
0,005	$\frac{215 \div 228}{226}$	$\frac{300 \div 317}{305}$	$\frac{255 \div 273}{262}$
0,01	$\frac{233 \div 293}{268}$	$\frac{349 \div 373}{363}$	$\frac{298 \div 319}{307}$
0,02	$\frac{131 \div 155}{143}$	$\frac{185 \div 210}{193}$	$\frac{155 \div 172}{166}$
0,05	$\frac{87 \div 109}{88}$	$\frac{110 \div 123}{119}$	$\frac{98 \div 113}{101}$

Результаты испытаний, представленные в табл. 3.5, показали, что модифицирование сплава Э110 углеродными наноструктурами повышает его сопротивление водородному охрупчиванию: при модифицировании фуллеренами – на 15%, нанотрубками – на 35%.

3.2.3. Анализ результатов исследований

Повышение сопротивления водородному охрупчиванию сплава Э110 после твердофазного модифицирования углеродными наноструктурами явилось результатом сорбции части поглощенного сплавом водорода введенными в него углеродными наноструктурами (фуллеренами и нанотрубками), что уменьшило количество свободного, несвязанного водорода в полученном нанокompозитном материале. Уменьшение в материале количества несвязанного водорода уменьшило количество образовавшихся в нем гидридов, что, в результате, привело к повышению трещиностойкости материала.

3.2.4. Выводы

Главным новым функциональным качеством нанокompозитных циркониевых материалов модифицированных углеродными наноструктурами является повышение их трещиностойкости, т.е. сопротивления водородному охрупчиванию.

4. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Циркониевый сплав для компонентов ТВС должен обладать одновременно высокими механическими, радиационными и коррозионными свойствами, а также высоким сопротивлением ползучести и водородному охрупчиванию, т.е. высокой трещиностойкостью. Получить такой комплекс свойств в одном циркониевом сплаве, изменяя только его химсостав, невозможно. Наиболее коррозионностойкий сплав $Zr-1\%Nb$ [Э110] обладает наименьшими механическими свойствами. Повышение механических и радиационных свойств сплава $Zr-1\%Nb$ [Э110] добавлением Sn и Fe привело к существенному повышению коррозии и наводороживания у полученного сплава $Zr-1\%Nb-(1,1-1,4)\%Sn-(0,3-0,5)\%Fe$ [Э635].

Поэтому были проведены исследования по поиску способа комплексного повышения свойств циркониевых сплавов и соединения в одном материале положительных свойств разных циркониевых сплавов. Результатом проведенных исследований стало создание композиционных циркониевых материалов, соединяющих в своем составе нескольких сплавов циркония.

4.1. Физические основы создания композиционных циркониевых материалов

Разработаны физические основы и метод создания композиционных циркониевых материалов, основанный:

- 1) на синергетическом подходе, т.е. комбинированном действии компонентов, из которых составлен композиционный материал, при котором суммированный эффект от объединения компонентов превышает действие, оказываемое каждым компонентом в отдельности и в виде их простой суммы, в результате чего в созданном композиционном материале обеспечивается достижение комбинации свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве;
- 2) на создании в материале неравновесной структуры (системы).

В неравновесных системах (структурах) возникает корреляция между макроскопически различными компонентами в отличие от равновесных систем, в которых радиус действия корреляций ограничен короткодействующими межмолекулярными силами. При этом ситуации, которые не могут быть реализованы в равновесном состоянии, становятся возможными в сильно неравновесных системах. В результате можно получать новые материалы, избегая ограничений, налагаемых правилом фаз. Неравновесные состояния более высокоорганизованные, чем равновесные. В сильно неравновесных системах начинают наблюдаться новые свойства материала, которые в состоянии равновесия не проявляются или прибывают в скрытом виде.

В данной работе удалось создать неравновесные системы – композиционные циркониевые материалы (состоящие из 2-х разных по свойствам циркониевых сплавов) с высоким уровнем свойств в результате получения в созданном композиционном материале (КМ) неравновесной волокнистой гетерогенной структуры, состоящей из однородных компонентов (циркониевых сплавов), разделённых границами, которые являются дополнительной фазой с особыми свойствами, оказывающей влияние на прочность получаемых в результате КМ. При этом однородные компоненты КМ отличаются друг от друга по составу и свойствам.

Каждый из компонентов (циркониевых сплавов) вводится в состав КМ, чтобы получить комплекс свойств, которыми не обладает каждый из компонентов в отдельности. В результате синергетического эффекта образуется композиция, обладающая набором свойств, включающих не только исходные свойства составляющих ее компонентов (циркониевых сплавов), но и новые свойства, которыми изолированные компоненты не обладают. Комбинируя объемное соотношение компонентов, можно получать циркониевые материалы с требуемым комплексом свойств.

Свойства КМ определяются составом входящих в него компонентов, их сочетанием, количественным соотношением и прочностью связи между ними.

Между компонентами КМ должны быть четко выраженные границы раздела, так как это оказывает положительное влияние на прочность и существенно повышает трещиностойкость материала. Границы раздела являются отдельной фазой. В КМ, в отличие от однородных металлов, повышение статической прочности приводит не к снижению, а к повышению характеристик вязкости разрушения (трещиностойкости).

Основными преимуществами КМ с металлической матрицей по сравнению с обычным металлом являются: повышенная прочность, повышенная жесткость, повышенное сопротивление износу, повышенное сопротивление ползучести.

Большое значение имеет расположение компонентов КМ, как в направлениях действующих нагрузок, так и по отношению друг к другу, т.е. упорядоченность. Высокопрочные КМ, как правило, имеют высокоупорядоченную структуру.

Использование синергетического метода позволило создать композиционные циркониевые материалы, имеющие высокоупорядоченную структуру, с оптимальным комплексом свойств и дало возможность соединять в одном КМ положительные свойства и нивелировать отрицательные свойства разных циркониевых сплавов, что, в результате, обеспечило в созданных КМ достижение комбинации свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве: повышенные по сравнению с промышленными циркониевыми сплавами механические свойства и трещиностойкость, повышенные длительная коррозионная стойкостью и сопротивление ползучести.

Актуальность создания циркониевых КМ определяется тем, что традиционные циркониевые сплавы уже не всегда или не вполне отвечают потребностям современной атомной энергетики.

Сочетание разнородных материалов приводит к созданию нового материала, свойства которого существенно отличаются от свойств каждого из его составляющих. В результате положительным признаком КМ является значительное взаимное влияние его составных компонентов, т.е. их новое качество, эффект.

Создание КМ обеспечит новый качественный скачок в повышении свойств циркониевых материалов.

Циркониевые сплавы, применяемые в атомной энергетике: Zr-1%Nb [Э110] и Zr-2,5%Nb [Э125] с твердорастворным упрочнением и Zr-1%Nb-(1,1-1,4)%Sn-(0,3-0,5)%Fe [Э635] с твердорастворно-интерметаллидным упрочнением, отличаются механизмом упрочнения и, соответственно, уровнем кратковременной и длительной прочности при комнатной и, особенно, при повышенной температурах. Для создания циркониевых КМ на их основе полезно использовать сочетания сплавов, имеющих различные механизмы упрочнения, для чего подходящими являются комбинации сплавов Э110 и Э635, а также Э125 и Э635. Для таких КМ дополнительным фактором, влияющим на прочность и пластичность КМ в целом, является уровень остаточных граничных напряжений, которые определяются разницей коэффициентов термического расширения индивидуальных сплавов – составляющих КМ.

4.2. Результаты исследований

Разработка КМ проводилась с использованием промышленных циркониевых сплавов Э110 и Э125 (системы Zr-Nb) и Э635 (системы Zr-Nb-Sn-Fe). Были разработаны 3 варианта КМ:

КМ-1: из Э110 и Э635 с разным соотношением сплавов (КМ-1.1, КМ-1.2, КМ-1.3, КМ-1.4, КМ-1.5);

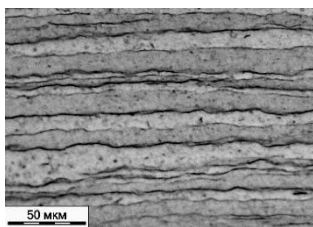
КМ-2: из Э110 и Э125 с разным соотношением сплавов (КМ-2.1, КМ-2.2);

КМ-3: из Э125 и Э635 (КМ-3.1).

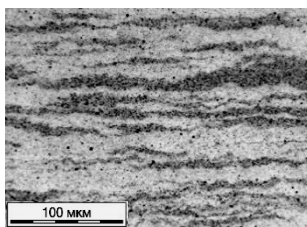
4.2.1. Микроструктура композиционных материалов

Для примера на рис. 4.4 приведена микроструктура одного из полученных материалов КМ-1, которая характеризуется ярко выраженной гетерогенностью и представляет собой совокупность чередующихся микрообъемов сплавов Э110 (светлая составляющая) и Э635 (темная составляющая), вытянутых вдоль оси деформации в виде микропластин с соотношением длины (l) к толщине (d) $l/d \gg 250$.

Материал также характеризуется отсутствием дефектов на границах раздела между структурными составляющими композита.



продольный шлиф



поперечный шлиф

*Рис.4.4. Микроструктура листового КМ-1
(после отжига при температуре 600 °С в течение 3 часов)
светлая составляющая – сплав Э110; $H_{\mu}^{50} = 136 \text{ кгс/мм}^2$;
темная составляющая – сплав Э635; $H_{\mu}^{50} = 141 \text{ кгс/мм}^2$*

4.2.2. Механические свойства композиционных материалов

Механические свойства КМ определялись в продольном направлении при температурах 20 и 380 °С. Результаты испытаний для КМ-1 приведены в табл. 4.6 и 4.7, из которых видно, что прочностные и пластические характеристики КМ из сплавов циркония в значительной степени зависят от режимов финишной термической обработки.

Увеличение прочностных характеристик (σ_B и $\sigma_{0,2}$) у КМ-1 по сравнению с наименее прочным компонентом КМ-1 – сплавом Э110 составляет от 15 до 70% при 20 °С и от 33 до 220% при 380 °С. Значения этих характеристик у КМ-1.1, КМ-1.2 и КМ-1.3 при 20 °С, а у КМ-1.1 и КМ-1.3 и при 380 °С даже выше от 5 до 95%, чем у наиболее прочного компонента КМ-1 – сплава Э635.

Прочностные характеристики КМ-2 в зависимости от температуры и режима отжига и содержания кислорода превышают прочностные характеристики наименее прочного компонента КМ-2 – сплава Э110: от 5 до 65% при 20 °С и от 15 до 80% при 380 °С. А прочностные характеристики КМ-2.1/06 и КМ-2.1/12 превышают даже прочностные характеристики наиболее прочного компонента КМ-2 – сплава Э125. Причем σ_B КМ-2.1/12 при 20 °С превышает даже σ_B наиболее прочного сплава Э635 после того же режима отжига (580 °С 3 часа). Пластичность КМ-2 такая же, как пластичность сплава Э110, и превышает пластичность сплава Э125.

Прочностные характеристики КМ-3 в зависимости от температуры и режима отжига превышают характеристики наименее прочного компонента КМ-3 – сплава Э125: от 10% до 60% при 20 °С и от 10% до 40% при 380 °С. А прочностные характеристики при 380 °С у КМ-3.1/ТМО-2 превышают (до 15%) даже прочностные характеристики наиболее прочного компонента КМ-3 – сплава Э635 (после отжига 580 °С 3 часа). А $\sigma_{0,2}$ КМ-3.1/ТМО-2 при 380 °С равен по значению $\sigma_{0,2}$ сплава Э635 после отжига 565 °С 3 часа.

Пластичность у всех полученных КМ осталась на достаточно высоком уровне.

Таблица 4.6. Механические свойства при растяжении образцов КМ в продольном направлении при 20 °С в зависимости от температуры финишного отжига

Материал	Температура отжига, $\tau = 3 \text{ ч}$								
	550 °С			600 °С			650 °С		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Э110	412-417	319-324	45-47	393-407	299-306	43-46	382-401	279-289	41-45
КМ-1.2	614-624	493-521	24-27	493-512	391-414	34-35	456-484	353-381	30-38
КМ-1.1	595-624	484-512	23-27	495-521	395-423	33-34	475-485	368-381	31-36
КМ-1.3	688-698	521-558	20-23	559-586	432-451	25-32	521-539	418-428	25-33
Э635	474-504	381-390	37-39	479-489	365-390	35-38	463-468	339-355	34-38

Таблица 4.7. Механические свойства при растяжении образцов КМ в продольном направлении при 380 °С в зависимости от температуры финишного отжига

Материал	Температура отжига, $\tau = 3$ ч								
	550°С			600°С			650°С		
	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
Э110	181-191	112-117	49-52	181-196	107-118	51-53	180-191	103-113	40-44
КМ-1.2	363-372	321-345	23-28	218-223	149-159	48-51	205-218	135-150	32-37
КМ-1.1	358-372	331-345	22-26	232-242	167-201	40-44	213-223	144-172	32-35
КМ-1.3	360-396	350-372	21-22	260-288	195-219	39-43	232-256	167-190	28-33
Э635	268-272	180-190	40-43	257-273	180-185	42-43	241-247	157-161	33-38

4.2.3. Ползучесть композиционных материалов

В табл. 4.8 приведены результаты испытаний на осевую ползучесть труб из созданных КМ, из которой видно, что сопротивление ползучести существенно зависит от состава КМ, содержания в них кислорода и режима термообработки.

Таблица 4.8. Результаты испытаний труб из созданных КМ на осевую ползучесть при температуре 380°С и $\sigma=110$ МПа

Материал/ содержание O ₂ -режим отжига	Продолжительность испытаний, ч	Время выхода на стадию установившейся ползучести, ч	Скорость установившейся ползучести, Е%/ч	Деформация общая Е, %
Э110	3780	1000	$27,0 \cdot 10^{-4}$	11,24
Э635	3500	1000	$1,42 \cdot 10^{-4}$	–
КМ-1.1/09-580	3500	1000	$3,8 \cdot 10^{-4}$	2,58
КМ-1.1/09-640	2000	400	$1,7 \cdot 10^{-4}$	0,66
КМ-1.1/09-ТМО-2	1000	180	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,70
КМ-1.1/12-630	3290	970	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,96
КМ-1.4/580	3500	1000	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,05
КМ-1.4/640	2000	400	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,64
КМ-1.4/ТМО-2	3500	500	$0,58 \cdot 10^{-4}$	0,50
КМ-2.1/12-550	3100	1000	$7,5 \cdot 10^{-4}$	4,02
КМ-2.1/12-580	3090	1000	$7,1 \cdot 10^{-4}$	3,8
КМ-2.2/ТМО-2	1000	430	$9,1 \cdot 10^{-4}$	1,66
КМ-3.1/580	3500	1000	$2,7 \cdot 10^{-4}$	1,42
КМ-3.1/ТМО-2	3500	700	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,60

Проведенные испытания показали, что сопротивление ползучести труб из КМ значительно от 3 до 47 раз превышает сопротивление ползучести труб из сплава Э110 в зависимости от состава КМ, содержания в нём кислорода и режима термообработки. Причем скорости ползучести КМ-1.1/12-630 и КМ-1.4/640 близки по значению скорости ползучести сплава Э635, а скорости ползучести КМ-1.4/ТМО-2 и КМ-3.1/ТМО-2 даже меньше по значению, чем у сплава Э635, обладающего повышенным сопротивлением ползучести по сравнению со сплавом Э110.

4.2.4. Коррозионная стойкость композиционных материалов

Для определения коррозионной стойкости созданных КМ в эксплуатационных условиях были проведены автоклавные испытания труб из КМ в воде при температуре 360°С и давлении 18,6 МПа в течение 400 суток.

Результаты коррозионных испытаний труб из КМ-1.1 и КМ-2.1 в сравнении с трубами из наиболее коррозионностойкого сплава Э110, приведенные на рис. 4.5, показали, что коррозионная стойкость труб из КМ превышает стойкость труб из сплава Э110.

До 240 суток коррозионная стойкость КМ-1.1 и КМ-2.1 близка коррозионной стойкости Э110. Однако после 240 суток коррозионная стойкость Э110 резко падает, происходит перелом на коррозионной кривой, скорость коррозии быстро увеличивается и начинается стадия ускоренной коррозии.

При этом у КМ-1.1 и КМ-2.1 скорость коррозии не изменяется и на данной базе испытаний явление перелома не наступает. Это означает, что длительная коррозионная стойкость созданных КМ превышает длительную коррозионную стойкость самого коррозионностойкого из промышленных сплавов циркония – сплава Э110.

