

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ SiC У ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ УМОВАХ

К. В. ЛОБАЧ¹, С. Ю. САЄНКО¹, В. А. ШКУРОПАТЕНКО¹,
В. М. ВОЄВОДИН^{1,3}, Г. В. ЗИКОВА¹, В. А. ЗУЙОК¹, А. О. БИКОВ²,
Л. Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ², О. М. ЧУНЯЄВ²

¹ ННЦ "Харківський фізико-технічний інститут";

² НТУ "Харківський політехнічний інститут";

³ Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Досліджено можливість підвищення корозійної тривкості кераміки на основі карбїду кремнію (SiC) в умовах високотемпературного пару, які відповідають нормативним умовам експлуатації оболонки для палива водоводяних енергетичних реакторів (ВВЕР-1000). Формували та спікали зразки SiC з/без додатків Cr і Si методом високошвидкісного гарячого пресування в графітовій прес-формі у вакуумі. Корозійні випробування здійснено за температури 350°C та тиску 16,8 МПа, впродовж 1000 h у водному середовищі, яке використовують в теплоносії ВВЕР-1000. Фізико-механічні характеристики кераміки SiC до та після випробувань проаналізовано методами рентгенівської дифракції, сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, виміряно твердість на мікротвердометрі ПМТ-3. Встановлено, що легування карбїду кремнію хромом найсильніше підвищує його корозійну тривкість, не спричиняючи зниження мікротвердості та тріщиностійкості.

Ключові слова: оболонка палива, карбїд кремнію, легування, корозія, мікротвердість, тріщиностійкість.

Вступ. Необхідність розробки альтернативного матеріалу оболонки для палива у водоводяних енергетичних реакторах (ВВЕР) особливо виникла після аварії на атомній електростанції (АЕС) Фукусіма-1. Для оболонки ТВЕЛ найперспективнішим у межах концепції розвитку толерантного палива – Accident Tolerant Fuel (ATF) – є матеріал на основі SiC завдяки таким властивостям, як радіаційна і високотемпературна хімічна тривкість та міцність [1].

Нещодавно дослідили тривкість SiC-композитів до гідротермальної корозії та у високотемпературному пару, що відповідають нормальним та аварійним умовам експлуатації ВВЕР-1000, з огляду на можливість застосування таких композитів для оболонки палива [2]. Встановили, що в аварійних умовах високочисті SiC-матеріали завдяки утворенню на поверхні плівок SiO₂ мають вищу тривкість до високотемпературного пару порівняно з цирконієвими сплавами – Zr1%Nb [3]. Однак, незважаючи на тривкість до корозії у високотемпературному пару, кераміка на основі SiC розчиняється у високотемпературній воді – тобто за не аварійної експлуатації. З огляду на це, важливо та необхідно вивчити можливості підвищення корозійної тривкості кераміки та композитів на основі SiC у нормальних умовах експлуатації ВВЕР-1000 шляхом оптимізації технології виробництва – введення легувальних домішок [4] або використання протикорозійних покриттів [5].

Нейтронне опромінення SiC композитів у межах доз, яке отримує оболонка ТВЕЛ ВВЕР-1000, та за температури, яка відповідає нормальній експлуатації ре-

актора, показало, що їхні механічні властивості не погіршуються [6]. Однак випромінювання прискорює швидкість гідротермальної корозії кераміки внаслідок підвищення активності кисню в результаті радіолізу та радіаційного пошкодження в композиті SiC, що може призвести до виходу радіонуклідів з ядерного палива через оболонку ТВЕЛ [1, 3, 7]. Подібно до високотемпературних парових середовищ, корозія ініціюється окисненням Si в SiC з утворенням SiO₂, а знову утворений кремнезем поступово розчиняється у водному середовищі [8]. Крім того, швидкість розчинення SiO₂ у високотемпературній воді набагато більша, ніж його утворення, що визначає швидкість гідротермальної корозії SiC. Також виявили сильний вплив кисню у воді на швидкість корозії SiC [9].

Метод досліджень. Для отримання кераміки на основі карбиду кремнію використовували високодисперсний порошок SiC марки 440 NDP (Superior Graphite Co, USA) з переважним розміром частинок 0,44 μm (SiC ≥ 98,3%; Fe ≤ 0,4%; C ≥ 1,3%). За результатами рентгеноструктурного аналізу (XRD) вихідний порошок належить до політипної модифікації карбиду кремнію SiC-6H. Параметри ґратки карбиду кремнію у вихідному порошок: $a = 3,0802 \text{ \AA}$; $c = 15,1067 \text{ \AA}$. Інфрачервоний (ІЧ) спектр вихідних порошоків демонструє дуже інтенсивну широку смугу в області 950...800 cm⁻¹, що характерно для гексагональної α-SiC. Крім того, спектр має інші смуги інтенсивності: 460, 510 і 1080 cm⁻¹ (коливання зв'язків Si-O) та 420, 480, 1630 і 1740 cm⁻¹ (коливання зв'язків Si-(OH)_n). Результати аналізу показують, що вихідним порошок є гексагональний карбід кремнію α-SiC з незначним вмістом домішкових фаз оксидів та гідроксидів кремнію.

