

УДК 621.039.53

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ ПРОТОТИПА ТОПЛИВА ВТГР

^{1,2)} Аскербек С.К., ^{1,3)} Чихрай Е.В., ³⁾ Кульсартов Т.В., ¹⁾ Шестаков В.П.,
³⁾ Заурбекова Ж.А., ^{1,2)} Кенжина И.Е., ⁴⁾ Гордиенко Ю.Н., ⁴⁾ Понкратов Ю.В.

¹⁾ НИИЭТФ КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²⁾ РГП «Институт ядерной физики» Министерства энергетики РК, Алматы, Казахстан

³⁾ АО КБТУ, Алматы, Казахстан

⁴⁾ Филиал «Институт атомной энергии» РГП НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

В настоящей работе приведены результаты эксперимента по высокотемпературному окислению SiC покрытия прототипа топлива ВТГР в среде кислорода при следующих условиях проведения эксперимента: максимальная температура образцов при линейном нагреве – 1400 °С; скорость нагрева – 10 °С/мин.

По результатам экспериментов были получены зависимости изменения состава газовой смеси в коррозионной камере при линейном нагреве исследуемого образца. Проведен качественный анализ коррозионных данных и данных микроструктурных исследований до и после эксперимента по коррозии.

Полученные результаты позволяют оценить коррозионную стойкость и потерю эксплуатационных свойств SiC покрытий на прототипах топлива ВТГР.

ВВЕДЕНИЕ

Высокопрочные и химически инертные покрытия из карбида кремния SiC находят все более широкое применение и по-прежнему актуальны для ядерной энергетики. Такие покрытия используются для графитовых элементов первой стенки ряда токамаков и в высокотемпературном газоохлаждаемом реакторе для снижения химического распыления графита и улучшения его механических свойств. Особенно интересны окислительные параметры SiC-С структур при высоких температурах в присутствии кислорода и/или воды. При рабочей температуре ТВЭЛов реактора ВТГР (900–1600 °С) графитовые элементы окисляются, взаимодействуя с примесями в теплоносителе: O₂, H₂O, CO, H₂. Поверхностное или объемное высокотемпературное взаимодействие примесей с графитом вызывает коррозионное разъедание его структуры, что ведет к снижению теплопроводности и деградации прочностных свойств. Покрытия, резистентные к окислению, являются логическим выбором для защиты топлива реактора.

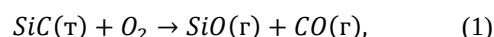
В ВТГР используется топливо TRISO, которое имеет вид шарика (диаметром ~1 мм) с многослойной структурой графитовых и карбид-кремниевых (SiC) оболочек, в центре которого находится ядро из диоксида или карбида урана [1, 2]. Исследования процессов коррозии, как графитовой основы, так и SiC-покрытия топлива TRISO является важной задачей для обоснования безопасной работы реактора ВТГР.

Механизм окисления SiC состоит из последовательных физических и химических шагов:

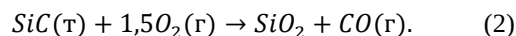
- перенос окислителя на поверхность образца;
- адсорбция окислителя на поверхность (физическая адсорбция);
- разрушение связей Si-C;
- десорбция CO или других продуктов;

– перенос продуктов реакции с поверхности образца.

Окисление SiC характеризуется двумя режимами: активное окисление, где потери в массе появляются по реакции



и пассивное окисление, приводящее к увеличению массы по реакции



Здесь обозначения (т) и (г) указывают на твердую и газообразную фазу продукта, соответственно.

ИССЛЕДУЕМЫЙ ОБРАЗЕЦ

В настоящей работе было испытано защитное покрытие SiC прототипов топлива ВТГР на основе мелкозернистого графита марки IG-110, и исследована его защитная способность.

Образец имел форму параллелепипеда размерами 4×4×45 мм, в соответствии с рисунком 1. Вырезан длинной стороной перпендикулярно оси сжатия.