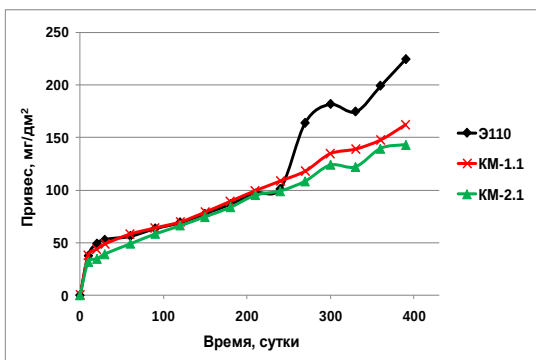


Рис. 4.5. Коррозионная стойкость труб из КМ в сравнении с трубами из наиболее коррозионностойкого сплава Э110 в воде при 360°C и давлении 18,6 МПа (даны средние значения, полученные на 3-х образцах)

4.2.5. Ориентация гидридов и трещиностойкость композиционных материалов

Наводороживание циркониевых изделий приводит к снижению их пластичности и трещиностойкости в результате образования в изделиях хрупких гидридных пластин. Максимальное падение пластичности и трещиностойкости труб оболочек твэлов происходит, когда гидридные пластины ориентированы по радиусу, а минимальное – когда они ориентированы по окружности трубы (т.е. в тангенциальном направлении).

Значение коэффициента ориентации гидридов F_n в циркониевых трубах зависит от параметра процесса холодной прокатки Q . Согласно требованиям Технических условий, предельно допустимое значение F_n в трубах оболочек твэлов из сплавов Э110 и Э635 не должно превышать 0,4. В трубах из КМ коэффициент ориентации гидридов F_n существенно ниже, чем в трубах из сплавов Э110 и Э635, и не превышает 0,1; также он практически не зависит от параметров процесса холодной прокатки, что хорошо видно из табл. 4.9. Следовательно, трубы оболочек твэлов из КМ будут обладать более высокой трещиностойкостью, чем трубы из сплавов Э110 и Э635.

Таблица 4.9. Зависимость коэффициента ориентации гидридов от параметров техпроцесса холодной прокатки

Параметр процесса холодной прокатки, Q	Коэффициент ориентации гидридов, F_n	
	Труба из сплава Э110	Труба из КМ
0,54	0,6	0,1
0,75	0,5	0,1
0,87	0,4	0,1
1,6	0,4	0,1
2,8	0,4	0,1
3,8	0,2-0,3	0,1

4.3. Анализ результатов исследований

Каковы причины столь высокого уровня свойств созданных КМ, значительно превышающих свойства составляющих его компонентов?

1) Важным является факт существенного (в 3-5 раз в зависимости от соотношения компонентов) **измельчения зерен** в КМ по сравнению со сплавами Э110, Э125 и Э635. Как известно на свойства сплавов влияет не только их состав, но и параметры структуры, в том числе и размер зерна.

2) Исследования макро- и микроструктуры КМ выявили ярко выраженную **волокнистую гетерогенность структуры** с равномерным распределением компонентов. При этом, как следует из результатов микрорентгеноспектрального анализа, практически не происходит перераспределения легирующих элементов (Sn, Fe) между компонентами. Создание в КМ гетерогенной структуры с пластичными прослойками из сплава Э110 между прочными прослойками из сплава Э635 или Э125 и обеспечило высокие значения прочностных характеристик, трещиностойкости и повысило сопротивление ползучести.

В созданных КМ уменьшение чувствительности к нагрузкам достигается за счет более быстрого поглощения энергии упругими компонентами КМ, по сравнению с пластичными компонентами, в то время как понижение чувствительности к образованию и распространению трещин достигается путем перераспределения накопленных повреждений в компонентах, из которых состоит КМ, что не снижает несущую способность КМ в целом.

Максимальное повышение прочностных характеристик отмечено для состава КМ-1.3. Именно этому составу соответствует максимальное значение площади границ между компонентами КМ.

3) **Количество и площадь границ между компонентами КМ, а также их напряженное состояние** влияют на прочность КМ.

Границы раздела можно рассматривать как дополнительную фазу с особыми свойствами, оказывающую влияние на прочность КМ. Наличие границ раздела между компонентами КМ также существенно повышает трещиностойкость материала. В КМ, в отличие от однородных металлов, повышение прочности приводит не к снижению, а, как правило, к повышению характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения).

4) Как показали исследования свойств циркониевых КМ, именно наличие и специфическое распределение напряжений в КМ приводит к **оригинальной схеме выделения гидридных пластин**.

5) Полученные КМ **представляют собой неравновесные системы**, имеющие неравновесную структуру, **в которых проявились новые свойства материала**, которые в равновесных системах не проявляются.

6) В виду особенностей структуры и текстуры КМ **изменился механизм деформации созданных КМ** по сравнению с механизмом деформации составляющих их сплавов Э110, Э125 или Э635, что, в том числе, и привело к изменению (повышению) механических свойств КМ.

7) Компоненты, составляющие КМ-1, сплав Э110 и сплав Э635, **отличаются значениями коэффициента термического расширения** ($\alpha_{т.р.}$): $\alpha_{т.р.}$ сплава Э110 > $\alpha_{т.р.}$ сплава Э635. Поэтому после проведения завершающей термической обработки КМ микрообъемы (прослойки), соответствующие сплаву Э110, будут находиться под действием растягивающих напряжений. Выпадение гидридных пластин сопровождается расширением решетки металла, что облегчает их выпадение в микрообъемах, испытывающих растягивающие напряжения, и приводит к избирательному именно в этих объемах выделению гидридов.

Учитывая особенности технологического процесса изготовления циркониевых оболочек твэлов (холодная прокатка: раскатка вальками на жесткой оправке), компоненты, составляющие КМ, раскатываются в кольцевые сегменты, и поэтому избирательно выделяющиеся в них гидриды ориентируются по окружности (в тангенциальном направлении), т.е. в направлении, наименее опасном для снижения трещиностойкости твэлов.

4.4. Выводы

Разработаны физические основы и синергетический метод создания композиционных циркониевых материалов с оптимальным комплексом свойств, который позволил соединить в одном материале положительные свойства и нивелировать отрицательные свойства разных циркониевых сплавов и обеспечил в полученных КМ реализацию комбинации таких свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве: повышенный уровень механических свойств, коррозионных свойств, трещиностойкости, сопротивления ползучести и др.

5. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Поверхностный слой любого изделия значительно отличается по своим свойствам от основного материала, поэтому во многих случаях именно он определяет работоспособность и длительность эксплуатации данного изделия, определяя, в первую очередь, его коррозионную стойкость, водородопроницаемость и износостойкость.

В результате модификации структурно-фазового состояния циркониевых сплавов удалось значительно повысить механические свойства, сопротивление ползучести и трещиностойкость как самих сплавов, так и изготовленных из них изделий.

А с помощью модификация поверхности возможно также повысить коррозионную и износостойкость циркониевых сплавов и изделий, а также их непроницаемость для водорода. Для этого были предложены и изучены два способа изменения состояния и свойств поверхности циркониевых изделий: 1) модификация структурно-фазового состояния поверхностного слоя изделия, создание на поверхности модифицированного барьерного слоя; 2) нанесение на поверхность изделия тонкого слоя (покрытия), отличающегося по составу, структуре и свойствам от основного металла изделия.

5.1. МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

5.1.1. Магнитно-абразивная модификация поверхности (МАМ) циркониевых изделий

5.1.1.1. Особенности метода МАМ

Для изменения (улучшения) свойств поверхности циркониевых изделий был разработан метод создания модифицированного слоя на поверхности циркониевых изделий с помощью магнитно-абразивного воздействия – метод магнитно-абразивной модификации (МАМ). Принципиальная особенность данного метода МАМ определяется оригинальным использованием импульсного магнитного поля, которое играет важную роль.

Магнитное поле модифицирует поверхность обрабатываемого изделия, вызывая действие в поверхностном слое магнитоэластического, магнитоэлектрического и магнитострикционного эффектов, суммарное воздействие которых «встряхивает» структуру поверхностного слоя, приводит в движение слабозакрепленные дефекты структуры, образовавшиеся в процессе изготовления изделия. Происходит отток дефектов к поверхности изделия. «Эластичная щетка» из ферроабразивного порошка удаляет с изделия дефектный поверхностный слой. В процессе последующего воздействия МАМ происходит модифицирование структурно-фазового состояния поверхности. В итоге на поверхности изделия формируется новый модифицированный слой с минимумом дефектов структуры (потенциальных очагов разрушения) и высокими значениями функциональных свойств: сопротивления коррозии, износу и механическому разрушению.

После МАМ изменяется микрорельеф поверхности, особенность которого такова, что в процессе эксплуатации обработанных таким образом циркониевых компонентов (особенно оболочек твэлов) будет происходить турбулизация потока теплоносителя в их поверхностном слое, что приведет к улучшению теплоотвода и теплообмена.

После МАМ в поверхностном слое возникают сжимающие напряжения, которые способствуют образованию на поверхности изделия пассивной оксидной пленки при коррозии, замедляя коррозионные процессы.

Возможны 2 варианта МАМ, каждый из которых имеет свои достоинства: 1) без применения смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ); 2) с применением СОЖ. В зависимости от варианта МАМ на поверхности реализуются разные эффекты.

Если проводить МАМ без применения СОЖ, то на поверхности обрабатываемого изделия создаются условия, благоприятствующие протеканию трибохимических реакций между обрабатываемым металлом, элементами абразива и окружающей атмосферой. При этом происходит локальное повышение температуры в зоне обработки, достаточное для возникновения в области механического контакта так называемой высокотемпературной «трибоплазмы».

Особенностями трибоплазмы являются малое время существования (менее 10^{-7} с) и локализация ее в очень ограниченных областях кристаллической решетки, в которых

кинетические температуры достигают значений 10^4 °С, и могут протекать реакции, невозможные с точки зрения термодинамики, что в результате может приводить к образованию новых химических соединений, существенно изменять свойства поверхности и ее структуру, создавая в модифицированном слое наноструктурное состояние.

Так как структура не в меньшей степени определяет свойства материала, чем состав, то изменение только структуры поверхностного слоя циркониевого изделия на наноструктуру без изменения его состава может значительно изменить его свойства.

При использовании для МАМ специальных СОЖ на поверхности обрабатываемого изделия активизируются другие процессы энергообмена и массопереноса на атомно-молекулярном уровне. Эти процессы способствуют приведению структуры обрабатываемого материала в равновесное состояние, «залечивают» многие дефекты структуры.

В этом случае температура в зоне контакта ферроабразивного зерна и обрабатываемого изделия не превышает 100°С, не образуются дефекты поверхности. В результате создается рельеф поверхности с минимумом дефектов структуры и с минимальной шероховатостью.

При МАМ наряду с очисткой и модифицированием структурно-фазового состояния поверхности может осуществляться микролегирование поверхностного слоя обрабатываемого изделия специально подобранным материалом абразива (абразивных микротел), улучшающим свойства поверхностного слоя, что можно рассматривать как особый вид модификации поверхности.

Сочетание при МАМ оригинальных процессов съема материала, очистки поверхности с удалением нежелательных дефектов структуры, модифицирования поверхности и введение в поверхностный слой полезных элементов является основой **магнитно-абразивной модификации (МАМ)**.

В итоге можно отметить, что в результате МАМ в поверхностном слое обрабатываемого циркониевого изделия возникает специфическое сочетание повышенных механических напряжений сжатия, особого структурно-фазового состояния и микролегирования элементами применяемого абразивного порошка. Этот модифицированный поверхностный слой и определяет электрохимические, трибологические и коррозионные свойства изделия в целом.

5.1.1.2. Исследования состояния поверхности и свойств циркониевых изделий после МАМ

Проведены сравнительные исследования состояния поверхностного слоя и свойств циркониевых изделий (оболочек твэлов):

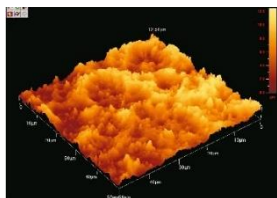
- после традиционных промышленных способов финишной обработки поверхности: травления и шлифования;
- после различных способов обработки поверхности: струйно-абразивной обработки (САО), струйно-термокинетической обработки гранулами сухого льда (Cold Jet);
- после МАМ абразивными микротелами разных составов:
 - без применения СОЖ абразивными микротелами (МАМб): ДЧК, ДСК, FNC и MC;
 - с применением СОЖ абразивными микротелами (МАМс): FT и FS.

Структура и текстура поверхности циркониевых изделий после МАМ

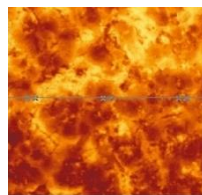
На рис. 5.1. приведены микрорельеф и структура поверхности циркониевых изделий после МАМ в сравнении с САО, из которого видно, что после МАМ создаётся более гладкий рельеф поверхности с маленькой шероховатостью и зёрнистая структура.

Рентгеноструктурный анализ показал, что МАМ приводит к слабым изменениям текстуры, которые проявляются только в усилении полюсной плотности небазисных ориентировок и в некотором усилении фракции призматической текстуры (от 4 до 7-8%). Глубина модифицированного слоя составляет ~10-20 мкм. Величины остаточных напряжений сжатия, образующихся в оболочке твэла после МАМ, составляют -(200-250) МПа.

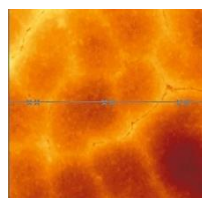
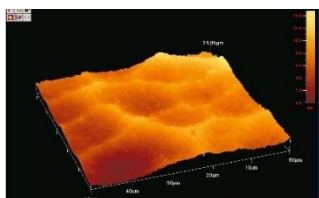
микрорельеф поверхности



микроструктура поверхности



после струйно-абразивной обработки (CAO)



после магнитно-абразивной модификации (МАМ)

Рис. 5.1. Микрорельеф и микроструктура поверхности циркониевых изделий после разных способов обработки поверхности

Механические свойства поверхности циркониевых изделий после МАМ

Для оценки механических свойств поверхности циркониевых изделий после МАМ микротвердостью разных составов была определена микротвердость поверхностного слоя. Полученные результаты (см. табл. 5.1) показали, что МАМ значительно повышает механические характеристики поверхности обработанных изделий.

Таблица 5.1. Микротвердость поверхности оболочек твэлов после МАМ

Способ обработки поверхности		Микротвердость (HV средн.), кгс/мм ²
Штатный	Травление	257
	Шлифование	420
МАМб	МАМ ДЧК	800
	МАМ ДСК	780
МАМс	МАМ FT	683
	МАМ FS	730

Коррозионная стойкость циркониевых изделий после МАМ без применения СОЖ

Результаты коррозионных испытаний образцов оболочек твэлов после МАМ без применения СОЖ в сравнении с образцами с травленной и шлифованной поверхностью в паре при температуре 400°C и в воде при 350°C приведены на рис. 5.2 (даны средние значения, полученные на 3-х образцах).

При испытании в паре при 400°C наибольшие привесы наблюдаются у образцов после шлифования, наименьшие – после МАМ порошком FNC. Причем, если после 3-х суток испытаний привесы у шлифованных образцов и образцов после МАМб ДЧК близки по значению, то с увеличением времени испытаний коррозионная стойкость шлифованных образцов снижается по сравнению с образцами после МАМб ДЧК. Коррозия травленных образцов и образцов после МАМб ДСК практически одинаковая на базе испытаний 30 суток, однако по углу наклона кривых видно, что длительная коррозионная стойкость травленных образцов будет уступать образцам после МАМб ДСК.

Для изучения влияния способа обработки поверхности циркониевых изделий на их коррозионную стойкость в процессе эксплуатации, были проведены испытания в воде при температуре 350°C, результаты которых показали, что наименьшей коррозионной стойкостью обладают оболочки твэлов после шлифования. МАМ приводит к повышению коррозионной стойкости циркониевых изделий. Наибольшее положительное влияние на коррозионную стойкость оказывают МАМб ДСК и МАМб FNC, снижая коррозию в 1,5-2,0 раза по сравнению со шлифованием и травлением.