Як відомо, домішки кремнію використовують для отримання високощільного матеріалу на основі SiC під час спікання внаслідок утворення рідкої фази. Це, своєю чергою, сприяє підвищенню корозійної тривкості. Також відома висока корозійна тривкість покриттів на основі Cr – цей елемент використовують під час розроблення металевих сплавів FeCrAl. Крім того, Cr застосовують для підвищення корозійної тривкості в сталях (введення не менше 12% Cr у сплав різко її збільшує (нержавна сталь)). Враховуючи це, як основні протикорозійні легувальні домішки використали Si та Cr з переважним розміром частинок <3 μm. Змішували вихідні порошки в планетарному мономліні “Pulverisette 6” (Німеччина) в середовищі ізопропілового спирту зі швидкістю обертання 300 rpm впродовж 3 h.

Формували та спікали зразки SiC з/без додатків Cr і Si методом високошвидкісного гарячого пресування в графітовій прес-формі у вакуумі.

Обладнання для реалізації цього методу розробили в ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут” (ХФТІ) в межах спільного проекту (УНТЦ Р-154) з Національною Аргонською лабораторією та компанією Superior Graphite Co (США). Оптимальні параметри процесу: температура спікання 2050°C, тиск 40 МПа та тривалість ізотермічної витримки 30 min. Розмір отриманих зразків 25×25×4 mm. Фінішна обробка поверхні й полірування кераміки SiC здійснювалися серіями алмазних паст, градуйованих від 28/20; 7/5; 5/3 до 3/2. В результаті полірування поверхні алмазними пастами з низькими показниками швидкості обробки для високого ступеня точності механічних випробувань видалили 25...75 μm дефектного поверхневого шару. Відкрити пористість і щільність зразків визначали методом гідростатичного зважування.

Спектри поглинання в ІЧ-діапазоні реєстрували за допомогою ІЧ-спектрофотометра ІРС-29 (ЛОМО) в ННЦ ХФТІ. Виявили спектри в діапазоні 4000...400 cm⁻¹ (середня інфрачервона область).

Дифрактометрію здійснювали з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4-07 у CuK_α-випромінюванні з використанням селективно поглинаючого β-фільтра Ni. Дифракційне випромінювання виявили сцинтиляційним детектором.

Корозійні випробування виконували за температури 350°C та тиску 16,8 МПа у водному середовищі в автоклавах з нержавної сталі. Використовували воду з додатками сполук таку ж, як в теплоносіях ВВЕР-1000. Вода містила борну кислоту H_3BO_3 з концентрацією 3 g/dm³; NH_3 – 3 mg/dm³; KOH – 12,3 mg/dm³, рН розчину – 7,2. Тривалість випробування – 1000 h. Зміну маси зразків визначали гравіметричним методом: зразки, вилучені з автоклава, висушували за температури 150°C впродовж 5 h, а потім зважували з точністю $\pm 0,05$ mg.

Вимірювали твердість керамічних SiC зразків на мікротвердометрі ПМТ-3 до і після корозійного випробування шляхом вдавлювання чотиригранної алмазної піраміди Віккерса із кутом вершини 136° за навантаження 9,8 N, яке обрали як оптимальне. В'язкість руйнування кераміки визначали таким же методом.

Рівняння тріщиностійкості керамічних крихких матеріалів добре узгоджуються з експериментальними результатами [10, 11]. Рівняння для розрахунку коефіцієнта в'язкості руйнування (K_{1C}) отримали за напівемпіричною залежністю [11], яку часто використовують для крихкої кераміки:

$$K_{1C} = (0,035HV \cdot a) (E\phi/H_V)^{2/5} / \phi L^{0,5}, \quad (1)$$

де a – половина діагоналі відбитка індентора; HV – твердість матеріалу; L – довжина радіальної тріщини; E – модуль Юнга; ϕ – коефіцієнт обмеження (≈ 3).

Мікроструктуру та морфологію зразків досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEM-700F. Для визначення елементів та розподілу їх у зразках SiC–Si та SiC–Cr використовували метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) з електронним пучком високої енергії.

Результати і обговорення. Фізичні властивості і фазовий склад керамічних зразків SiC з/без легувальних додатків, отриманих за технологічних параметрів [12], подані в таблиці.

Аналіз результатів показує, що в керамічних зразках SiC з легувальними додатками незначно знижується відносна щільність: до 97,8% (Cr). Рентгеноструктурний аналіз зразків виявив присутність однієї фази α -SiC політипу – SiC–6H з гексагональною ґраткою, тоді як введення легувальних додатків призводить до структурних змін і утворення другої фази α -SiC політипу – SiC–4H у різних об'ємах.