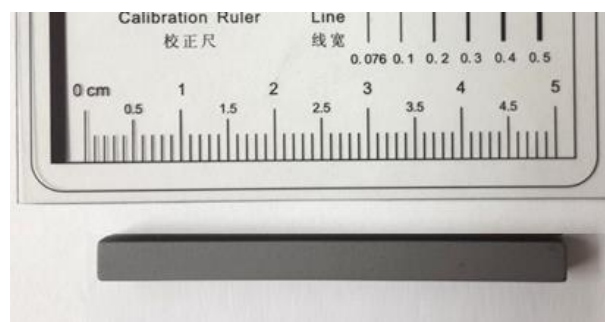


Рисунок 1. Вид исследуемого образца

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коррозионные эксперименты с прототипом топлива ВТГР проводились на установке для исследования высокотемпературной коррозии реакторных материалов CorrSiC'a (рисунок 2). Рабочая камера собственной разработки на базе промышленной высоковакуумной трубчатой печи GSL-1600 обеспечивает возможность проведения коррозионных испытаний на максимальных температурах 1500–1600 °С при атмосферном давлении и 1400–1500 °С в вакууме (0,1 Па). Нагреваемая камера печи выполнена в виде трубы из высококачественного оксида алюминия (Al_2O_3 99,8 %) длиной 1000 мм. Внешний диаметр камеры 50 мм, внутренний – 40 мм. Камера снабжена вакуумными шлюзами с термостойким силиконовым уплотнением, обеспечивающими уровень натекания лучше 0,1 Па·л/мин. Длина нагреваемой зоны – 300 мм, зона однородного нагрева – 150 мм, точность поддержания температуры ± 1 °С. Образец загружается в центр нагреваемой зоны в загрузочном тигле из высококачественного оксида алюминия (отрезок трубы длиной 15 см и диаметром 2 см).

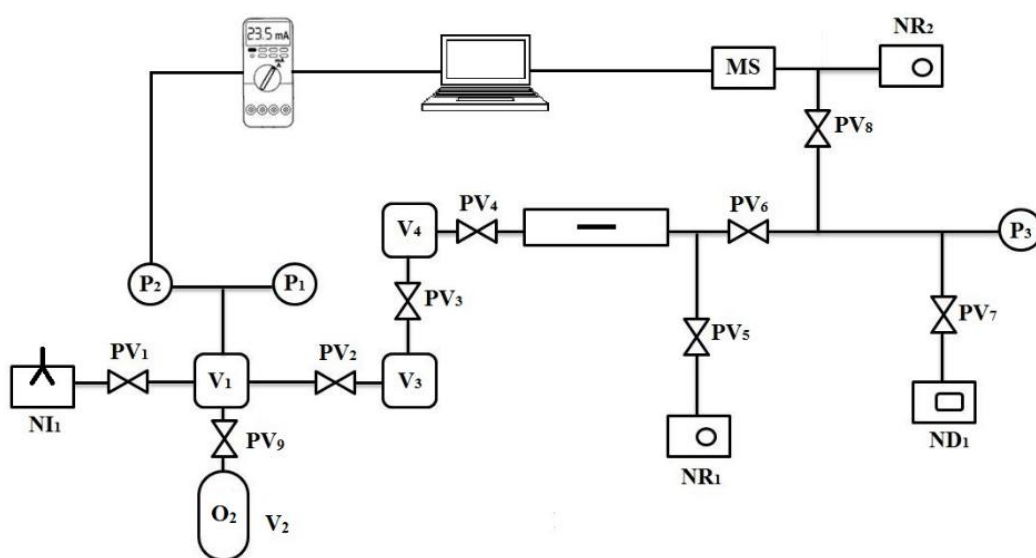
Таблица. Основные параметры установки CorrSiC'a

Температурный диапазон, °С	мин.	25
	макс.	1600
Скорость нагрева–охлаждения, °С/мин	мин.	1
	макс.	10
Диапазон давлений, Па	мин.	10^{-3}
	макс.	10^5
Исследуемые массы, а.е.м.	мин.	2
	макс.	100

Дополнительно установка CorrSiC'a была снабжена передвижным постом высоковакуумной безмасляной откачки TPS-Compact на базе турбомолекулярного насоса TV-301 и сухого спирального насоса IDP-3 (Agilent Technologies), что позволяет полностью исключить возможность попадания высокомолекулярных органических соединений в вакуумную систему установки. Технические параметры установки приведены в таблице. На рисунке 3 показан внешний вид установки.