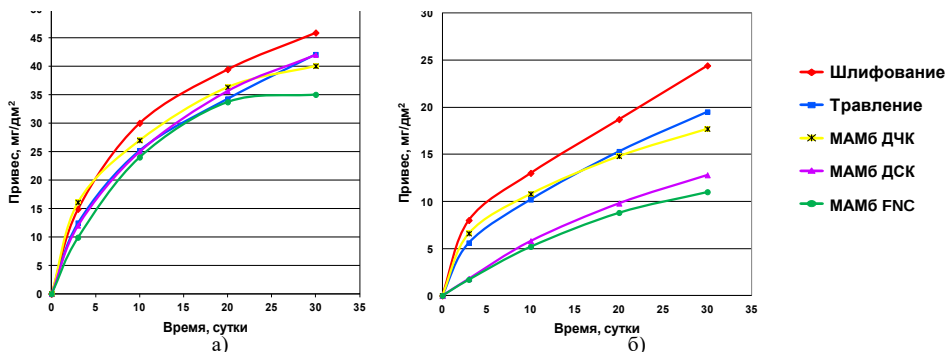


Рис. 5.2. Результаты коррозионных испытаний образцов оболочек твэлов из сплава Э110 с различной обработкой поверхности: после МАМ без применения СОЖ, после травления и шлифования а) в паре при температуре 400°C и давлении 20,3 МПа б) в воде при температуре 350°C и давлении 16,8 МПа

Кроме того, были проведены коррозионные испытания в воде при температуре 360°C – максимальной температуре эксплуатации оболочек твэлов перспективных реакторов (ВВЭР-1200, ВВЭР-ТОИ). Испытания проводились на образцах оболочек твэлов со штатной обработкой шлифованием и после МАМб порошками разных составов.

Полученные результаты (рис. 5.3) показали, что и при этих условиях испытаний (эксплуатации) МАМ повышает длительную коррозионную стойкость циркониевых изделий.

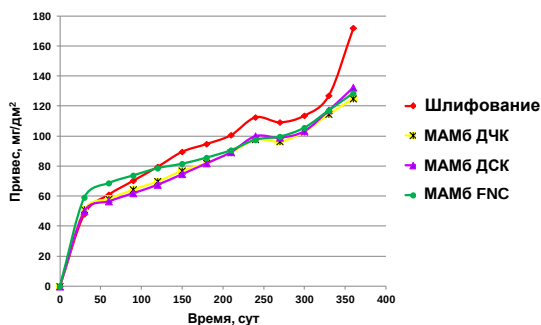


Рис. 5.3. Результаты коррозионных испытаний в воде при температуре 360°C и давлении 18,6 МПа образцов оболочек твэлов с различной обработкой поверхности: шлифованием, МАМ без СОЖ порошками разных составов

Коррозионная стойкость циркониевых изделий после МАМ с применением СОЖ

Результаты испытаний (рис. 5.4) показали, что МАМ с применением СОЖ также приводит к повышению коррозионной стойкости циркониевых изделий.

Наибольший положительный эффект оказывает МАМ FS. Причем, если после 3 суток испытаний привесы у шлифованных образцов и образцов после МАМ близки по значению, то с увеличением времени испытаний коррозионная стойкость шлифованных образцов снижается по сравнению с коррозионной стойкостью образцов после МАМс. Если в интервале от 120 до 280 суток испытаний угол наклона коррозионных кривых образцов после шлифовки и МАМс практически одинаковый, отличаются только значения привесов, которые у образцов после МАМс меньше, то после 280 суток испытаний на кривой шлифованных образцов происходит перегиб, и угол наклона уве-

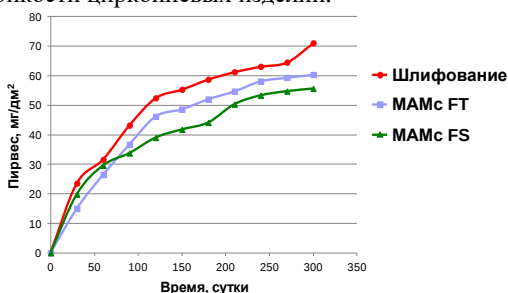


Рис. 5.4. Результаты коррозионных испытаний в воде при температуре 360°C и давлении 18,6 МПа образцов оболочек твэлов с различной обработкой поверхности: шлифованием, МАМ с СОЖ порошками разных составов

личивается. При этом угол наклона коррозионных кривых после МАМс заметно не изменяется. Из чего можно заключить, что длительная коррозионная стойкость шлифованных образцов уступает длительной коррозионной стойкости образцов после МАМс.

МАМ повышает также защитные свойства образующихся на поверхности циркониевых изделий при коррозии оксидных пленок в 3-5 раз по сравнению с травлением и в 3,5-6,5 раз по сравнению со шлифованием в зависимости от состава абразивных микро-тел (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Влияние способа обработки поверхности оболочек твэлов на защитные свойства образующихся на них оксидных пленок и уровень наводороживания в процессе коррозионных испытаний

Способ обработки поверхности	Коррозия		Наводороживание			
	Привес W, мг/дм ²	Показатель защитных свойств пленки, см ⁴ /мг·мкФ	Содержание водорода до испытаний, ×10 ⁻⁴ масс. %	Содержание водорода после испытаний, ×10 ⁻⁴ масс. %		K _{зн}
				Содержание водорода	Увеличение содержания водорода	
Травление	42,53	331	13,3	41,5	28,2	9,0
Шлифование	46,02	259	16,0	49,9	33,9	8,0
CAO	43,1	205	15,3	39,8	24,5	173
Cold Jet	36,9	417	12,0	23,9	11,9	70
МАМб ДЧК	40,46	1075	17,0	31,9	14,9	440
МАМб ДСК	42,37	944	15,7	32,3	16,6	100
МАМб FNC	35,77	1398	15,0	29,8	14,8	230
МАМс FT	35,98	1330	15,2	27,8	12,6	242
МАМс FS	29,87	1650	15,1	26,6	11,5	457

Влияние обработки поверхности на наводороживание циркониевых изделий

Исследования уровня наводороживания образцов оболочек твэлов после разных видов МАМ поверхности до и после коррозионных испытаний (табл. 5.2) показали, что изучаемые способы модификации создают на поверхности оболочек барьерные слои, препятствующие поглощению водорода и тем самым снижающие уровень наводороживания оболочек от 15% (CAO) до 1,7 раз (МАМ ДСК), в 2,0 раза (МАМ ДЧК, МАМ FNC и МАМ FT) и в 2,5 раза (Cold Jet и МАМ FS).

K_{зн} – параметр, характеризующий защитные от водорода свойства модифицированного барьерного слоя и определяемый как количеством поглощаемого водорода, так и кинетикой насыщения. Чем больше K_{зн}, тем более защитным является барьерный слой.

В соответствии с таким критерием оценки эффективности способа модификации поверхности наиболее оптимальными являются МАМб ДЧК и МАМс FS, имеющие наибольшие значения K_{зн}, превышающие значение для операций травления и шлифования ~ в 50 раз.

Выводы

Разработан новый принцип создания модифицированного слоя на поверхности циркониевых изделий с помощью магнитно-абразивного воздействия, основанный на комбинированном эффекте 1) модифицирования структурно-фазового состояния поверхностного слоя под действием магнитного поля и возникающей высокотемпературной трибоплазмы, 2) микролегирования и 3) создания в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений, что в результате позволяет повысить сопротивление циркониевых изделий коррозионному воздействию.

5.1.2. Модификация поверхности циркониевых сплавов и изделий облучением импульсным электронным пучком

Перспективными являются методы модификации структурно-фазового состояния поверхности изделий концентрированными потоками энергии – электронными пучками.

При модификации поверхности изделия импульсным электронным пучком (ИЭП) создаются условия для образования в поверхностном слое аморфной, нано- и субмикрорекристаллических структур, что, в свою очередь, может приводить к улучшению физико-механических свойств материала поверхности и создавать барьерный слой от проникновения водорода в изделие.

В результате облучения сильноточным ИЭП с плотностью энергии $E_s = (15-20) \text{ Дж/см}^2$ и длительностью импульса 60 мкс поверхности циркониевых сплавов и изделий удалось получить поверхностный слой $\sim 10 \text{ мкм}$ с модифицированным структурно-фазовым состоянием.

Влияние облучения ИЭП на структуру и механические свойства поверхности

Структура (рис. 5.5) модифицированного ИЭП слоя представляет собой мартенсит смешанного типа, состоящий из пластин шириной от 1 до 10 мкм, которые, в свою очередь, разбиты на микропластины шириной от 0,1 до 0,15 мкм.

В итоге воздействия ИЭП происходит значительное повышение твердости поверхности циркониевых сплавов и изделий, что связано с образованием закалочной структуры в результате быстрого охлаждения ($\sim 10^6 \text{ К/с}$).

С ростом плотности энергии (E_s) ИЭП происходит линейное повышение твердости обработанной поверхности. Твердость исходного сплава Э110 составляет $\sim 1300 \text{ МПа}$, после воздействия ИЭП при $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$ ее величина возрастает на 20% до 1550 МПа, при $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ на 40% до 1960 МПа.

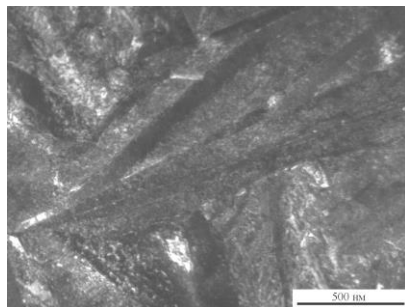


Рис.5.5. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя циркониевого изделия из сплава Э110 после воздействия ИЭП с плотностью энергии $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$

Влияние облучения ИЭП на износостойкость поверхности

Изменение микроструктуры поверхности в результате облучения ИЭП и последующего высокоскоростного охлаждения также оказывает влияние на износостойкость циркониевых изделий. Износостойкость облученных ИЭП образцов в среднем на 30% выше исходных. При этом также происходит некоторое снижение коэффициента трения.

Влияние облучения поверхности ИЭП на кинетику и скорость поглощения водорода

Результаты исследований показали, что облучение поверхности циркониевых изделий ИЭП приводит к изменению кинетики поглощения ими водорода. Как видно из рис. 5.6, для образцов из сплава Э110 практически отсутствует инкубационный период при наводороживании, и уже в начальный период времени наблюдается максимум скорости поглощения водорода (da/dt).

Для образцов из Э110 с модифицированной ИЭП поверхностью на начальном этапе наводороживания скорость поглощения водорода медленно увеличивается со временем, что указывает на наличие стадии инкубации процесса. Длительность инкубационного периода зависит от состояния поверхности образца. С увеличением времени наводороживания наблюдается резкое увеличение параметра da/dt с максимумом в районе 800 с. Дальнейшее увеличение времени наводороживания приводит к уменьшению скорости поглощения водорода до минимального уровня, когда давление водорода приближается к равновесному.

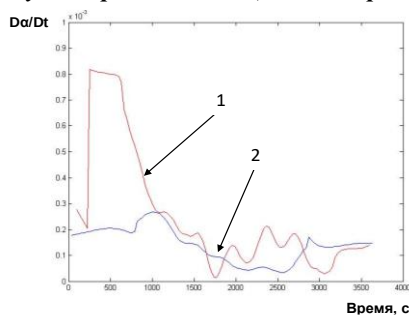


Рис. 5.6. Скорость поглощения водорода (da/dt) в зависимости от времени:

1 – Э110 исходный; 2 – после ИЭП

Дальнейшее увеличение времени наводороживания приводит к уменьшению скорости поглощения водорода до минимального уровня, когда давление водорода приближается к равновесному.

Минимальная температура, при которой наблюдается поглощение водорода для сплава Э110 в исходном состоянии 400°С, после облучения ИЭП – 450°С. Данное обстоятельство обусловлено тем, что при облучении ИЭП происходит повышение содержания кислорода в поверхностном слое материала. Соответственно, для разрушения нового оксидного слоя требуется более высокая температура.

В результате модификации поверхности циркониевых изделий ИЭП происходит существенное снижение скорости поглощения ими водорода (табл. 5.3).

Скорость поглощения водорода сплавом Э110 после ИЭП при 450°С составляет 1,5 см³Н₂/(с·см²), при 600°С – 6,0 см³Н₂/(с·см²), что, соответственно, в 2 и в 9 раз ниже по сравнению с исходным материалом.

Результаты исследований показали, что модификация ИЭП поверхности является перспективным методом снижения поглощения водорода циркониевыми сплавами и изделиями, и, как следствие, уменьшения вероятности их водородного охрупчивания.

5.1.3. Модификация поверхности циркониевых сплавов и изделий облучением импульсным ионным пучком

Облучение импульсным ионным пучком (ИИП) углерода приводит к модификации микроструктуры поверхностного слоя циркониевых сплавов и изделий, обусловленной, во-первых, имплантацией ионов углерода в поверхностный слой, во-вторых, измельчением зерен циркониевого сплава после ИИП. Так до облучения ИИП размер зерна сплава Э110 составляет от 5 до 10 мкм, после облучения – от 0,15 до 0,8 мкм.

Модификация ИИП осуществлялась с помощью импульсного ускорителя ионных пучков углерода с длительностью импульса 80 нс, энергией 200 кэВ и плотностью тока 120 А/см². Плотность энергии составляла 5 Дж/см². Использовались 4 режима с разным количеством импульсов воздействия (n): режим №1 – n=1, режим №2 – n=3, режим №3 – n=4, режим №4 – n=6. При всех режимах воздействия ИИП наблюдалось упрочнение поверхности образцов (рис. 5.7) с увеличением количества импульсов воздействия.

Упрочнение поверхности обусловлено как измельчением исходного зерна и формированием ячеистой структуры, так и образованием карбидов в поверхностном слое.

Были определены скорость сорбции и содержание водорода (табл. 5.4) после наводороживания (по методу Сиверта) в образцах из сплава Э110 в исходном состоянии и после модификации ИИП (по режиму 4).

Полученные результаты показали, что модификация поверхности циркониевых изделий ИИП (в зависимости от режима и количества импульсов воздействия) может снизить скорость сорбции и проницаемость в них водорода в ~ 2 раза.

Отличительной чертой модификации поверхности циркониевых изделий ИИП является то, что после насыщения водородом модифицированная поверхность не претерпевает заметных изменений, на ней не наблюдается трещин и отслоения материала.

Таблица 5.3. Температурная зависимость скорости поглощения водорода образцами из сплава Э110 в исходном состоянии и после воздействия ИЭП

Температура наводороживания, °С	Скорость поглощения водорода ×10 ⁻⁵ , см ³ Н ₂ /(с·см ²)	
	Э110 исходный	Э110 после ИЭП
400	2,9	-
450	3,1	1,5
500	3,7	2,5
550	12,1	3,8
600	54,0	6,0

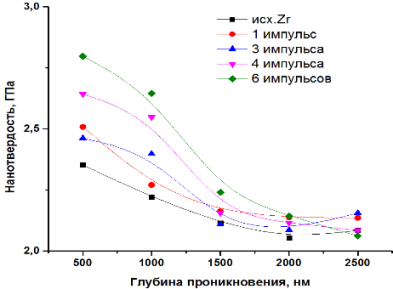


Рис. 5.7. Нанотвердость поверхности после ИИП

Таблица 5.4. Скорость поглощения и содержание водорода в образцах после наводороживания

Образец	Скорость поглощения водорода ×10 ⁻⁵ , см ³ Н ₂ /(с·см ²)	Абсолютное содержание водорода, ×10 ⁻² масс. %
Э110	3,1	6,5
Э110+ИИП	1,4	2,6

5.2. ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

При подходе к решению задачи создания защитных покрытий для циркониевых компонентов ТВС возникает большой спектр проблем. Множественность проблем определяется как жесткостью требований, предъявляемых к покрытиям, наносимым на изделия, работающие в составе ТВС в активных зонах реакторов, так и критериями выбора материалов для покрытий. На основе опыта проектирования, изготовления и эксплуатации ТВС реакторов на тепловых нейтронах были разработаны требования к защитным покрытиям для компонентов ТВС и критерии их выбора.

Ввиду сложности решаемой проблемы необходимо было выработать инструмент, который позволил бы последовательно и логично выстроить порядок проведения исследований, направленных на выбор материала и структуры покрытий, способа нанесения, а также видов испытаний, необходимых для обоснования правильности выбора того или иного покрытия, и методик их проведения. С этой целью была разработана и применена матричная модель, включающая в себя несколько уровней матриц параметров выбора и последовательных фильтров, позволяющих отсеивать покрытия, не удовлетворяющие данным параметрам, и отбирать наиболее оптимальные варианты состава покрытия, его структурного состояния и способа нанесения.