Властивості та кристалічні фази зразків SiC

Керамічні зразки	SiC	SiC + 0,5%Cr + 0,15%С	SiC + 1,0%Si + 0,3%С
Відкрита пористість, %	0	0...1	0...1
Щільність, g/cm ³	3,19	3,16	3,18
Відносна щільність, ρ , %	99,4 \pm 0,75	97,8 \pm 0,75	99,7 \pm 0,75
Фазовий склад	SiC–6H (99%) С (1%)	SiC–6H (95,5%) SiC–4H (2,8%) С (1,7%)	SiC–6H (83,8%) SiC–4H (16,2%)

ІЧ-спектр зразка SiC, отриманого методом високошвидкісного гарячого пресування, демонструє ряд інтенсивних смуг, що відповідають коливанням розтягування і деформації Si–O в тетраедрах SiO_4 у кварцовій структурі: 460; 510; 690; 780; 800; 1080 і 1160 cm^{-1} [13]. Малі піки: 580; 650; 820; 935 і 990 cm^{-1} належать до коливань Si–C у структурі карбіду кремнію з гексагональною кристалічною ґраткою. Крім того, спектр показує смугу адсорбованої води в області 3450 cm^{-1} .

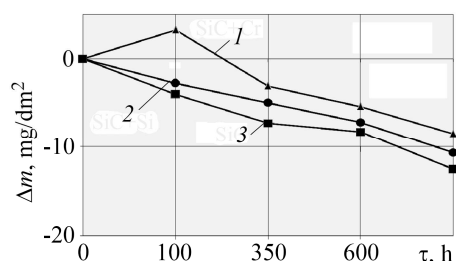
Суттєвих змін фазового складу після гарячого пресування гексагональних порошків карбіду кремнію на основі результатів XRD та ІЧ-спектрометрії не ви-

явили. За даними ІЧ-спектрометрії гарячепресований зразок SiC складається з двох основних фаз: гексагонального карбиду кремнію SiC і кварцу SiO₂. Спостерігаємо збільшення кількості та інтенсивності ліній SiO₂ в ІЧ-спектрі гарячепресованого зразка SiC порівняно з вихідним порошком α-SiC. Тут зникають лінії спектра, пов'язані з коливаннями зв'язків Si-(OH)_n. Збільшення кількості кварцу можна пояснити результатом окиснення зразка під час термообробки в умовах гарячого пресування.

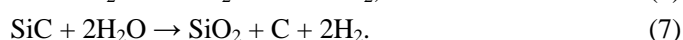
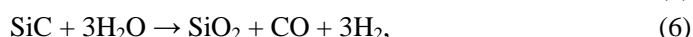
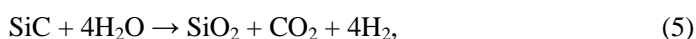
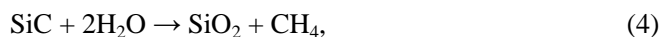
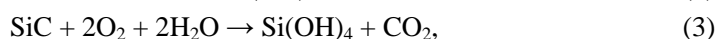
На зразках SiC з домішками Cr після 100 h витримки спостерігаємо збільшення маси ~3,27 mg/dm², при цьому маса зразків SiC без домішок зменшилася на 4,01 mg/dm², а з домішками Si – на 2,74 mg/dm² (рис. 1). Зі збільшенням тривалості гідротермального випробування до 350 h маса всіх трьох зразків зменшується, найбільше у зразків SiC без домішок. Таку ж тенденцію спостерігаємо після 600 і 1000 h випробувань. Після 1000 h випробування маса зразків SiC з додаванням Cr знизилася на 8,49 mg/dm², SiC без додатків – на 12,53 mg/dm², а SiC з додаванням Si – на 10,66 mg/dm². Таким чином, найвища корозійна тривкість за масовими втратами в гідротермальних умовах випробування властива кераміці SiC з додатком Cr.

Рис. 1. Результати корозійних випробувань зразків SiC: 1 – SiC + Cr; 2 – SiC + Si; 3 – SiC; T = 350°C; P = 16,8 МПа.

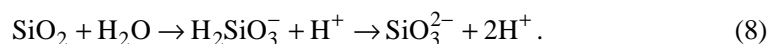
Fig. 1. Results of corrosion tests of SiC samples: 1 – SiC + Cr; 2 – SiC + Si; 3 – SiC; T = 350°C; P = 16.8 МПа.



Раніше вивчали [14, 15] гідротермальну корозію карбиду кремнію і показали, що між SiC та водою можливі такі термодинамічні реакції:



В результаті взаємодії між SiC та H₂O у реакціях (2) та (3) утворився легкорозчинний гідроксид кремнію. При цьому захисна плівка діоксиду кремнію SiO₂ не утворюється, а швидкість розчинення SiC залежить від pH води. За реакціями (4)–(7) на поверхні SiC формувалися захисні плівки SiO₂. Однак, як показано раніше [16], плівка SiO₂ не захищала карбід кремнію від корозії у воді при 573°K та 10 МПа та легко розчинялася за реакцією [17]



Після корозійних випробувань на поверхні зразка SiC без додатків виявили такі фази: політипні модифікації карбиду кремнію SiC-6H і SiC-4H, а також вуглецю (у вигляді графіту). Основна фаза у зразку – карбід кремнію SiC-6H (91,1 mass%). Параметри ґратки: a = 3,080 Å; c = 15,112 Å. Вміст SiC-4H – 3,1 mass%, параметри ґратки: a = 3,081 Å; c = 10,061 Å. Вміст графіту ~5,8 mass%, параметри ґратки: a = 2,46 Å; c = 6,72 Å. Згідно з фазовим складом і параметрами ґратки наявних фаз, зразки близькі до вихідного зразка SiC. Вміст основної фази карбиду кремнію SiC-6H після корозійних випробувань зменшився з 99 до 91,1 mass% (рис. 2).