Рисунок 3. Внешний вид установки коррозии CorrSiC'a



NI – механический форвакуумный насос; PV – клапан вакуумный; P – датчик давления; V – вакуумная камера; NR – турбомолекулярный насос; ND – магниторазрядный насос; MS – масс-спектрометр

Рисунок 2. Установка по исследованию взаимодействия химически активных газов с реакторными материалами CorrSiC'a

Испытания SiC-покрытия проводились по следующей схеме. Перед экспериментом образец мыли в спирте в ультразвуковой ванне и отжигали в течение 5 часов в муфельной печи при температуре 400 °С. Затем образец взвешивался на аналитических весах (Sartorius CPA225D, точность 10 мкг) и с ним были проведены микроструктурные исследования для фиксации исходного состояния. Далее образец закладывался в печь (рабочую камеру), после чего система откачивалась до давления 0,01 Па. После откачки камеры, с помощью механического натекавателя организовалось натекание газовой смеси из камеры с образцом в камеру с масс-спектрометром. Далее, при продолжающейся постоянной откачке рабочей камеры с образцом, включался ее нагрев со скоростью 10 °С/мин.

После достижения температуры 1400 °С включался режим термостабилизации и организовывалось натекание O₂ в камеру с образцом на уровне 10⁻³ Па/мин.

За все время эксперимента регистрировалось изменение состава газа в камере. После эксперимента образец снова взвешивался и подвергался микроструктурным исследованиям.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

По результатам проведенных экспериментов были получены комплексные временные и температурные диаграммы эксперимента по коррозии прототипа топлива ВТГР с SiC-покрытием (рисунок 4).

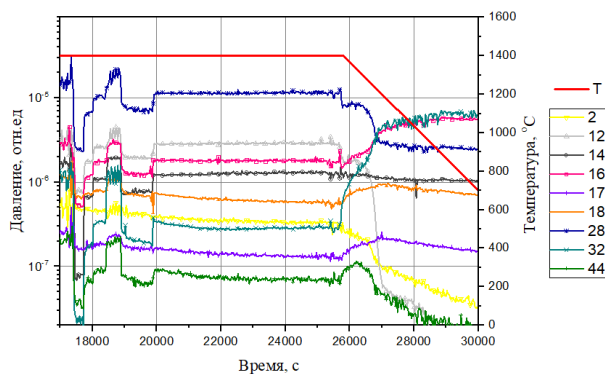


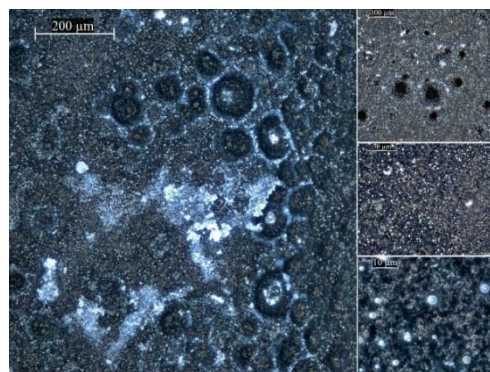
Рисунок 4. Изменение газового состава при коррозии прототипа топлива ВТГР от температуры в среде кислорода

При проведении микроструктурных исследований использовался оптический материаловедческий микроскоп Leica DM 6000M, имеющий разрешение ~200 нм, и максимальное увеличение 1500 крат. Микроскоп снабжен высокоразрешающей цифровой камерой Leica DFC Twain. При исследовании использовались две основные методики: ПЛ – регистрация отраженного от образца света; ТЛ – «на просвет» – регистрация света, проходящего сквозь образец.

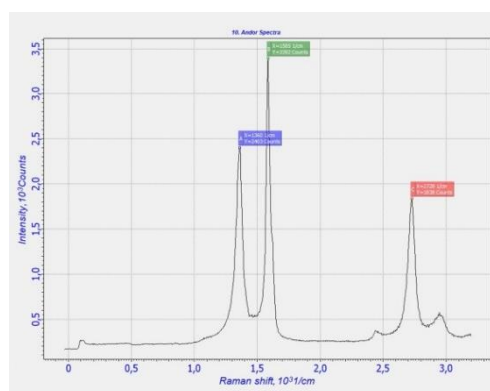
Для анализа поверхности использовался Рамановский спектрометр NTegra Spectra, с длиной волны лазера $\lambda = 473$ нм, диаметром пятна 2 мкм, реализую-

ций методы конфокальной КР спектроскопии и флуоресцентного анализа.