Структура матричной модели может быть различной в зависимости от того, какие задачи, решаются при выборе покрытий, а также от функций, которые должны выполнять разрабатываемые покрытия: 1) повышение коррозионной стойкости; 2) защита от водорода; 3) повышение износостойкости; 4) повышение других свойств покрываемых изделий (прочности и др.); 5) повышение коррозионной стойкости + защита от водорода + повышение износостойкости + повышение других свойств покрываемых изделий.

Матричный метод позволил существенно сузить круг химических элементов, которые могут быть использованы для создания покрытий для компонентов ТВС.

Функциональные свойства покрытий определяются не только их составом, но также и структурой, фазовым составом, размером зерна, наличием примесей, текстурой, уровнем внутренних напряжений и т.д.

Важными факторами эффективности покрытия являются однородность покрытия по всей поверхности изделия и его бездефектность, так как локальные дефекты в покрытии могут явиться очагами проникновения водорода и свести защитные свойства всего покрытия на нет. В качестве комплексного критерия бездефектности наносимых покрытий было выбрано определение микротвердости по Виккерсу и ее разброс. Данный показатель является традиционным для анализа покрытий.

Одним из важнейших параметров покрытия, влияющим на проницаемость водорода, является его толщина. Требуемая толщина покрытия может быть получена двумя способами: 1) увеличением толщины покрытия одного состава; 2) созданием многослойных покрытий, т.е. последовательным нанесением покрытий разного состава.

Способы и условия синтеза покрытий также имеют определяющее значение.

В результате проведенных исследований были разработаны покрытия, различающиеся: 1) по составу; 2) по числу компонентов: а) однокомпонентные, б) двухкомпонентные, в) многокомпонентные, г) композитные; 3) по количеству слоев: а) однослойные, б) многослойные; 4) по структуре; 5) по методу нанесения. Исследования показали, что эффективным способом нанесения покрытий является вакуумный ионно-плазменный. Были исследованы вакуумные ионно-плазменные покрытия, нанесенные электродуговым и магнетронным методами.

На основании результатов проведенных поисковых исследований из разработанных вариантов покрытий удалось выбрать и отработать оптимизированные варианты коррозионностойких, износостойких и защитных от водорода покрытий.

5.2.1. Характеристики разработанных покрытий

Характеристики разработанных оптимизированных покрытий приведены в табл. 5.5 (здесь и в дальнейшем даны средние значения величин, полученные на 3-6 образцах).

Таблица 5.5. Характеристики оптимизированных покрытий

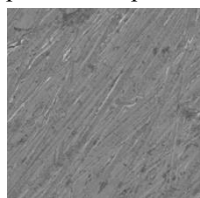
Метод нанесения	Покрытие		Плотность покрытия, г/см ³	Шероховатость поверхности, Ra, мкм	Микротвердость, HV ₅₀ , кг/мм ²	Микротвердость, HV ₁₀₀ , кг/мм ²
–	Без покрытия		–	0,60	210,5	198,6
магнетронный	Покрытие 1_N (П1)	без миксинга	3,5	0,33	–	176,5
		с ионным миксингом	5,0	0,39	–	241,8
	Покрытие 2_Р (П2)		3,0	0,36	–	202,0
электродуговой	Покрытие 2_Р (П2)		5,3	0,26	275,9	253,7
	Покрытие 3_РМ (П3)		5,0	0,33	320,0	298,0
	Покрытие 4_РРМ (П4)		4,6	0,40	413,3	328,0
	Покрытие 5_МРМ (П5)		4,4	0,40	410,2	335,0
	Покрытие 6_РРД (П6)		5,2	0,40	305,1	280,8
	Покрытие 7_РМРМ (П7)		3,9	0,40	312,6	304,6

С целью сравнения свойств разработанных покрытий проводились исследования: элементного состава, морфологии, структуры, текстуры, плотности и толщины покрытий, их шероховатости, микротвердости и ее распределения по поверхности покрытий, коррозионной стойкости в нормальных условиях эксплуатации и в аварийных режимах, водородопроницаемости и износостойкости покрытий.

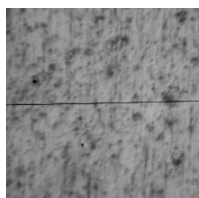
5.2.2. Структура и текстура разработанных покрытий

На рис. 5.8 показаны электронно-микроскопические изображения поверхности образцов оболочек твэлов из сплава Э110 без покрытия и с электродуговыми покрытиями.

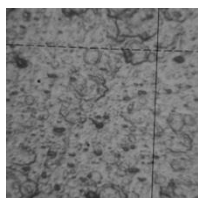
Рентгеноструктурный анализ показал, что Покрытие 1_N имеет интенсивную базисную текстуру. Циркониевая подложка (оболочка твэла) также характеризуется выраженной базисной текстурой. Совпадение текстуры покрытия и подложки указывает на когерентный характер границы раздела между ними. Когерентная граница раздела имеет преимущества по сравнению с диффузной в плане обеспечения более высоких характеристик адгезии и коррозионной стойкости. Ионный миксинг Покрытия 1_N сопровождается диффузией атомов покрытия с поверхности вглубь металла подложки с образованием твердого раствора в цирконии, что подтверждается снижением периода решетки циркония «а» от 0,3230 до 0,3227 нм.



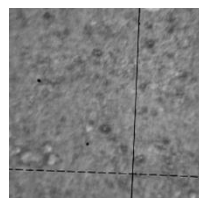
без покрытия



с Покрытием 1_N



с Покрытием 4_РРМ



с Покрытием 7_РМРМ

Рис. 5.8. Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий (×500)

На рис. 5.9 обобщены результаты исследования структурных и текстурных характеристик покрытий.

Однокомпонентное Покрытие 2_Р, нанесенное магнетронным методом, характеризуется практически безтекстурным состоянием и отсутствием сильного размытия рефлексов, что свидетельствует о сравнительно больших размерах (50-55 нм) областей когерентного рассеяния (ОКР).

Дифрактограмма электродугового Покрытия 2_Р отличается от магнетронного покрытия наличием выраженных отражений от подложки. Толщина электродугового покрытия значительно меньше, чем магнетронного. Кроме того, электродуговое покрытие характеризуется выраженной кубической текстурой (100). Наличие выраженной текстуры характерно для электродуговых покрытий. Размер ОКР для них составляет 55-60 нм.

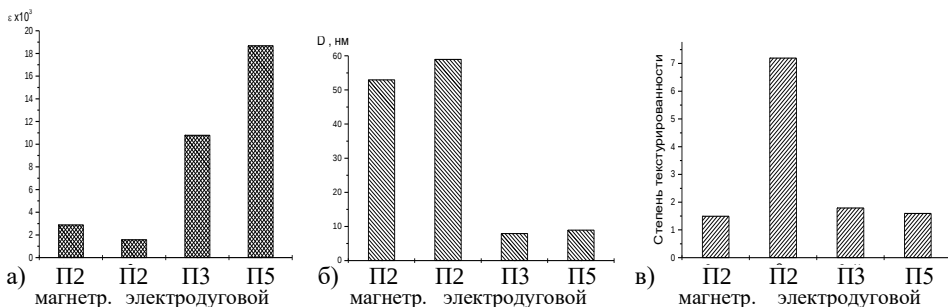


Рис.5.9. Влияние состава и способа нанесения покрытий (П) на их структурные и текстурные характеристики:

а) микродоформацию решетки – ϵ ; б) размер ОКР – D; в) текстуру

Добавление в состав покрытия второго элемента (Покрытие 3_РМ) приводит к тому, что удается получить пересыщенный твердый раствор, безтекстурное состояние покрытия при использовании электродугового метода нанесения и одновременно получить нанокристаллическую структуру покрытия ($D < 10$ nm), что в совокупности обеспечивает наиболее высокую коррозионную стойкость.

Дифрактограммы двухкомпонентного Покрытия 3_РМ и трехкомпонентного Покрытия 5_МРМ отличаются незначительно, дифракционные линии Покрытия 5_МРМ более расширены. Оба покрытия имеют близкое к бестекстурному состояние и характеризуются более высокими значениями периодов решетки твердого раствора. При этом Покрытие 3_РМ – однослойное, а Покрытие 5_МРМ является восьмислойным пакетом из чередующихся слоев двойного сплава РМ и прослоек М.

5.2.3. Коррозионная стойкость и водородопроницаемость разработанных покрытий

Для определения коррозионной стойкости и водородопроницаемости разработанных покрытий были проведены автоклавные испытания образцов оболочек твэлов из сплавов Э110 без покрытий и с покрытиями в паре при температуре 400°C и давлении 20,3 МПа. Результаты испытаний, представленные на рис. 5.10, показали, что нанесение покрытий 2_Р, 3_РМ и 5_МРМ повышает коррозионную стойкость циркониевых изделий.

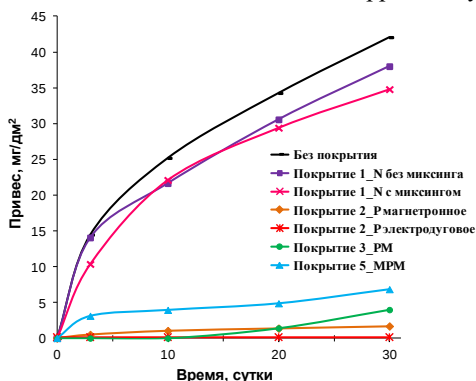


Рис. 5.10. Результаты коррозионных испытаний образцов оболочек твэлов из сплава Э110 с покрытиями в паре при 400°C и давлении 20,3 МПа

снизило уровень наводороживания исследуемых образцов оболочек твэлов в ~ 2 раза.

Наибольшим защитным антикоррозионным эффектом обладает Покрытие 2_Р. На базе 30 суток испытаний окисления образцов с Покрытием 2_Р, нанесенным электродуговым способом, не наблюдалось, а привес образцов с покрытием, нанесенным магнетронным способом, составил всего 0,8 мг/дм².

Покрытия 1_Н без миксинга и 1_Н с ионным миксингом также повышают коррозионную стойкость циркониевых изделий, правда, не столь существенно.

Результаты определения уровня наводороживания образцов до и после коррозионных испытаний, приведенные в табл. 5.6, показали, что к заметному снижению уровня наводороживания привело нанесение покрытия 1_Н с миксингом. При данных условиях после 30 суток испытаний покрытие 1_Н с миксингом

Таблица 5.6. Содержание водорода в образцах оболочек твэлов из сплава Э110 с различными покрытиями до и после коррозионных испытаний

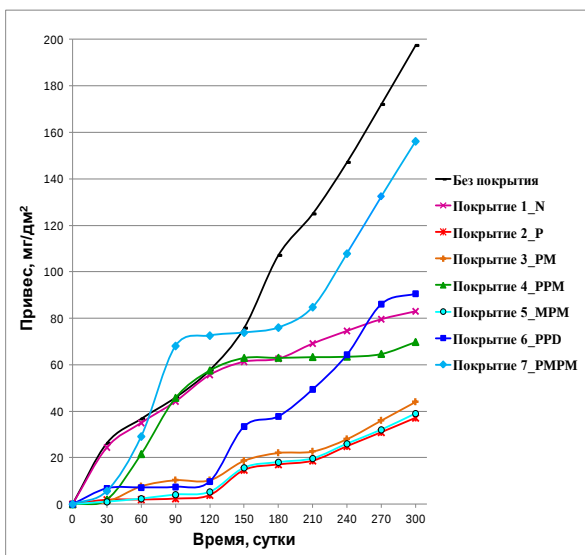
Способ нанесения	Тип образца	Содержание водорода до испытаний	Содержание водорода после испытаний, ×10 ⁻⁴ масс. %								K ₃
			72 ч (3 суток)		240 ч (10 суток)		480 ч (20 суток)		720 ч (30 суток)		
			Содержание водорода	Увеличение содержания водорода	Содержание водорода	Увеличение содержания водорода	Содержание водорода	Увеличение содержания водорода	Содержание водорода	Увеличение содержания водорода	
–	Исходные	8,0	33,9	25,9	35,5	27,5	30,9	22,9	29,9	21,9	8
магне- тронный	Покрытие 1_N без миксинга	13,6	23,9	10,3	30,9	17,3	34,5	20,9	36,8	23,2	54
	Покрытие 1_N с ионным миксингом	11,0	21,6	10,6	25,9	14,9	29,9	18,9	23,2	12,2	12
	Покрытие 2_P	26,9	37,5	10,6	40,2	13,3	37,2	10,3	52,8	25,9	49
электро- дуговой	Покрытие 2_P	20,9	30,5	9,6	32,9	12,0	36,5	15,6	42,8	21,9	51
	Покрытие 3_PM	19,9	36,9	17,0	46,5	26,6	48,5	28,6	68,1	48,2	38
	Покрытие 5_MPM	37,5	109,9	72,4	133,8	96,3	148,7	11,2	156,4	118,9	5

В табл. 5.6 приведен также коэффициент K₃ – параметр, характеризующий защитные от водорода свойства покрытия и определяемый как количеством поглощаемого водорода, так и кинетикой насыщения. Чем больше значение K₃, тем более защитным является покрытие. В соответствии с таким критерием оценки эффективности защитного покрытия наиболее защитным от водорода также является покрытие 1_N.

Следует отметить, что система цирконий с покрытием не только влияет на уровень наводороживания циркониевых изделий, но и в принципе изменяет кинетику накопления водорода в циркониевых изделиях с покрытиями по сравнению с циркониевыми изделиями без покрытий.

Для исследования коррозионной стойкости разработанных покрытий в эксплуатационных условиях были проведены автоклавные испытания образцов оболочек твэлов из сплава Э110 без покрытия и с нанесенными покрытиями в воде при температуре 360°C и давлении 18,6 МПа. Полученные результаты, представленные на рис. 5.11, показали, что разработанные защитные покрытия значительно в 2-7 и более раз повышают коррозионную стойкость циркониевых изделий.

Рис. 5.11. Результаты коррозионных испытаний образцов оболочек твэлов из сплава Э110 с покрытиями в воде при 360°C и давлении 18,6 МПа



Определение микротвердости у образцов с покрытиями до и после коррозионных испытаний показало, что повышение этого показателя на 23% наблюдается у образцов с Покрытием 2_Р и на 11% – у образцов с Покрытием 3_РМ.

Методом растровой электронной микроскопии (рис. 5.12) удалось обнаружить следы разрушения образовавшейся оксидной пленки на поверхности образцов без покрытия после коррозионных испытаний, которые проявляются в виде трещин и вспучиваний (на рис. 5.12а обозначены белыми стрелками). На образцах с покрытиями (рис. 5.12 б, в, г) на данной базе коррозионных испытаний не было обнаружено следов разрушения образующейся на них оксидной пленки.

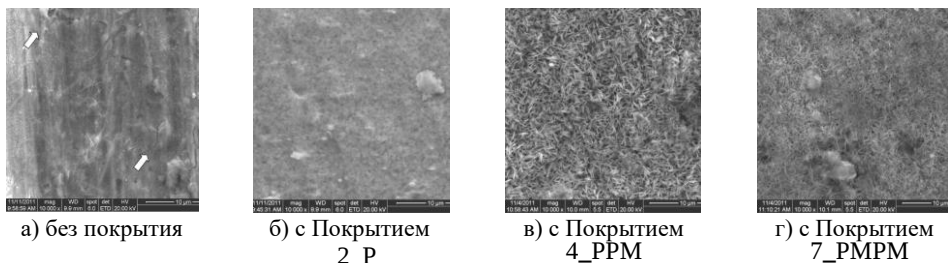


Рис. 5.12. Электронно-микроскопические изображения поверхности образцов после коррозионных испытаний ($\times 10000$)

5.3. МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ

Одним из перспективных направлений повышения эксплуатационных характеристик циркониевых компонентов является нанесение композиционных керамических покрытий, получаемых методом микродугового оксидирования (МДО).

МДО заключается в формировании оксидных покрытий в электролите при приложении напряжения в несколько сотен вольт между обрабатываемой деталью и электродом (ванной). При таком высоком значении напряжения пленку, сформированную электрохимическим путем, начинают пробивать разряды по всей поверхности обрабатываемой детали. Такие разряды стимулируют дальнейшее преобразование металлической подложки в композиционную керамику, которая состоит, в основном, из оксидов элементов, входящих в состав обрабатываемого сплава и электролита.