Дифрактограма зразка SiC + 0,5% Cr + 0,15% C майже ідентична дифрактограмі до корозійних випробувань (повний збіг інтенсивностей ліній карбіду кремнію). Єдина різниця – дещо більша інтенсивність графітової лінії, тобто вміст графіту трохи вищий. Виявлено ті ж три фази: політипні модифікації карбіду кремнію SiC–6H і SiC–4H, а також вуглецю (у вигляді графіту).

Дифрактограма зразка SiC + 1,0% Si + 0,3% C після корозійних випробувань також показала ті ж фази. Слід зазначити, що у зразку SiC + 1,0% Si + 0,3% C вуглецю до корозійних випробувань не виявили. Ґратка практично відповідала початковому стану (за винятком вуглецю). Крім того, виявили перерозподіл інтенсивностей деяких ліній основної фази, а саме карбіду кремнію SiC–6H, його вміст 85,9 mass%, параметри ґратки: $a = 3,080 \text{ \AA}$; $c = 15,114 \text{ \AA}$. Вміст SiC–4H – 10,9 mass%, параметри ґратки: $a = 3,079 \text{ \AA}$; $c = 10,082 \text{ \AA}$. Вміст графіту в зразку ~3,2 mass%, параметри ґратки: $a = 2,46 \text{ \AA}$; $c = 6,73 \text{ \AA}$. Так, після корозійних випробувань на поверхні зразка SiC + 1,0% Si + 0,3% C вміст SiC–6H збільшився з 83,8 до 85,9 mass%, а SiC–4H зменшився з 16,2 до 10,9 mass%, також з'явився вільний графіт в кількості 3,2 mass%.

Як видно з результатів рентгенівської дифракції (рис. 2), після корозійних випробувань є незначний перерозподіл політипних модифікацій карбіду кремнію SiC–6H і SiC–4H та збільшення вмісту вуглецю у вигляді графіту на поверхні всіх зразків. Згідно з наведеними вище реакціями, це може вказувати на втрату кремнію з SiC через утворення SiO₂ і вуглецю безпосередньо або ж через формування газофазних CO, CO₂ або CH₄. Далі вільний вуглець міг утворитися відповідно до реакції [18]



Тому після корозійних випробувань на поверхні SiC зразків спостерігаємо збільшення кількості вільного вуглецю.

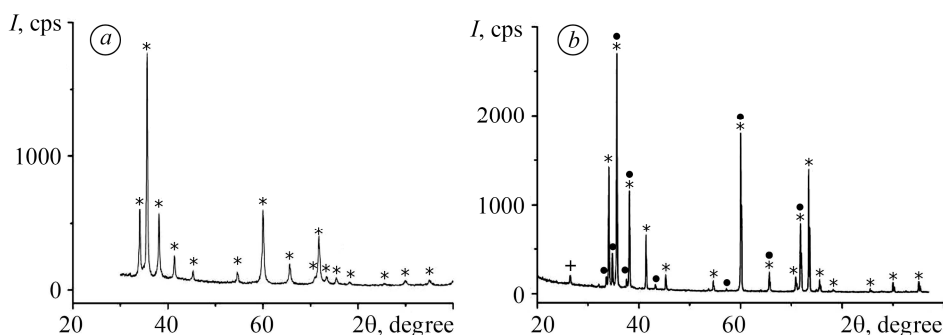


Рис. 2. Дифрактограма зразків SiC до (a) та після (b) корозійних випробувань:
* – SiC–6H; ● – SiC–4H; + – C.

Fig. 2. Diffraction pattern of the SiC samples before (a) and after (b) corrosion tests:
* – SiC–6H; ● – SiC–4H; + – C.

СЕМ-зображення поверхні (сканувальна електронна мікроскопія) та хімічний аналіз зразків SiC, SiC + 0,5% Cr + 0,15% C і SiC + 1,0% Si + 0,3% C до і після корозійних випробувань подані на рис. 3, 4. На зразках SiC і SiC + 0,5% Cr + 0,15% C до та після корозійних випробувань помітних змін структури поверхні не спостерігаємо (рис. 3a–d). Поверхня зразків SiC + 1,0% Si + 0,3% C після корозійних випробувань гладкіша (рис. 3e, f), що свідчить про одноріднішу поверхневу корозію зразків.

Раніше встановлено, що корозія спеченого SiC переважно відбувається на межах зерен. У твердому зразку SiC такі добавки, як бор та вуглець, концентру-

ються вздовж меж зерен. Крім того, межа зерна знаходиться в стані з високою енергією, тому схильна до міжкристалічної корозії насамперед. В результаті під час тривалих корозійних випробувань окремі зерна можуть розчинитися у воді внаслідок ослаблення їхніх меж. Спочатку розчинятимуться ті, які розташовані на поверхні зразків, а їх місце займатимуть нові зерна [14, 19]. Внаслідок цього зростає шорсткість поверхні зразків після тривалих корозійних випробувань.