Результаты микроструктурных исследований образца позволили получить микроизображения поверхности и Рамановские спектры, приведенные на рисунках 5–6.



a)

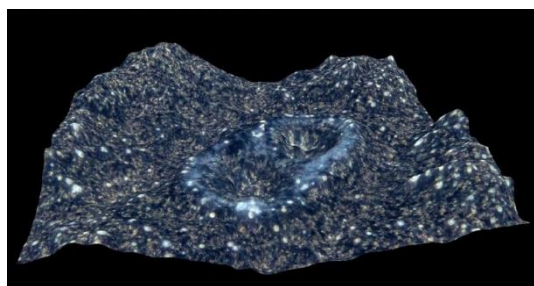


6)

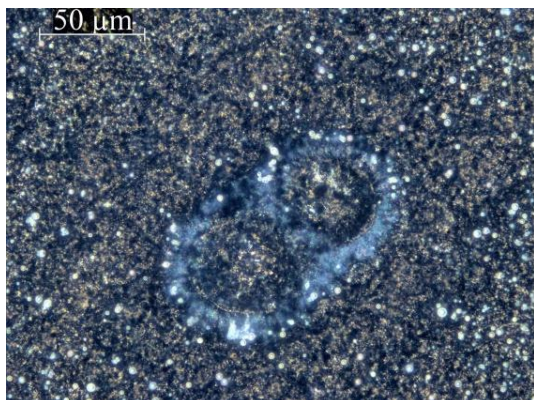
Рисунок 5. Вид поверхности (а) и Рамановский спектр (б) SiC-покрытия прототипа топлива ВТГР после коррозии

После коррозионных испытаний на поверхности образца образовались стекловидные пленки с фиолетовым оттенком. Предположительно это тонкий слой оксида кремния на поверхности SiC, причем в зависимости от толщины этого слоя, меняется и его цвет. Согласно литературным данным, красновато-фиолетовый цвет SiO_2 пленки может соответствовать толщине 100, 270 и 460 нм [3].

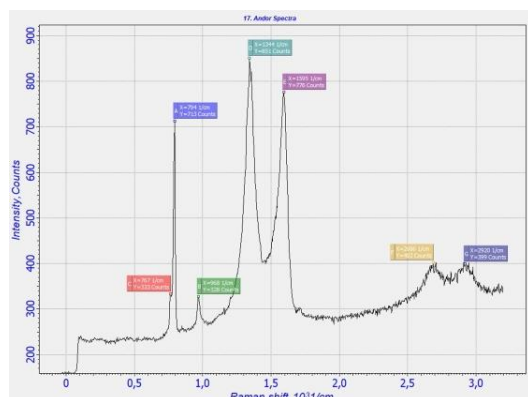
В образце, помимо изменения цветовых характеристик, наблюдаются и существенные изменения в структуре, что подтверждается результатом анализа с помощью Рамановской спектроскопии. После коррозионных испытаний наблюдается потемнение и уменьшение плотности поверхности образца, в некоторых областях появляются сажевые структуры. В рамановском спектре обработанного образца появляется интенсивный пик D в области 1360 см^{-1} , который свидетельствует о появлении большого количества дефектов и нарушение герметичности SiC-структур.



а)



б)



в)

Рисунок 6. Вид образовавшихся кратеров (углублений) на поверхности SiC-покрытия прототипа топлива ВТГР после коррозии в 3d (а) на плоскости (б) и Рамановский спектр зоны углубления (с)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам экспериментов по высокотемпературной коррозии прототипов топлива ВТГР с SiC-покрытием, получены температурные зависимости изменения химического состава в камере при линейном нагреве до 1400 °С в среде кислорода.

Показано, что «активная» коррозия SiC является самоподдерживающейся реакцией окисления (горения). Она имеет гистерезис (с началом при 1320 °С, и остановкой при 1240 °С) и не зависит от скорости нагрева/охлаждения образца.