Благодаря высокой температуре в разряде, формирующем покрытие (по некоторым оценкам до 16000°C), возможно преобразование низкотемпературных фаз оксидов металлов в высокотемпературные и/или метастабильные фазы, что во многих случаях играет положительную роль для повышения эксплуатационных характеристик МДО покрытий.

Определяющую роль в возможности получения качественных МДО покрытий играет подбор состава электролита. Использование электролита-суспензии в ряде случаев может быть эффективным решением для получения МДО покрытий с высокими эксплуатационными свойствами.

В результате исследований в качестве электролита был выбран водный раствор суспензионного электролита с добавлением нанопорошка гидроксида алюминия. Температура электролита во всех экспериментах выдерживалась на уровне $T=25-28^{\circ}\text{C}$. Время формирования покрытий на образцах варьировалось, как показано в табл. 5.7.

Таблица 5.7. Длительность формирования МДО покрытий на образцах

№ образца	1	2	3	4	5
Время формирования МДО покрытий, мин	20	50	80	110	140

5.3.1. Структура МДО покрытий

Структура МДО покрытия приведена на рис. 5.13, из которого видно, что покрытие состоит из трех слоев:

1. внутреннего (барьерного) – плотно прилегающего к подложке,
2. среднего – пористого,
3. внешнего – достаточно плотного.

При этом внутренний слой характеризуется сплошностью по всему сечению образца, средний – развитой пористостью, а внешний – плотной микроструктурой.

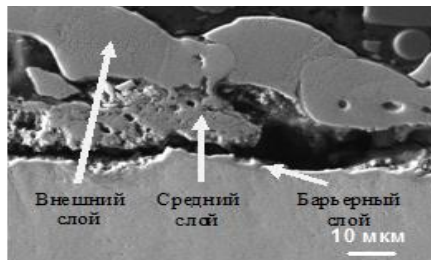


Рис. 5.13. Структура МДО покрытия

5.3.2. Элементный состав МДО покрытий

Анализ элементного состава по толщине МДО покрытий с помощью методов рентгеноструктурного анализа и спектрометрии резерфордовского и ядерного обратного рассеяния показал, что покрытия, в основном, состоят из элементов циркония ~26 ат.% и кислорода ~70 ат.%. Алюминий до 3,5 ат.% присутствует в среднем и во внешнем слоях покрытий. Кроме того, вблизи границы металл/покрытие был обнаружен ниобий до 1 ат.%. Количество атомов кремния по всему объему покрытий не превышает 0,5 ат.%. Анализ элементного состава поверхности МДО покрытий показал, что место «выплеска» и застывания материала из канала разряда обогащено кислородом (71 ат.%) и цирконием (20 ат.%), а также в этой зоне регистрируется небольшое количество кремния (6 ат.%) и алюминия (3 ат.%).

Полученные результаты определения элементного состава МДО покрытий показали, что они в основном состоят из циркония и кислорода, а содержание элементов, входящих в состав электролита, незначительно.

Фазовый анализ покрытий показал (табл. 5.8), что в них присутствуют 2 модификации двуокиси циркония ZrO_2 : моноклинная и тетрагональная, кубическая отсутствует.

Таблица 5.8. Количественное соотношение модификаций ZrO_2 в МДО покрытиях

№ образца		1	2	3	4	5
Модификация ZrO_2 (содержание), вес.%	моноклинная (m)	93	87	83	84	84
	тетрагональная (t)	7	13	17	16	16

Как видно из табл. 5.8, соотношение модификаций ZrO_2 в МДО покрытиях определяется временем процесса МДО. Максимальное количество тетрагональной (наиболее благоприятной) фазы двуокиси циркония (17%) было достигнуто при реализации процесса МДО в течение 80 минут.

Результаты проведенных исследований показали, что в зависимости от параметров процесса МДО можно получать МДО покрытия с различным соотношением модификаций оксида циркония, а, значит и с разными свойствами.

5.3.3. Коррозионная стойкость МДО покрытий

Были проведены коррозионные испытания образцов оболочек твэлов из сплава Э110 с МДО покрытиями в воде при температуре 360°C и давлении 18,6 МПа в течение 300 суток. Результаты испытаний, представленные на рис. 5.14, показали, что защитными антикоррозионными свойствами обладают покрытия на образцах №1 (толщиной 12 мкм) и №2 (толщиной 34 мкм), полученные при времени МДО 20 и 50 мин, соответственно. Причем наибольшими защитными свойствами, снижающими коррозию в 2 и более раз, обладает покрытие, полученное при времени МДО 50 мин.

Образцы № 3-5 с покрытиями, полученными при большем времени МДО, превышающем 80 мин, показали отрицательный привес, что является отрицательным показателем по коррозионной стойкости.

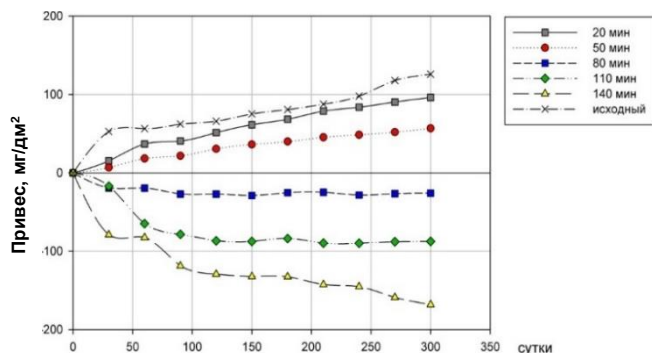


Рис. 5.14. Результаты коррозионных испытаний образцов оболочек ТВЭЛов из сплава Э110 с МДО покрытиями в воде при температуре 360 °С и давлении 18,6 МПа

5.3.4. Износостойкость МДО покрытий

Испытания на износостойкость проводились при нагрузке 2 Н во вращающемся режиме. Испытывались образцы: 1) с МДО покрытием; 2) с МДО покрытием после 5 и 10 дней автоклавных испытаний; 3) без покрытия после 5 дней автоклавных испытаний.

На образце с МДО покрытием наблюдалась шлифовка отколловшими частицами внутри линии износа благодаря высокой твердости МДО покрытия. Испытания показали, что МДО покрытие становится более плотным после 5 дней автоклавных испытаний. Однако, после 10 дней в автоклаве, внешний слой МДО покрытия резко теряет плотность и адгезию, затем удаляется из линии износа. Но внутренний плотный подслои остается целым.

Образец без покрытия после 5 дней автоклавных испытаний показал пластическую деформацию в месте износа. Были обнаружены чешуйчатые осколки после 50 м испытаний на износ. Результаты испытаний показали, что сформированный в автоклаве оксид относительно тонкий и рыхлый в отличие от плотного и износостойкого оксида, полученного методом МДО. Таким образом, можно заключить, что износостойкость МДО покрытий выше по сравнению с износостойкостью черной оксидной пленки.

5.3.5. Анализ результатов исследований МДО покрытий

Проведенные исследования показали перспективность метода МДО для повышения износостойкости и коррозионной стойкости циркониевых изделий.

Установлено, что наибольшими защитными свойствами, повышающими коррозионную стойкость циркониевых изделий в 2 и более раз обладают МДО покрытия, нанесенные в суспензионном электролите с добавлением нанопорошка гидроксида алюминия при времени процесса МДО 50 минут.

Разработан метод создания МДО покрытий, обеспечивающий контролируемое соотношение моноклинной и тетрагональной модификаций оксида циркония, что позволит создавать градиентные покрытия с разнообразными служебными характеристиками.

5.4. ПОКРЫТИЯ, ПОВЫШАЮЩИЕ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ ТВС В УСЛОВИЯХ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ

Циркониевые компоненты ТВС должны сохранять свою работоспособность не только в течение всего срока эксплуатации в стационарных, переходных и маневренных режимах работы реактора, но также сохранять надежность в аварийных ситуациях, включая максимальную проектную и запроектные аварии.

Глубина коррозионного поражения циркониевых компонентов ТВС, особенно оболочек ТВЭЛов, определяет устойчивость этих изделий в условиях аварийных ситуаций. Поэтому была поставлена задача, найти способы повышения коррозионной стойкости циркониевых компонентов в аварийных режимах при высоких температурах.

Одним из способов решения данной задачи является нанесение на поверхность циркониевых компонентов покрытий, обладающих более высоким, чем цирконий, сопротивлением коррозии при высоких температурах. Но необходимо было найти такие составы покрытий, которые бы позволили повысить коррозионную стойкость циркониевых компонентов в аварийных режимах, сохранив при этом коррозионную стойкость в нормальных условиях эксплуатации.

Были исследованы 3 варианта покрытий: Покрытие 2_Р; композитное Покрытие 4_РРМ; композитное нанослойное Покрытие 7_РМРМ.

Испытания проводились по следующим сценариям:

- 1) Имитация максимальной проектной аварии (МПА) с суммарной выдержкой при максимальной температуре 33 и 69 с;
- 2) Имитация запроектной аварии с суммарной длительной выдержкой при максимальной температуре в течение 1 и 4 ч.

Высокотемпературные выдержки от 1 до 4-х часов имитировали перерастание проектной аварии в запроектную, при этом на образцах без покрытий достигалась предельно допустимая глубина окисления оболочек 18% от толщины стенки оболочки. Такие длительные воздействия высокой температуры могут происходить также при локальных перегревах оболочек твэлов под осаднениями продуктов коррозии, при соприкосновении твэлов и уменьшении проходных сечений, а также в случаях образования течей, когда возникновение и протекание аварии проходит в течение нескольких часов вплоть до локализации аварии и снижения температуры до 30...50 °С.

Таблица 5.9. Режимы и результаты испытаний образцов оболочек твэлов из сплава Э110 на коррозию при проектных и запроектных авариях

Вид обработки	Тип аварии	Температура испытания, °С	Суммарное время испытаний	Привес, мг/дм ²	Повышение коррозионной стойкости образцов с покрытиями	Внешний вид образцов после испытаний
Без покрытия	МПА	1200	33 сек	126,94		Черный, блестящий
Покрытие 6_РРД				48,89	в 2,6 раз	Зеленый, блестящий
Покрытие 7_РМРМ				39,09	в 3,3 раза	Желто-голубой, блестящий
Без покрытия		1200	69 сек	270,00		Образец покрыт белой оксидной пленкой
Покрытие 2_Р				54,25	в 5 раз	Зеленый, блестящий
Покрытие 4_РРМ				46,79	в 5,8 раза	Желто-голубой, блестящий
Без покрытия	Запроектная авария	1200	1 час	1200,00		Образец покрыт белой осыпающейся оксидной пленкой
Покрытие 2_Р				413,36	в 2,9 раза	Зеленый
Покрытие 4_РРМ				175,52	в 6,8 раза	Темно-зеленый
Покрытие 6_РРД				648,59	в 1,9 раза	Зеленый
Покрытие 7_РМРМ				527,05	в 2,3 раза	Буро-зеленый
Без покрытия		1200	4 часа	2800,00		Очень сильно осыпавшаяся белая оксидная пленка
Покрытие 4_РРМ				780,17	в 3,6 раза	Серо-голубой

Режимы и результаты испытаний образцов оболочек твэлов из сплава Э110 на коррозионную стойкость и температурные эффекты в условиях проектных и запроектных аварий представлены в табл. 5.9 и на рис. 5.15 и 5.16, из которых видно, что покрытия существенно защищают оболочки твэлов от коррозии в условиях различных аварийных ситуаций.

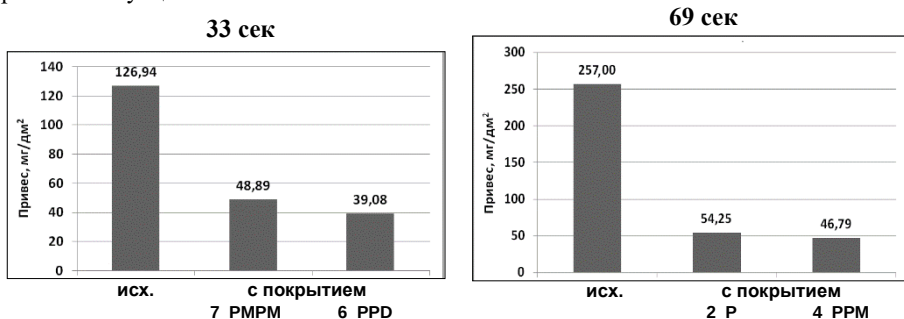


Рис.5.15. Результаты испытаний образцов оболочек твэлов в условиях МПА

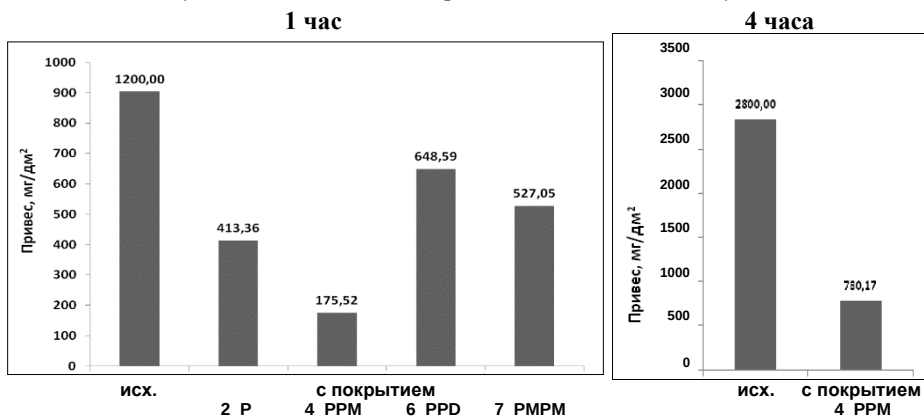


Рис. 5.16. Результаты испытаний образцов оболочек твэлов в условиях запроектной аварии

Поверхность исходных образцов, не защищенных покрытием, в процессе испытаний заметно прокорродировала, а с увеличением времени выдержки на ней образовалась рыхлая белая осыпающаяся оксидная пленка, в то время как у образцов с защитными покрытиями, испытывавшихся одновременно в тех же условиях, на поверхности сохранилась плотносцепленная пленка. Коррозионная стойкость образцов после нанесения защитных покрытий повысилась от 2 до 7 раз в зависимости от состава покрытия и режима испытаний, соответственно вклад парциркуляционной реакции в тепловыделение при максимальной проектной аварии снизится во столько же (в 2-7) раз.

5.5. ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ

Несмотря на достигнутые на сегодняшний день высокие показатели надежности ТВС, одной из главных причин повреждения оболочек твэлов, приводящих к выходу радиоактивных продуктов в теплоноситель и к досрочной выгрузке недожженной ТВС, является фреттинг-износ, приводящий к фреттинг-коррозии оболочек твэлов под ДР, в результате вибрационного воздействия теплоносителя.

Важность данной проблемы определяется повышением технических характеристик новых проектов ТВС, старением эксплуатирующихся реакторов, риском больших экономических потерь в случае внеплановой остановки реактора и досрочной выгрузки поврежденной ТВС. Учитывая стоимость ТВС, снижение фреттинг-износа входящих в нее компонентов является на сегодня актуальным и экономически оправданным.

В настоящее время опробуются различные методы для снижения усилий, возникающих при сборке ТВС в контактной паре оболочка твэла – ячейка ДР, так как большие усилия, возникающие при сборке, могут привести к повреждениям поверхности твэлов (задирам). Поэтому была поставлена задача – найти способы повышения износостойкости циркониевых компонентов при сборке ТВС и в процессе эксплуатации.

Одним из способов решения данной задачи является нанесение на поверхность циркониевых компонентов покрытий, обладающих более высоким, чем цирконий сопротивлением износу. Для создания таких покрытий на поверхности циркониевых компонентов был разработан способ химико-термической обработки в активной засыпке (ХТО СВИ). ХТО-покрытия обладают повышенной адгезией.

Нанесение на поверхность оболочек твэлов и ДР износостойких покрытий, т.е. изменение состояния их поверхности, требует исследования трибологических характеристик узлов контакта твэлов с ячейками ДР, поскольку силы трения в этих узлах во многом определяют как технологию сборки ТВС на заводе-изготовителе, так и эксплуатационные характеристики ТВС: сопротивление ТВС продольно-поперечному термомеханическому изгибу, напряженно-деформированное состояние при несинхронном удлинении каркаса и пучка твэлов, вибрационную прочность ТВС.