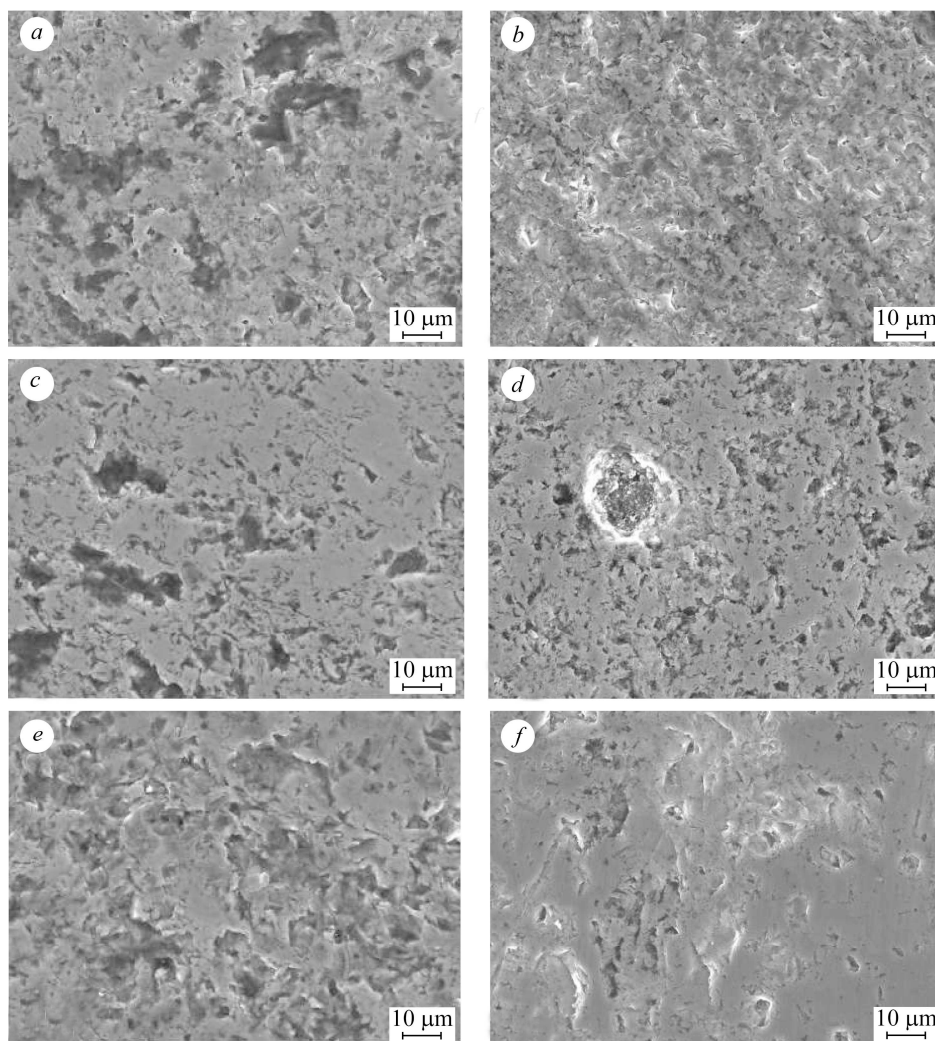


Рис. 3. Мікроструктура зразків до (*a, c, e*) та після (*b, d, f*) корозійних випробувань: *a, b* – SiC; *c, d* – SiC + 0,5% Cr + 0,15% C; *e, f* – SiC + 1,0% Si + 0,3% C.

Fig. 3. Microstructure of samples before (*a, c, e*) and after (*b, d, f*) corrosion tests: *a, b* – SiC; *c, d* – SiC + 0.5% Cr + 0.15% C; *e, f* – SiC + 1.0% Si + 0.3% C.

Слід також зазначити, що після гідротермального випробування упродовж 1000 h на поверхні зразка SiC + 0,5% Cr + 0,15% C спостерігаємо округлі кратери діаметром $\sim 25 \mu\text{m}$ (рис. 3*d*). Раніше вже виявили таку пітингову корозію SiC зразків, отриманих методом хімічного осадження з газової фази (CVD), у воді високої чистоти з мінімальним вмістом кисню за температури 300°C і тиску 10 МПа. Після 4000 h корозійного випробування на поверхні SiC зразків спостерігали великі кратери діаметром понад $300 \mu\text{m}$. Після продовження корозійних випробувань до

1400 h кратери зникли, спостерігали загальну деградацію поверхні зразків через втрату Si [20].