Микроструктурные исследования образцов до и после экспериментов показывают, что коррозия ведет к огромному количеству дефектов на поверхности и к значительной потере веса. Повторное взвешивание образцов после коррозионных испытаний показало убыль массы $\Delta m = 0,06379$ г, что составляет около 3,6 % массы образца до коррозионных испытаний.

Исследования проводились при поддержке гранта AP05132169/ГФ5 МОН РК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohashi H., Sato H., Tachibana Y., Kunitomi K., Ogawa M. Concept of an Inherently-safe High Temperature Gas-cooled Reactor. // AIP Conf. Proc. ICANSE2011: Denpasar. – 2012. – Vol. 1448, № 14-17. – P. 50–58.
2. Sawa K., Ueta S. Research and development on HTGR fuel in the HTTR project // Nucl Eng Des. – 2004. – Vol. 233. – P. 163–172.
3. International Business Machines Corporation. Color Chart for Thermally Grown SiO₂ – Ideas to Integrated Circuits. Introduction to Microelectronic fabrication. – URL: https://www.idea2ic.com/LM13600/SiO2_Color_Chart.pdf.

ЖТГР ОТЫН ПРОТОТИПЫНЫҢ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ ТОТЫҒУЫН ЭКСПЕРИМЕНТАЛДЫ ЗЕРТТЕУІ

^{1,2)} С.К. Аскербеков, ^{1,3)} Е.В. Чихрай, ³⁾ Т.В. Кульсартов, ¹⁾ В.П. Шестаков,
³⁾ Ж.А. Заурбекова, ^{1,2)} И.Е. Кенжина, ⁴⁾ Ю.Н. Гордиенко, ⁴⁾ Ю.В. Понкратов

¹⁾ *ЭТФ ФЗИ Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан*

²⁾ *ЯФИ РМК, Алматы, Казахстан*

³⁾ *ҚБТУ АҚ, Алматы, Казахстан*

⁴⁾ *ҚР ҰАО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Казахстан*

Негізгі мақалада оттегі ортасында ЖТГР отынының прототипінің SiC жабындысын жоғары температуралы тотығуы бойынша эксперимент нәтижелері келтірілген. Зерттеу төмендегі эксперименталды жағдайда жүргізілді: үлгінің желілік қыздыру максималды температурасы 1400 °C; қыздыру жылдамдығы – 10 °C/мин.

Эксперименттердің нәтижелері бойынша зерттелетін үлгінің желілік қыздырумен коррозия камерасында газ қоспасының құрамындағы өзгерістердің тәуелділігі алынды. Коррозиялық деректер мен микроқұрылымдық зерттеулердің сапалы талдауы коррозия экспериментіне дейін және кейін жүргізілді.

Алынған нәтижелер SiC жабындарының коррозияға төзімділігін және ЖТГР отын прототипінің пайдалану қасиеттерін жоғалту қарқымын бағалауға мүмкіндік береді.

EXPERIMENTAL STUDIES FOR THE HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF THE HTGR FUEL PROTOTYPE

^{1,2)} S.K. Askerbekov, ^{1,3)} Ye.V. Chikhray, ³⁾ T.V. Kulsartov, ¹⁾ V.P. Shestakov,
³⁾ Zh.A. Zaurbekova, ^{1,2)} I.E. Kenzhina, ⁴⁾ Yu.N. Gordienko, ⁴⁾ Yu.V. Ponkratov

¹⁾ *IETP of al-Farabi KazNU, Almaty, Kazakhstan*

²⁾ *INP of Ministry of Energy of RK, Almaty, Kazakhstan*

³⁾ *JSC “Kazakhstan-Britain Technical University”, Almaty, Kazakhstan*

⁴⁾ *Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan*

This paper presents the results of an experiment on high-temperature oxidation of SiC coating of a prototype HTGR fuel in an oxygen environment under the following experimental conditions: the maximum temperature of the samples with linear heating is 1400 °C; heating rate – 10 °C/min.

According to the results of the experiments, dependences of the change in the composition of the gas mixture in the corrosion chamber with linear heating of the sample were obtained. A qualitative analysis of corrosion data and microstructural research data was carried out before and after the corrosion experiment.

The results obtained allow us to estimate the corrosion resistance and the loss of the operational properties of SiC coatings on prototype HTGR fuel.