Поэтому были проведены исследования, целью которых являлось определение влияния ХТО-покрытий на процесс трения между оболочками твэлов и ячейками ДР. Исследовались трибологические свойства образцов оболочек твэлов и ячеек ДР с разработанными ХТО-покрытиями в одиночном контакте, образованном оболочкой и пуклёвкой ячейки ДР. В процессе исследований решались следующие задачи:

- определение коэффициентов трения между оболочками твэлов и ячейками ДР с покрытиями и без них;
- исследование зависимости коэффициентов трения от пути трения;
- изучение трибологических свойств циркониевых компонентов с разработанными покрытиями в условиях, имитирующих условия трения: при сборке ТВС; при несинхронном удлинении твэлов в процессе эксплуатации и вибрационном воздействии теплоносителя.

Испытывались образцы: 1) в состоянии поставки (без покрытий); 2) с ХТО-покрытиями. Испытания проводились при следующих режимах:

- при контактной нагрузке 10 Н и скорости перемещения 1 мм/с - имитация режима сборки ТВС. При этом путь трения составлял 5 мм.
- при малой контактной нагрузке 1 Н и малой скорости перемещения 1 мкм/с - имитация реакторных условий. При этом путь трения составлял 4000 мм.

Матрица эксперимента и результаты проведенных исследований приведены в табл. 5.10.

Таблица 5.10. Матрица эксперимента и полученные результаты

№ п/п	Состояние поверхности		Режим и условия испытаний				Средний коэффициент трения
			Режим	Контактная нагрузка, Н	Скорость, мм/с	Путь трения, мм	
1	твэл	в состоянии поставки	реакторные условия	1 Н	0,001	5	0,40
	ячейка	в состоянии поставки					
2	твэл	в состоянии поставки	режим сборки ТВС	10 Н	1	4000	0,5
	ячейка	в состоянии поставки					
3	твэл	ХТО СВИ	режим сборки ТВС	10 Н	1	4000	0,27
	ячейка	в состоянии поставки					
4	твэл	ХТО СВИ	реакторные условия	1 Н	0,001	5	0,24
	ячейка	ХТО СВИ					
5	твэл	ХТО СВИ	режим сборки ТВС	10 Н	1	4000	0,25
	ячейка	ХТО СВИ					

Как показали полученные результаты, нанесение на поверхность циркониевых компонентов ХТО-покрытий позволило снизить коэффициент трения между оболочками твэлов и ячейками ДР в 1,7 раза при контактной нагрузке 1 Н (т.е. в условиях эксплуатации) и в 2 раза при нагрузке 10 Н (т.е. в условиях сборки ТВС). При этом, на поверхности оболочек твэлов и ячеек ДР без покрытий после испытаний наблюдались следы истирания, а на образцах с покрытиями не было обнаружено никаких повреждений.

Коррозионные испытания образцов оболочек твэлов с ХТО-покрытиями показали хорошую коррозионную стойкость ХТО-покрытий.

5.6. МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Проведенные исследования показали, что одно покрытие (одного состава) не может одновременно решить 3 основные задачи: 1) повысить коррозионную стойкость циркониевых изделий; 2) снизить уровень их наводороживания; 3) повысить износостойкость.

Так покрытия, защищающие циркониевые компоненты от наводороживания, не защищают их от коррозии и наоборот. Кроме того, коррозионностойкие и защитные от проникновения водорода покрытия не являются износостойкими, и в процессе эксплуатации в реакторе могут истираться в результате фреттинг-износа, теряя свои защитные свойства от коррозии и наводороживания.

Нанесение многослойных покрытий разного состава относится к перспективным методам модификации поверхности, поскольку дает дополнительные возможности оптимизации свойств поверхностного слоя, в связи со следующими преимуществами многослойных покрытий по сравнению с монослойными: 1) промежуточные слои могут быть использованы для улучшения адгезии покрытия с подложкой; 2) нанесение нескольких слоев, имеющих различные характеристики, расширяет возможности получения комплекса повышенных свойств, таких как твердость, сопротивление износу и адгезия; 3) поверхности раздела слоев способствуют релаксации напряжений и служат препятствием для распространения трещин, т.е. повышают трещиностойкость покрытия в целом.

Поэтому был разработан новый вид трехслойных многофункциональных покрытий для циркониевых компонентов, в которых каждый слой выполняет свою особую функцию: 1-ый слой – защитный от водорода, 2-ой слой – коррозионностойкий; 3-ий (внешний) слой – износостойкий, защищающий внутренние слои покрытия от истирания. Для защитных слоев использовались разработанные в диссертации водородонепроницаемые для 1 слоя, коррозионностойкие для 2 слоя, износостойкие для 3 слоя покрытия (см пп.5.2-5.5).

Результаты исследований, представленные в табл. 5.11, показали, что разработанные многофункциональные защитные покрытия, нанесенные на поверхность циркониевых компонентов (оболочек твэлов), существенно повышают их коррозионную стойкость (в 2-5 раз), снижают уровень наводороживания (в 2-3 раза) и являются износостойкими.

Таблица 5.11. Результаты испытаний образцов оболочек твэлов из сплава ЭИ10 с разработанными многофункциональными покрытиями

Состояние поверхности	Износостойкость (износ), мкм		Коррозионная стойкость (привес после 300 суток испытаний при 360°C и 18,6 МПа), мг/дм ²	Уровень наводороживания (после 300 суток испытаний при 360°C и 18,6 МПа), $\times 10^{-4}$ масс.%	
	нагрузка 1Н	нагрузка 10Н		до испытаний	после испытаний
Без покрытия	3-5	30-40	111,5	13,0	49,3
С многофункциональным покрытием	Нет износа	Нет износа	42,0	13,3	18,0

Для определения защитных свойств разработанных модифицированных барьерных слоев и покрытий необходимо:

- 1) для определения проницаемости для водорода разработать метод, позволяющий определять скорости диффузии водорода в барьерных слоях и защитных покрытиях;
- 2) для достоверного определения коррозионной стойкости установить параметры и корректные условия коррозионных испытаний;
- 3) для оценки влияния облучения на характеристики разработанных барьерных слоев и покрытий создать расчетную модель.

6. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ДИФфуЗИИ ВОДОРОДА В БАРЬЕРНЫХ СЛОЯХ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЯХ. ИМИТАЦИЯ ВЛИЯНИЯ РЕАКТОРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ УСКОРИТЕЛЯ

Основными источниками наводороживания циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах являются: 1) коррозионный водород, т.е. водород, освобождающийся в результате коррозии циркониевых изделий в водяном теплоносителе; 2) водород, образующийся в теплоносителе в результате радиолиза под действием нейтронов и γ -излучения. В действительности, кроме радиолизного и коррозионного водорода, существует еще один источник наводороживания циркониевых компонентов при эксплуатации. В реакторе возникают быстрые протоны (ядра атома водорода), которые тоже являются радиолизными, т.е. возникающими в воде за счет облучения в результате выбивания их из молекул воды быстрыми нейтронами. Быстрые протоны проникают в циркониевые компоненты, наводороживая их. При определенных условиях этот источник может вносить основной вклад в наводороживание циркониевых компонентов в реакторе.

Чтобы установить, являются ли барьерами для водорода разработанные слои и покрытия, необходимо определить коэффициенты диффузии в них водорода. Коррозионный и обычный радиолизный водород проникает в цирконий путем диффузии через поверхность или оксидную пленку на ней, а быстрые протоны вбиваются в металл. При максимальной энергии протонов 8 МэВ, длина их пробега в цирконии ~ 300 мкм, что значительно больше толщины любого барьерного слоя и покрытия на циркониевых компонентах. Поэтому был разработан метод определения скорости диффузии водорода в барьерных слоях и покрытиях в результате облучения их быстрыми протонами на ускорителе.

Облучение оказывает влияние на все процессы, происходящие в реакторе. Чтобы оценить влияние облучения на свойства разработанных слоев и покрытий, не проводя сложных и дорогостоящих реакторных испытаний, был также использован разработанный метод. Разработанный метод облучения образцов циркониевых изделий с барьерными слоями и покрытиями быстрыми протонами на ускорителе позволяет одновременно имитировать: 1) наводороживание циркониевых изделий быстрыми протонами при эксплуатации; 2) воздействие реакторного излучения. При этом облучение быстрыми протонами создает количество дефектов в поверхностных слоях циркониевых компонентов, сравнимое с количеством дефектов от быстрых и тепловых нейтронов, и также, как реакторное излучение, приводит к эволюции микроструктуры и к упрочнению циркониевых сплавов. Следовательно, с помощью облучения быстрыми протонами на ускорителе можно имитировать влияние облучения на циркониевые компоненты в процессе эксплуатации.

Разработанный метод позволил определить коэффициенты диффузии водорода (D_H) в тонких барьерных слоях и покрытиях на поверхности циркониевых изделий и в сплаве Э110 в интервале температур 20-350°C с учетом воздействия реакторного излучения (табл. 6.1).

Сравнение экспериментально полученных в работе значений D_H для сплава Э110 с имеющимися литературными данными показало хорошее совпадение, что подтверждает правильность разработанного метода и определяемых с помощью него коэффициентов диффузии водорода в барьерных слоях и покрытиях.

Результаты исследований показали, что в разработанных покрытиях при температуре 300-350°C значение коэффициента диффузии водорода лежит в пределах $(1,4 \times 10^{-13} - 1,2 \times 10^{-10})$ см²/с, что на 3-6 порядков ниже, чем в цирконии $(4,2 \div 7,1) \cdot 10^{-7}$ см²/с.

Таблица 6.1. Полученные коэффициенты диффузии водорода в барьерных слоях и защитных покрытиях

Вид обработки	Обработка поверхности, способ	Температура, °C	Коэффициент диффузии водорода, см ² /с
Нет	Без обработки	100	$(4,2 \div 7,1) \cdot 10^{-9}$
		300	$(4,2 \div 7,1) \cdot 10^{-7}$
Модификация	МАО ДЧК	300	$2,7 \cdot 10^{-7}$
	МАО ДСК	300	$2,7 \cdot 10^{-7}$
	САО стеклом	300	$2,7 \cdot 10^{-7}$
Покрытие	Покрытие 2_Р магнетронное	100	$< 10^{-14}$
		300	$1,2 \cdot 10^{-10}$
	Покрытие 2_Р электродуговое	1 партия	$8,5 \cdot 10^{-11}$
		200	$7,8 \cdot 10^{-12}$
		300	$2,0 \cdot 10^{-11}$
	Покрытие 3_РМ электродуговое	300	$7,5 \cdot 10^{-11}$
	Покрытие 4_РРМ электродуговое	300	$1,4 \cdot 10^{-13}$
	Покрытие 6_РРД электродуговой	200	$6,3 \cdot 10^{-12}$
		300	$1,7 \cdot 10^{-11}$
	Покрытие 7_РРММ электродуговое	300	$1,8 \cdot 10^{-13}$

С помощью разработанного метода удалось установить, что для того, чтобы покрытие обладало защитными свойствами от проникновения водорода, коэффициент диффузии водорода в нем должен быть не более $D_H \leq 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ при температуре 300-350°C.

Следовательно, наиболее защитными от проникновения водорода являются 2 покрытия: 4_РРМ ($D_H = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$) и 7_РМРМ ($D_H = 1,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$).

7. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА СПЛАВАМИ ЦИРКОНИЯ И ЦИРКОНИЕВЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ПРИ КОРРОЗИИ

Для определения коррозионной стойкости и поглощения освобождающегося в результате коррозии водорода разработанными барьерными слоями и защитными покрытиями необходимо было установить параметры и корректные условия коррозионных испытаний. Для этого была разработана математическая модель кинетики поглощения водорода сплавами циркония и циркониевыми изделиями с барьерными слоями и покрытиями на параболической, кубической и линейной стадиях коррозии в водной среде.

Математические модели кинетики поглощения водорода сплавами циркония в процессе коррозионных испытаний на параболической, кубической и линейной стадиях коррозии

Процесс коррозии (окислирования) циркония и его сплавов в водной среде имеет 3 стадии: параболическую, кубическую и линейную. На каждой из этих стадий поглощение цирконием водорода идет с различной скоростью. На первой параболической стадии количество поглощенного водорода очень мало (не более 1% от образовавшегося при коррозии). На кубической стадии доля поглощенного водорода заметно возрастает, но всегда меньше 100%, в то время как на линейной стадии количество поглощенного водорода может достигнуть 100% от образовавшегося.

Основным методом определения скорости коррозии сплавов циркония и поглощения ими водорода в водной среде является испытание в автоклаве. Для того чтобы установить количественную связь между скоростью коррозии сплавов циркония и скоростью поглощения ими водорода в процессе коррозионных автоклавных испытаний были разработаны математические модели кинетики поглощения водорода сплавами циркония на разных стадиях коррозии.

Пары воды контактируют в замкнутом объеме автоклава V с поверхностью исследуемого сплава, равной S , при температуре T . При окислировании поверхности циркония выделяется водород по реакции $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$. Часть водорода поглощается сплавом, а часть его остается в автоклаве.

На первой стадии коррозии рост толщины оксида (δ) подчиняется параболическому закону $\delta^2 = Kt$, где K – константа скорости окислирования, t – время эксперимента. Количество выделившегося при этом водорода $Q_{\text{выд}} = aS\delta$, где a – константа, численно равная количеству выделившегося водорода при образовании 1 см^3 оксида, δ – толщина образовавшегося оксида.

Было определено, что количество поглощенного сплавом водорода определяется уравнением $Q_{\text{полз}} = aS\delta - P_{\infty}(1 - \exp(-x))/\beta$ (7.1), где P – давление водорода в системе; P_{∞} – стационарное давление водорода при $x \rightarrow \infty$, $P_{\infty} = aK/(2\eta)$ (7.2); $x = \sqrt{t}/\tau$, где введено обозначение $\tau = K/(2\beta S\eta)^2$, при этом $\beta = (TP_0/VT_0)$, $P_0 = 1$ атм. и $T_0 = 273\text{К}$, η – проницаемость оксида для водорода. При больших временах эксперимента (большой переменной x) количество поглощенного водорода равно количеству образовавшегося, за вычетом водорода, находящегося в свободном объеме (величина P_{∞}/β). При малых временах окислирования (малые значения x), разлагая экспоненту в уравнении (7.1) в ряд и оставляя только первые три члена, получаем:

$$Q_{\text{полз}} \cong \frac{aS\delta}{2} \cdot x = \frac{aS\delta^2}{2\sqrt{K\tau}} \quad \text{т.е. в этом случае количество поглощенного водорода возрастает линейно или пропорционально квадрату толщины оксида.} \quad (7.3)$$

Отношение количества поглощенного водорода к количеству водорода, образовавшегося в процессе коррозии равно: $\frac{Q_{\text{полз}}}{Q_{\text{выд}}} = 1 - \frac{1}{x} \cdot (1 - \exp(-x))$ (7.4). При больших временах окислирования отношение (7.4) стремится к единице, при малых временах ($x \ll 1$) это отношение равно: $\frac{Q_{\text{полз}}}{Q_{\text{выд}}} = \frac{x}{2} = \beta\eta S\delta \frac{1}{K}$, т.е. доля поглощенного водорода в этом случае пропорциональна толщине оксида и зависит от отношения проницаемости оксида для водорода к константе скорости его роста.