На рис. 4 показані поверхні всіх трьох зразків після корозійних випробувань (рис. 4a, b, d) та окремі частинки розмірами 2...3 μm у кратері на поверхні зразка SiC + 0,5% Cr + 0,15% C (рис. 4c) за результатами EDS. Як бачимо, на поверхні зразків SiC без додатків вміст вуглецю 32,73 wt.%, що більше за кількість вуглецю у зразках SiC + 0,5% Cr + 0,15% C та SiC + 1,0% Si + 0,3% C, незважаючи на його додавання до їх складу. Збільшення цієї кількості вказує на те, що корозія зразків SiC без додатків відбувається найінтенсивніше, що узгоджується з результатами гравіметричних випробувань (див. рис. 1).

Показано, що зразки складу SiC + 0,5% Cr + 0,15% C мають кращу корозійну тривкість у гідротермальних умовах порівняно з іншими дослідженими зразками. Враховуючи, що їх виготовляли на основі одного і того ж порошку та за тих же умов, різницю корозійної тривкості можна пояснити утворенням стійких до корозії продуктів (Cr_2O_3 , та Cr_nC_x), що суттєво впливає на здатність плівок SiO_2 до пасивації поверхні зразків. Результати праць [13] показали, що карбіди хрому переважно зосереджені на міжзеренних поверхнях і їх розподіл за площею дещо неоднорідний. Як видно з графіка (див. рис. 1), після 100 h корозійних випробувань маса зразків SiC + 0,5% Cr + 0,15% C збільшується на відміну від інших, де вона зменшується. Це може свідчити про те, що за цей час на поверхні зразків SiC з додаванням хрому формувались/наростали корозійнотривкі плівки SiO_2 , відповідно до реакцій (5)–(8) без помітного розчинення. Водночас суцільна плівка SiO_2 суттєво ускладнює вихід газоподібних сполук вуглецю таких, як CO, CO_2 або CH_4 , які утворюються внаслідок взаємодії SiC з водою. В результаті бульбашки цих газів руйнують плівку SiO_2 і так створюють кратери (рис. 3d).

Разом з тим пітингову корозію на інших зразках не спостерігаємо, там плівка несущільна і може пропускати газові продукти без руйнування. Результати EDS окремих частинок матеріалу, розташованого в кратері (рис. 4c), вказують на збільшення вмісту Si та O_2 і зменшення вмісту C порівняно із загальною поверхнею зразка SiC + 0,5% Cr + 0,15% C після гідротермального випробування (рис. 4b, c). Очевидно, що вони є частинками зруйнованої плівки SiO_2 разом з основним матеріалом SiC.

Також, враховуючи неоднорідність розподілу хрому по поверхні зразків, механізм корозії можна підсилити електрохімічною складовою (SiC кераміка–електропровідний матеріал), що за корозії у водних розчинах частково робить її подібною до металів. В цьому випадку ділянки зі зменшеним вмістом сполук хрому стають анодами, а решта поверхні зі збільшеним вмістом Cr_2O_3 , та Cr_nC_x – катодами. Після цього корозійний процес на анодних ділянках електрохімічно пришвидшується, призводячи до утворення пітингів (кратерів), а на катодній площині – призупиняється, або зупиняється зовсім. Саме цей ефект і може спричинити характерну корозійну поведінку зазначених зразків.

Таким чином, можна стверджувати, що гідротермальна корозія SiC головню залежить від корозійних властивостей захисної плівки SiO_2 , яка утворюється під час взаємодії матеріалу SiC з водою. Швидке розчинення плівки SiO_2 суттєво обмежує поліпшення корозійних характеристик SiC під час гідротермальних випробувань.

Суттєвої зміни мікротвердості та в'язкості руйнування в зразках SiC з додатками Si внаслідок корозійного впливу не спостерігали. Мікротвердість та тріщиностійкість становили 31,7 GPa та $4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, відповідно, що є в межах допустимої похибки. Навпаки, в зразках SiC без додатків мікротвердість зменшується на 6,7% (з 29,8 до 27,8 GPa), а параметри в'язкості руйнування на 6,6% (з 4,5 до $4,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). У зразках за додавання Cr мікротвердість зменшується на 10,2% (з 33,4 до 30,0 GPa), а параметри в'язкості руйнування – на 3,6% (з 5,6 до $5,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$).

Результати демонструють, що корозійні випробування впродовж 1000 h не призвели до суттєвого зниження механічних характеристик зразків.

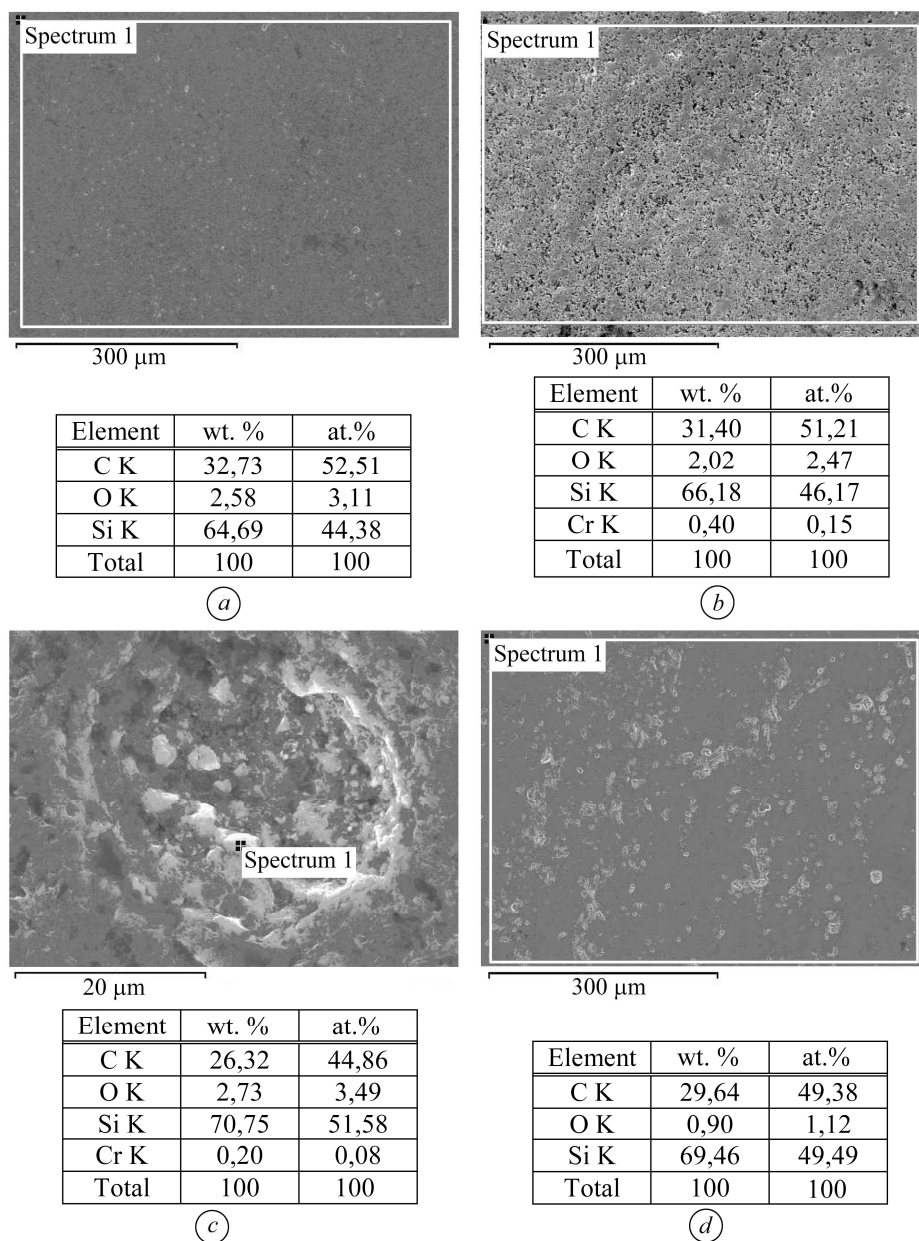


Рис. 4. EDS поверхонь зразків після корозійних випробувань: *a* – SiC; *b* – SiC + 0,5% Cr + 0,15% C; *c* – SiC + 0,5% Cr + 0,15% C (кратер); *d* – SiC + 1,0% Si + 0,3% C.

Fig. 4. EDS of samples surfaces after corrosion tests: *a* – SiC; *b* – SiC + 0.5% Cr + 0.15% C; *c* – SiC + 0.5% Cr + 0.15% C (crater); *d* – SiC + 1.0% Si + 0.3% C.

ВИСНОВКИ

Згідно з рентгеноструктурним аналізом, після гідротермальних корозійних випробувань на поверхні всіх зразків кераміки SiC спостерігаємо збільшення вмісту вуглецю у вигляді графіту, що свідчить про більшу втрату кремнію внаслідок його високої розчинності. Керамічні зразки з найвищою корозійною тривалістю на етапі стабілізації корозійного процесу – зразки із додатком хрому. Їх

середня швидкість корозії 2,265 $\mu\text{m}/\text{year}$. Це означає, що введення навіть незначної кількості (0,5 mass%) домішки призводить до утворення тривких до корозії продуктів (Cr_2O_3 та Cr_nC_x) та суттєво впливає на здатність плівки SiO_2 до пасивації. Значення мікротвердості та тріщиностійкості легованої кераміки SiC до і після корозійних випробувань упродовж 1000 h свідчать, що ці випробування не призвели до суттєвого зниження механічних характеристик зразків. Доведено, що протикорозійне легування SiC кераміки – це перспективне технологічне рішення для досягнення необхідного рівня корозійної тривкості SiC кераміки для її подальшого можливого застосування як конструкційного матеріалу оболонок ТВЕЛ в ядерних реакторах.

РЕЗЮМЕ. Исследовано возможность повышения коррозионной стойкости керамики на основе карбида кремния (SiC) в условиях высокотемпературного пара, которые соответствуют нормативным условиям эксплуатации оболочки для топлива водоводяных энергетических реакторов (ВВЭР-1000). Формировали и спекали образцы SiC с/без добавок Cr и Si методом высокоскоростного горячего прессования в графитовой пресс-форме в вакууме. Коррозионные испытания осуществлено при температуре 350°C и давления 16,8 МПа, в течение 1000 h в водной среде, которую используют в теплоносителе реактора ВВЭР-1000. Физико-механические характеристики керамики SiC до и после испытаний проанализированы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, измерена жесткость на микротвердометре ПМТ-3. Установлено, что легирование карбида кремния хромом сильно повышает его коррозионную стойкость, не вызывая снижения микротвердости и трещиностойкости.