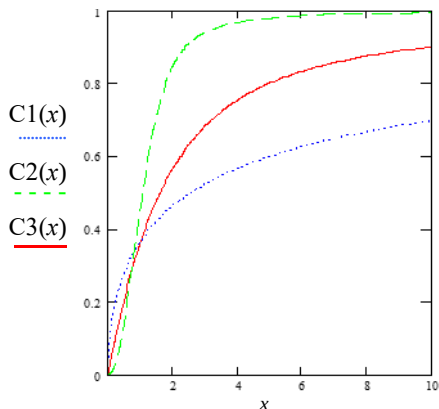


Рис. 7.1. Зависимость от времени доли поглощенного водорода C_H , относительно образовавшегося, при параболическом (C1), кубическом (C2) и линейном (C3) законах окислирования сплавов циркония в автоклаве

$$Q_{\text{погл}} = aS\delta_{\tau}(x - e^{-x^2} \int_0^x e^{x^2} dx) / \beta = aS\delta_{\tau}(x - e^{-x^2} \int_x^{\infty} e^{x^2} dx) ; \quad \frac{Q_{\text{погл}}}{Q_{\text{выд}}} = 1 - \frac{e^{-x^2}}{x} \cdot \int_0^x e^{x^2} dx .$$

На третьей стадии коррозии рост толщины оксида подчиняется линейному закону $\delta = Kt$. Количество поглощаемого при этом сплавом водорода определяется уравнениями:

$$Q_{\text{погл}} = aSK_1t - P_{\infty}(1 - \exp(-t/\tau)) / \beta ; \quad \frac{Q_{\text{погл}}}{Q_{\text{выд}}} = y = (1 - \frac{1 - e^{-x}}{x}) .$$

Концентрация водорода в металле (относительная доля поглощенного водорода) определяется, как $C_H = Q_{\text{догл}}/V_M$, где V_M — объем металла. На рис. 7.1 приведены расчетные значения C_H при параболическом (C1), кубическом (C2) и линейном (C3) законах коррозии. Как видно из рис. 7.1, график зависимости C_H при кубическом законе коррозии при значениях $x < 1$ идет ниже, чем график зависимости этой величины при параболическом законе. При $x > 1$ ситуация изменяется на противоположную, причем поглощение 70% водорода при кубическом законе коррозии достигается при $x \approx 1,2$, а при параболическом при $x \approx 3$, т.е. за относительные времена приблизительно в 3 раза большие. На начальном этапе коррозии скорость поглощения водорода на параболической стадии превышает скорость поглощения на линейной стадии. При больших временах эксперимента (в единицах безразмерного времени $x = t/\tau$) увеличение доли поглощенного водорода на линейной стадии значительно превышает таковую на параболической.

С помощью разработанной математической модели установлено, что в атмосфере автоклава при коррозионных испытаниях всегда присутствует водород, не поглотившийся циркониевыми образцами. Это может привести к тому, что при испытании в автоклаве 2-х материалов, различающихся по скорости коррозии и по проницаемости к водороду нанесенных на них покрытий (сравнительных испытаниях), можно получить недостоверные данные по скорости поглощения ими водорода. Такое, например, возможно, если в автоклаве будут совместно испытываться исходный сплав циркония и этот же сплав с антикоррозионным покрытием, обладающим большей проницаемостью по водороду. В этом случае практически весь коррозионный водород может быть поглощен вторым сплавом. Естественно, что в случае помещения в автоклав только сплава с покрытием он не будет насыщаться водородом, поскольку он не корродирует.

Следовательно, чтобы получить достоверные данные по водородопроницаемости разрабатываемых барьерных слоев и защитных покрытий в процессе коррозионных автоклавных испытаний, необходимо образцы с различными покрытиями и барьерными слоями испытывать в разных автоклавах и отдельно от исходных образцов без покрытий.

Таким образом, разработанная модель дала возможность определить оптимальные параметры и корректные условия проведения коррозионных испытаний циркониевых сплавов и изделий с барьерными слоями и покрытиями.

Исходя из уравнения (7.3), при малых временах эксперимента можно, построив зависимость количества поглощенного водорода от квадрата толщины оксида, получить произведение $K\tau$, и, следовательно, используя уравнение (7.2), определить проницаемость оксидной пленки (оксида) для водорода.

Как следует из уравнения (7.4), относительная доля поглощенного водорода зависит только от безразмерного времени x .

График этой зависимости приведен на рис. 7.1 (C1).

На второй стадии коррозии рост толщины оксида подчиняется кубическому закону $\delta^3 = Kt$.

Уравнения для расчета количества поглощаемого при этом циркониевым сплавом водорода, выведенные с помощью созданной математической модели, имеют вид:

В результате проведенного математического моделирования процессов поглощения водорода сплавами циркония при автоклавных испытаниях в воде и паре на параболической, кубической и линейной стадиях коррозии установлены зависимости, связывающие толщину образующейся при коррозии оксидной пленки, ее проницаемость по водороду, размеры образцов и автоклава с количеством поглощенного в процессе коррозии водорода.

Разработанная модель также дает возможность определять константы скорости коррозии и энергию активации коррозионного процесса циркониевых сплавов, а также проницаемость для водорода образующейся на их поверхности оксидной пленки.

8. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА СПЛАВАМИ ЦИРКОНИЯ И ЦИРКОНИЕВЫМИ КОМПОНЕНТАМИ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ И ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ В РЕАКТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Испытания в реакторных условиях длительный и очень дорогостоящий процесс. Поэтому для определения влияния облучения была разработана математическая модель, позволяющая определять связь между скоростью коррозии сплавов циркония и циркониевых компонентов и скоростью поглощения ими водорода в реакторных условиях.

При коррозии в реакторе накопления водорода в теплоносителе не происходит в силу того, что в зависимости от типа реактора водород как коррозионный, так и радиолитный либо дожигается вне зоны реактора, либо, как в реакторах ВВЭР, применяется водно-химический режим, в котором для подавления радиолитиза в теплоноситель добавляется водород. В этих случаях можно полагать, что концентрация водорода в теплоносителе является постоянной во времени с эквивалентным парциальным давлением $P_{\text{реактора}}$. С помощью разработанной модели для количества поглощенного единицей поверхности циркониевых изделий водорода Q была получена зависимость:

$$Q = \int_0^t \frac{\eta \cdot P_{\text{реактора}}}{\delta_{\text{окс}}} dt = \eta \cdot P_{\text{реактора}} \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{K t_1}} = \frac{\eta \cdot P_{\text{реактора}}}{\sqrt{K}} 2 \cdot \sqrt{t} = \frac{2 \cdot \eta \cdot P_{\text{реактора}}}{K} \delta_{\text{окс}} \cdot (8.1)$$

Перейдем к рассмотрению покрытий и модифицированных барьерных слоев на сплавах циркония и циркониевых компонентах ТВС. В этом случае, полагая, что толщина покрытия или барьерного слоя при облучении остается постоянной, также, как и их проницаемость, для количества водорода, прошедшего через покрытие или барьерный слой в сплав можно записать:

$$Q = \frac{\eta \cdot P}{\delta_{\text{покр}}} \cdot t = \frac{\eta \cdot P}{\delta_{\text{покр}} K_1} K_1 t = \frac{\eta \cdot P}{\delta_{\text{покр}} K_1} \cdot \delta \quad (8.2)$$

Из сравнения уравнений (8.1) и (8.2) видно, что для обеспечения уменьшения количества поглощаемого циркониевыми компонентами ТВС в процессе эксплуатации водорода необходимо, чтобы проницаемость нанесенных на их поверхность защитных покрытий или барьерных слоев была меньше проницаемости оксида, а толщина покрытия и барьерного слоя превышала толщину защитного слоя оксида 2 мкм, т.е. должно выполняться следующее неравенство:

$$\frac{\eta_{\text{окс}}}{\delta_{\text{окс}}} \geq \frac{\eta_{\text{покр}}}{\delta_{\text{покр}}}$$

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые комплексно поставлена и решена задача повышения свойств циркониевых сплавов до значений, существенно превосходящих известные аналоги, что открывает перспективы их использования в качестве конструкционных материалов компонентов активных зон для жестких условий эксплуатации легководных реакторов нового поколения.
2. Разработаны физические основы создания модифицированных и композиционных циркониевых сплавов, позволяющие получать циркониевые сплавы с высоким уровнем физико-механических и химических свойств и методы модификации поверхности, позволяющие повысить коррозионную и износостойкость и снижающие уровень наводороживания циркониевых сплавов и изделий.
3. Разработаны физические основы управления структурно-фазовым состоянием и свойствами циркониевых сплавов без изменения их основного легирующего состава:
 - в результате введения в матричную структуру циркониевых сплавов упрочняющих упорядоченных структур (интерметаллидов и субоксидов), создающих в структуре сплавов «упрочняющий каркас», удалось существенно в 2-4 раза повысить прочность сплавов при сохранении их пластичности и коррозионной стойкости;

- впервые в результате твердофазного модифицирования циркониевых сплавов углеродными наноструктурами (фуллеренами и нанотрубками), основанного на способности углеродных наноструктур к необратимой сорбции поглощаемого сплавами водорода и более высокой емкостью по водороду по сравнению с цирконием, что позволило на 30-40% повысить стойкость полученных нанокомпозитных материалов к водородному охрупчиванию. Используемые для твердофазного модифицирования нанотрубки, кроме хороших адсорбционных свойств, совмещают комплекс уникальных характеристик, обусловленных упорядоченной структурой их нанофрагментов: хорошую электропроводность, диамагнитные характеристики, химическую и термическую стабильность, большую прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации. В результате, введение углеродных модификаторов существенно изменило микроструктуру циркониевых сплавов и сформировало нанокристаллическую дисперсно-упрочненную структуру с повышенной микротвердостью. Главным новым функциональным качеством получаемых нанокомпозитных циркониевых материалов явилось повышение их трещиностойкости и стойкости к водородному охрупчиванию.
4. Впервые разработаны физические основы и синергетический метод создания композиционных циркониевых материалов, при котором 1) суммированный эффект от объединения компонентов, входящих в состав композиционного материала, превышает действие, оказываемое каждым компонентом в отдельности и в виде их простой суммы, в результате чего объединяются и повышаются положительные свойства и нивелируются отрицательные свойства циркониевых сплавов, входящих в состав композиционного материала, 2) в композиционном материале образуется высокоупорядоченная волокнистая гетерогенная и при этом неравновесная структура, при которой начинают проявляться новые свойства материала, которые в состоянии равновесия не проявляются. В результате, в созданных композиционных материалах достигается комбинация свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве: повышенный уровень механических свойств (в 1,3-3,0 раза) и трещиностойкости, повышение сопротивления ползучести (от 3 до 47 раз) и длительной коррозионной стойкости (в 1,5-2,0 раза) по сравнению с промышленными циркониевыми сплавами.
 5. Разработан новый принцип создания коррозионностойкого слоя на поверхности циркониевых сплавов и изделий с помощью магнитно-абразивного воздействия (модификации), основанный на комбинированном эффекте модифицирования структурно-фазового состояния поверхностного слоя под действием магнитного поля и возникающей высокотемпературной трибоплазмы, микролегирования и создания в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений, что в результате позволило повысить сопротивление циркониевых изделий коррозионному воздействию.
 6. Разработаны методы повышения износостойкости и водородонепроницаемости циркониевых сплавов и изделий за счет создания на их поверхности модифицированных барьерных слоев в результате облучения импульсными электронными и ионными пучками, повышающими прочность и износостойкость поверхностного слоя и снижающими в 2 и более раз скорость поглощения водорода.
 7. Разработаны эффективные методы повышения коррозионной стойкости и снижения уровня наводороживания циркониевых сплавов и изделий за счет создания на их поверхности защитных покрытий в результате ионно-плазменного напыления (электродугового и магнетронного), микродугового оксидирования и химико-термической обработки:
 - коррозионностойких покрытий, нанесение которых на поверхность циркониевых изделий привело к значительному, от 2 до 5 и более раз, повышению их коррозионной стойкости в эксплуатационных условиях;
 - водородонепроницаемых покрытий, позволивших снизить уровень наводороживания циркониевых изделий до 2 раз;
 - износостойких покрытий, позволивших снизить коэффициент трения, и, в результате, повысить сопротивление циркониевых изделий фреттинг-износу, что даст возможность снизить трение между оболочками ТВЭЛов и ячейками дистанционирующих решёток в условиях сборки ТВС в 2 раза, а в условиях эксплуатации в 1,7 раза.

8. Впервые разработан новый вид многофункционального трехслойного защитного покрытия для циркониевых сплавов и изделий, в котором каждый слой выполняет свою особую функцию: 1-й слой – защитный от водорода, 2-й – коррозионностойкий и 3-й – износостойкий. Нанесение многофункционального покрытия на поверхность циркониевых компонентов позволило существенно повысить их коррозионную стойкость (в 2-5 раз), износостойкость и снизить уровень наводороживания (в 2-3 раза).
9. Впервые, применительно к циркониевым компонентам ТВС активных зон легководных реакторов, предложена и реализована концепция повышения коррозионной стойкости в аварийных ситуациях (при высоких температурах до 1200°C) с помощью нанесения на поверхность защитных покрытий, которые увеличивают коррозионную стойкость циркониевых компонентов в аварийных режимах от 2 до 7 раз.
10. Создана многопараметрическая матричная модель выбора состава защитных покрытий, их структурно-фазового состояния и метода нанесения, включающая в себя несколько уровней матриц параметров выбора и последовательных фильтров, позволяющих отсеивать покрытия, не удовлетворяющие требуемым параметрам, и отбирать наиболее оптимальные варианты состава покрытия, его структурного состояния и метода нанесения.
11. Впервые разработан и реализован экспериментальный метод определения коэффициента диффузии водорода в барьерных слоях и защитных покрытиях, нанесенных на поверхность циркониевых сплавов и изделий, путем облучения поверхностного слоя ионами изотопов водорода (дейтерия) на ускорителе, позволяющий определять проницаемость для водорода разрабатываемых барьерных слоев и покрытий.
 Разработанный метод позволяет имитировать: 1) наводороживание циркониевых компонентов ТВС быстрыми протонами в процессе эксплуатации; 2) воздействие нейтронного реакторного излучения. При этом облучение быстрыми протонами создает количество дефектов в поверхностных слоях циркониевых компонентов, сравнимое с количеством дефектов от быстрых и тепловых нейтронов, и также, как реакторное облучение, приводит к эволюции микроструктуры и к упрочнению циркониевых сплавов.
 Разработанный метод позволил определить коэффициенты диффузии водорода (D_H) в тонких барьерных слоях и покрытиях на поверхности циркониевых изделий и в сплаве Э110 в интервале температур 20-350°C с учетом воздействия реакторного облучения.
 Результаты, полученные с помощью данного метода, показали, что в разработанных покрытиях при температуре 300-350°C значение коэффициента диффузии водорода лежит в пределах $(1,4 \times 10^{-13} \div 1,2 \times 10^{-10})$ см²/с, что на 3-6 порядков ниже, чем в цирконии $(4,2 \div 7,1) \cdot 10^{-7}$ см²/с.
 Также удалось установить, что для того, чтобы покрытие обладало защитными свойствами от проникновения водорода, коэффициент диффузии водорода в нем должен быть не более $D_H \leq 3 \cdot 10^{-12}$ см²/с при температуре 300-350°C.
 Наиболее защитными от проникновения водорода являются 2 разработанных покрытия: 4 RPM ($D_H = 1,4 \cdot 10^{-13}$ см²/с) и 7 RMPM ($D_H = 1,8 \cdot 10^{-13}$ см²/с).
12. Впервые разработана математическая модель кинетики поглощения водорода циркониевыми сплавами на параболической, кубической и линейной стадиях коррозии в водной среде, позволяющая устанавливать зависимости, связывающие толщину образующейся при коррозии оксидной пленки, ее проницаемость по водороду с количеством поглощенного в процессе коррозии водорода. Разработанная математическая модель дает возможность определять константы скорости коррозии и энергию активации коррозионного процесса циркониевых сплавов, а также проницаемость для водорода образующейся на их поверхности оксидной пленки.

В результате выполненного математического моделирования определены оптимальные параметры и корректные условия проведения коррозионных испытаний в водной среде циркониевых сплавов и изделий с барьерными слоями и покрытиями. Чтобы получить достоверные данные по водородопроницаемости разрабатываемых барьерных слоев и защитных покрытий в процессе коррозионных автоклавных испытаний, необходимо образцы с различными покрытиями и барьерными слоями испытывать в разных автоклавах и отдельно от исходных образцов без покрытий.

13. Впервые разработана математическая модель кинетики поглощения водорода сплавами циркония и циркониевыми компонентами ТВС с модифицированными поверхностными слоями и защитными покрытиями в реакторных условиях, позволяющая оценить влияние нейтронного реакторного излучения и определить связь между скоростью коррозии сплавов циркония и циркониевых компонентов и скоростью поглощения ими водорода в процессе эксплуатации в реакторе.

С помощью разработанной модели было определено, что для обеспечения уменьшения количества поглощаемого циркониевыми компонентами ТВС в процессе эксплуатации водорода необходимо, чтобы проницаемость нанесенных на них защитных покрытий или барьерных слоев была ниже проницаемости оксида, а толщина покрытия и барьерного слоя превышала толщину защитного слоя оксида 2 мкм.

14. Совокупность проведенных теоретических и экспериментальных исследований и разработанных физических методов дает возможность:

- с помощью введения в матричную структуру сплава упрочняющих (армирующих) упорядоченных структур (интерметаллидов и субоксидов) повысить прочность циркониевых сплавов; методом твердофазного модифицирования углеродными наноструктурами снизить вероятность их водородного охрупчивания; с помощью синергетического метода получить композиционные циркониевые материалы, объединяющие положительные свойства и нивелирующие отрицательные свойства циркониевых сплавов, входящих в их состав, что, в результате, обеспечивает в созданных композиционных материалах достижение комбинации свойств, которые не могут быть одновременно реализованы в одном циркониевом сплаве, таких, как высокая прочность и длительная коррозионная стойкость, высокое сопротивление ползучести и трещиностойкости;
- а в результате модификации структурно-фазового состояния поверхности и создания на поверхности циркониевых изделий защитных покрытий повысить их износостойкость, снизить уровень наводороживания и повысить коррозионную стойкость, как в нормальных условиях эксплуатации реактора, так и в аварийных режимах;
- что, в результате, позволит повысить эксплуатационные свойства изготовленных из разработанных материалов с использованием защитных слоев и покрытий циркониевых компонентов ТВС и обеспечит их работоспособность в жестких условиях эксплуатации в активных зонах легководных реакторов нового поколения.

Причем разработанные методы могут быть использованы как каждый в отдельности, так и в разных сочетаниях, в зависимости от того, какой набор свойств у циркониевых сплавов и циркониевых изделий необходимо получить.

Список основных публикаций по теме диссертации, в которых изложены полученные результаты:

1. Иванова С.В., Никулина А.В. Циркониевые сплавы для направляющих каналов и дистанционирующих решеток ТВС реакторов типа ВВЭР // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Материаловедение и новые материалы». - 2001. - Вып.1(58). - С. 65-78.
2. Иванова С.В., Никулина А.В. Циркониевые сплавы для компонентов ТВС реакторов типа ВВЭР и РБМК // Физика и химия обработки материалов. - 2001. - №6. - С. 15-25.
3. Ivanova S.V. Effect of hydrogen on serviceability of zirconium items in VVER and RBMK-type reactors fuel assemblies // International Journal of Hydrogen Energy. - 2002. - V. 27. - P. 819-824.
4. Иванова С.В. Изучение процессов поглощения, диффузии и растворимости водорода в циркониевых изделиях ТВС реакторов типа ВВЭР и РБМК // Материаловедение. - 2002. - №7. - С. 17-21.
5. Иванова С.В. Воздействие водорода на циркониевые сплавы, использующиеся для изделий активных зон реакторов типа ВВЭР и РБМК // Материаловедение и термическая обработка металлов. - 2002. - №10. - С. 12-15.
6. Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации – фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК // Материаловедение и термическая обработка металлов. - 2003. - № 8. - С. 40-47.
7. Иванова С.В., Бочаров О.В. Закономерности диффузии водорода в циркониевых сплавах и изделиях из них // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Материаловедение и новые материалы». - 2004. - Вып. 2(63). - С. 134-141.

8. Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. Поглощение водорода циркониевыми изделиями в процессе изготовления и эксплуатации - фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Материаловедение и новые материалы». - 2005. - Вып. 1(64). - С. 223-233.
9. Ivanova S.V. Hydrogen effected defects evolution in zirconium items of light-water reactors // International Journal of Hydrogen Energy. - 2006. - V. 31, Issue 2. - P.295-300.
10. Иванова С.В. Возможность развития дефектов в циркониевых изделиях реакторов на тепловых нейтронах во время хранения до и после эксплуатации // Физико-химическая механика материалов. - 2007. - Т. 43, № 5. - С.105-109.
11. Ivanova S.V. On the possibility of development of defects in zirconium parts of thermal reactors during storage prior to and after operation // Materials Science. - 2007. - V. 43, № 5. - P. 718-724.
12. Ivanova S.V. Comments of Y.S. Kim on the paper: "Hydrogen effected defects evolution in zirconium items of light-water reactors" by S.V. Ivanova // International Journal of Hydrogen Energy. - 2008. - V. 33. - P. 3888-3892.
13. Иванова С.В. Развитие дефектов под действием водорода в циркониевых изделиях реакторов на тепловых нейтронах в процессе длительного хранения до и после эксплуатации // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез». - 2008. - Вып. 2. - С. 111-118.
14. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А., Орлов В.К., Шлепов И.А., Никитин К.Н., Дубровский Ю.В., Денисов Е.А. Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств // Физика и химия обработки материалов. - 2009. - №3. - С. 5-7.
15. Примаков Н.Г., Биржевой Г.А., Руденко В.А., Казарников В.В., Иванова С.В. Математическая модель кинетики поглощения водорода сплавами циркония при оксидировании их в автоклавах // Физика и химия обработки материалов. - 2009. - №3. - С. 18-24.
16. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Мамонтов А.П., Панин А.В., Никитенков Н.Н., Лидер А.М., Гаранин Г.В., Пушилина Н.С., Иванова С.В. Неразрушающие методы контроля водородного охрупчивания конструкционных материалов // Альтернативная энергетика и экология. - 2009. - № 2. - С. 15-22.
17. Чернов И.П., Черданцев Ю.П., Лидер А.М., Тюрин Ю.И., Пушилина Н.С., Иванова С.В. Водородопроницаемость сформированных электронной обработкой защитных покрытий циркониевых сплавов // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. - 2010. - № 3. - С. 96-102.
18. Ivanova S.V., Glagovsky E.M., Orlov V.K., Shleпов I.A., Nikonorov K.Yu., Rozhko V.V., Khazov I.A., Dubrovsky Yu.V., Chernov I.P., Cherdantsev Yu.P., Denisov E.A., Betsofen S.Ya. Methods to Increase Operation Properties of Zirconium Components for New Generation LWR Active Cores // В сборнике LWR Fuel Performance/TopFuel/ WRFPM. Orlando, FL, USA. - 2010. - P. 587-593.
19. Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.В., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В. Применение спектроскопии ЯОР протонов для исследования поверхностного слоя циркониевых сплавов // Физика и химия обработки материалов. - 2011. - № 1. - С. 45-50.
20. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Орлов В.К., Шлепов И.А., Никоноров К.Ю., Рожко В.В., Глебов В.А., Бецофен С.Я. Повышение эксплуатационных свойств циркониевых компонентов активных зон легководных реакторов нового поколения с использованием нанотехнологий // Ядерная физика и инжиниринг. - 2011. - Т. 2, № 3. - С. 224-234.
21. Grinchik N.N., Korogoda O.P., Khomich M.S., Ivanova S.V., Terechov V.I., Grinchik Yu.N. Fundamental Problems of the Electrodynamics of Heterogeneous Media with Boundary Conditions Corresponding to the Total-Current Continuity // Electromagnetic waves propagation in complex matter / Edited by Ahmed A. - Kishk, 2011. - Part 1, Chapter 2. - P. 25-54.
22. Чернов И.П., Иванова С.В., Кренинг М.Х., Коваль Н.В., Ларионов В.В., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Степанова Е.Н., Степанова О.М., Черданцев Ю.П. Свойства и структурное состояние поверхностного слоя циркониевого сплава, модифицированного импульсным электронным пучком и насыщенного водородом // Журнал технической физики. - 2012. - Т. 82, Вып. 3. - С. 81-87.

23. Березнеев Д.В., Березнеева Е.В., Шулепов И.А., Иванова С.В., Юрьев Ю.Н., Чернов И.П. Структура и свойства TiO_2 -покрытий на циркониевый сплав // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2012. - Т. 55, № 11-2. - С. 260-264.
24. Ivanova S.V., Glagovskiy E.M., Orlov V.K., Shlepov I.A., Nikonov K.Yu., Rozhko V.V. Composite zirconium materials with increased level of properties for active core components of new type light-water reactors with more rigid operation conditions / Fueling the Future: Advances in Science and Technologies for Energy Generation, Transmission and Storage / Edited by A. Mendez-Vilas. - USA, Boca Raton: BrownWalker Press, 2012. - P. 408-413.
25. Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.В., Куликаускас В.С., Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Романовский Е.А., Ткаченко Н.В., Тюрин В.Н. Исследование покрытий на циркониевом сплаве, полученных методом микродугового оксидирования, с использованием спектрометрии резерфордского и ядерного обратного рассеяния // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2013. - № 5. - С. 42-46.
26. Чернов И.П., Пушилина Н.С., Березнеева Е.В., Лидер А.М., Иванова С.В. Исследование влияние водорода на свойства модифицированного импульсным электронным пучком циркониевого сплава $\text{Zr1\%Nb}$ // Журнал технической физики. - 2013. - Т. 83, Вып. 9. - С. 8-42.
27. Pushilina N.S., Stepanova E.N., Berezneeva E.V., Lider A.M., Chernov I.P., Ivanova S.V. Effect of pulsed electron beam treatment and hydrogen on properties of zirconium alloy // Applied Mechanics and Materials. - 2013. - Т. 302. - С. 66-71.
28. Лозован А.А., Иванова С.В., Бецоффен С.Я., Молостов Д.Е. Проблемы получения малопроницаемых покрытий на конструкционных материалах (Zr , Mg , $\gamma\text{-TiAl}$) // Технология легких сплавов. - 2013. - № 3. - С. 33-36.
29. Борисов А.М., Востриков В.Г., Иванова С.В., Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Романовский Е.А., Савушкина С.В., Ткаченко Н.В., Тюрин В.Н. Формирование защитных покрытий методом микродугового оксидирования с использованием нанопорошков гидроксидов Al и Ca // Физика и химия обработки материалов. - 2013. - № 3. - С. 53-58.
30. Березнеева Е.В., Березнеев Д.В., Иванова С.В., Пушилина Н.С., Шулепов И.А., Чернов И.П. Влияние водорода на свойства циркониевого сплава с покрытием TiO_2 // Известия высших учебных заведений. Физика. - 2013. - Т. 56, № 11-3. - С. 158-162.
31. Ivanova S.V., Glagovsky E.M., Nikonov K.Y., Belugin I.I., Khazov I.A. Methods to increase corrosion stability and wear resistance of LWR active core zirconium components during operation and in conditions of loss-of-cooling accident // В сборнике LWR Fuel Performance Meeting/TopFuel 2013. Charlotte, NC, USA. - 2013. - P. 334-350.
32. Чернов И.П., Березнеева Е.В., Белоглазова П.А., Иванова С.В., Киреева И.В., Лидер А.М., Ремнев Г.Е., Пушилина Н.С., Черданцев Ю.П. Физико-механические свойства модифицированной поверхности циркониевого сплава импульсным ионным пучком // Журнал технической физики. - 2014. - Т. 84, Вып. 4. - С. 68-72.
33. Евсин А.Е., Беграмбеков Л.Б., Гордеев А.А., Грунин А.В., Иванова С.В., Каплевский А.С. Поведение водорода в циркониевом сплаве Э-110 с хромовым покрытием в процессе осаждения в газовом разряде // Атомная энергия. - 2014. - Т. 117, Вып. 3. - С. 143-147.
34. Харанжевский Е.В., Башкова И.О., Решетников С.М., Иванова С.В. Коррозионно-электрохимические свойства слоев, полученных лазерным диспергированием оксидов на поверхности циркония // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия. - 2014. - № 4. - С. 23-29.
35. Borisov A.M., Vostrikov V.G., Ivanova S.V., Lesnevsky L.N., Lyakhovetsky M.A., Romanovsky E.A., Savushkina S.V., Tkachenko N.V., Tyurin V.N. Formation of protective coatings by microarc oxidation using aluminum and calcium hydroxide nanopowders // Inorganic Materials: Applied Research. - 2014. - V. 5, № 3. - P. 245-249.
36. Беграмбеков Л.Б., Гордеев А.А., Евсин А.Е., Иванова С.В., Каплевский А.С., Садовский Я.А. Защитные структуры на поверхности циркониевых элементов активной зоны легководных реакторов. Формирование, тестирование, прототипное оборудование // Ядерная физика и инжиниринг. - 2014. - Т. 5, № 11-12. - С. 967.

37. Pushilina N.S., Lider A.M., Kudiiarov V.N., Chernov I.P., Ivanova S.V. Hydrogen effect on zirconium alloy surface treated by pulsed electron beam // *Journal of Nuclear Materials.* - 2015. - V. 456. - P. 311-315.
38. Begrambekov L.B., Gordeev A.A., Eysin A.E., Ivanova S.V., Kaplevsky A.S., Sadovskiy Y.A. Protective structures on the surface of zirconium components of light water reactor cores: For-mation, testing, and prototype equipment // *Physics of Atomic Nuclei.* - 2015. - V. 78, No. 14. - P. 1646-1648.
39. Чернов И.П., Березневева Е.В., Пушилина Н.С., Кудияров В.Н., Коваль Н.Н., Крысина О.В., Шугуров В.В., Иванова С.В., Николаева А.Н. Свойства ZrO_2 и TiO_2 покрытий, полученных методом плазменно-ассистированного дугового напыления на циркониевом сплаве Э110 // *Журнал технической физики.* - 2015. - Т. 85, Вып. 2. - С. 102-106.
40. Лесневский Л.Н., Ляховецкий М.А., Иванова С.В., Наговицина О.А. Структура и свойства поверхностных слоев, формируемых методом микродугового оксидирования на циркониевом сплаве // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* - 2016. - № 6. - С. 73-80.
41. Lozovan A.A., Betsofen S.Ya., Ashmarin A.A., Ryabenko B.V., Ivanova S.V. Phase composition and residual stresses in thermal barrier coatings // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2016. - V. 729, № 1. - С. 012017.
42. Ivanova S.V., Betsofen S.Ya., Lozovan A.A., Molostov D.E. Research of the texture and residual stress in E110 after surface modification and hydrogen exposure // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2017. - V. 857, № 1. - С. 012014.
43. Ivanova S.V., Betsofen S.Ya., Lozovan A.A., Molostov D.E. Pikus M.I. Structure of the surface layers on zirconium products after dynamic impact of the microbodies // *Journal of Physics: Conference Series.* - 2017. - V. 872, № 1. - С. 012039.
44. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Никоноров К.Ю., Белугин И.И. Создание композиционных циркониевых материалов с повышенным уровнем свойств и многофункциональных защитных покрытий для компонентов активных зон инновационных легководных реакторов поколения 3+ и реакторов нового 4-го поколения // V Международная научно-техническая конференция «Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики» V МНТК НИКИЭТ-2018, Москва, 2018 г., С. 1237-1248.
45. Ivanova S.V., Glagovsky E.M., Nikonorov K.Yu., Belugin I.I. Development of composite zirconium materials with increased level of properties and multifunctional protective coatings for core components of innovative light-water reactors of generation 3 + and reactors of new generation 4 // V International Scientific and Technical Conference «Innovative Designs and Technologies of Nuclear Power» V ISTC NIKIET-2018, Russia, Moscow, 2019, С. 2691-2701.
46. Хомич Н.С., Глаговский Э.М., Корогода О.П., Иванова С.В. Установка для магнитно-абразивной обработки поверхностей длинномерных труб малого диаметра // Патент РФ RU №193798 U1, 15.11.2019 г.
47. Иванова С.В., Глаговский Э.М. «Способ снижения поглощения водорода НК из сплава Э635 для предотвращения их охрупчивания в результате повышенного наводороживания в процессе эксплуатации в составе ТВС ВВЭР-1000 и ВВЭР-1200 и обеспечения безопасного извлечению ТВС из активной зоны после эксплуатации» // Сборник трудов Международной научно-технической конференции «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики» (МНТК-2024), Москва, 2024 г.
48. Иванова С.В. «Технология и установка магнитно-абразивной обработки и модификации поверхности циркониевых труб компонентов тепловыделяющих сборок реакторов ВВЭР» // Сборник 27-ой специализированной выставки технологий и инноваций в промышленности «ТехИнноПром», Беларусь, Минск, 2024, с. 20-21.
49. Иванова С.В., Хомич Н.С., Глаговский Э.М. «Повышение технологических и эксплуатационных свойств циркониевых оболочек методом финишной магнитно-абразивной обработки» // Материалы Научно-технической конференции АО «ТВЭЛ» (НТК-2024), Сочи, 2024 г., доклад С.6.
50. Иванова С.В., Глаговский Э.М. «Разработка способов повышения эксплуатационных свойств циркониевых компонентов ТВС реакторов ВВЭР-1000, работающих на повышенных мощностях, и реакторов ВВЭР-1200, в результате модификации циркониевых сплавов и поверхности компонентов ТВС с созданием поверхностных барьерных слоёв и защитных покрытий» // Сборник трудов Семинара «Абагяновские чтения», АО «ВНИИАЭС», Москва, 2024 г., с. 133-150.