Ключевые слова: оболочка топлива, карбид кремния, спекание, коррозионные испытания, микротвердость, трещиностойкость.

SUMMARY. The possibility to improve corrosion resistance of silicon carbide ceramics (SiC) in the conditions of high-temperature vapor that correspond to standard operation conditions of WWER-1000 reactor shell is investigated. Formation and sintering of SiC samples with/without additives of Cr and Si is carried out by high-speed hot pressing in a graphite mold in vacuum. Corrosion tests are carried out at a temperature of 350°C and a pressure of 16.8 MPa for 1000 h in medium used in a coolant of the WWER-1000 reactor. The physico-mechanical characteristics of SiC ceramics before and after tests are analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectrometry, and the measurements of hardness are performed on the microhardness tester MHT-3. It is established that silicon carbide alloying with chromium additives gives the highest level of corrosion resistance, the microhardness and crack growth resistance being not decreased.

Keywords: fuel shell, silicon carbide, sintering, corrosion tests, microhardness, crack growth resistance.

1. Terrani K. A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // J. Nucl. Mater. – 2018. – № 501. – P. 13–30.
2. Characterization of SiC–SiC composites for accident tolerant fuel cladding / C. P. Deck, G. M. Jacobsen, J. Sheeder, O. Gutierrez, J. Zhang, J. Stone, H. E. Khalifa, and C. Back // J. Nucl. Mater. – 2015. – № 466. – P. 667–681.
3. Effect of irradiation damage on hydrothermal corrosion of SiC / S. Kondo, M. Lee, T. Hinoiki, Y. Hyodo, and F. Kano // J. Nucl. Mater. – 2015. – № 464. – P. 36–42.
4. Лавренко В. А., Гогоци Ю. Г. Коррозия конструкционной керамики. – М.: Металлургия, 1989. – 199 с.
(Lavrenko V. A., Gogotsi Y. G. Corrosion of high-performance ceramics. – Berlin: Springer, 1992. – 190 p.)
5. Ang Caen, Kemery Craig, Katoh Yutai. Electroplating chromium on CVD SiC and SiCf–SiC advanced cladding via PyC compatibility coating // J. Nucl. Mat. – 2018. – № 503. – P. 245–249.
6. Koyanagi T. and Katoh Y. Mechanical properties of SiC composites neutron irradiated under light water reactor re ant temperature and dose conditions // J. Nucl. Mater. – 2017. – № 494. – P. 46–54.

7. *Continuous SiC fiber, CVI SiC matrix composites for nuclear applications: properties and irradiation effects* / Y. Katoh, K. Ozawa, C. Shih, T. Nozawa, R. J. Shinavski, A. Hasegawa, L. L. Snead // *J. Nucl. Mater.* – 2014. – № 448. – P. 448–476.
8. *Hydrothermal corrosion of SiC in LWR coolant environments in the absence of irradiation* / K. A. Terrani, Y. Yang, Y.-J.J. Kim, R. Rebak, H. M. Meyer, and T. J. Gerczak // *J. Nucl. Mater.* – 2015. – № 465. – P. 488–498.
9. *Effect of dissolved hydrogen on the corrosion behavior of chemically vapor deposited SiC in a simulated pressurized water reactor environment* / D. Kim, H.-G. Lee, J. Y. Park, J.-Y. Park, W.-J. Kim // *Corr. Sci.* – 2015. – № 98. – P. 304–309.
10. *Evans A. G. and Charles E. A. Fracture Toughness Determinations by Indentation* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1976. – № 59. – P. 371–372.
11. *Niihara K., Morena C., Hasselman D. P. H. Evaluation of K_{Ic} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios* // *J. Matter. Sci. Letters.* – 1982. – № 1. – P. 13–16.
12. *Optimisation of Properties of Silicon Carbide Ceramics With the Use of Different Additives* / K. Lobach, Y. Kupriyanova, I. Kolodiy, S. Sayenko, V. Shkuropatenko, V. Voyevodin, A. Bykov, O. Chunyayev, and L. Tovazhnyanskyy // *Functional Mat.* – 2018. – № 25 (3). – P. 496–504.
13. *Merle-Mbjean T., Abdelmounim E., and Quintard P. Oxide layer on silicon carbide powder: a FT-IR investigation* // *J. Molecular Struct.* – 1995. – № 349. – P. 105–108.
14. *Corrosion Behavior of Silicon Carbide in 290°C Water* / H. Hirayama, T. Kawakubo, A. Goto, and T. Kaneko // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – № 72. – P. 2049–2053.
15. *Predicting oxide stability in high-temperature water vapor* / E. J. Opila, N. S. Jacobson, D. L. Myers, and E. H. Copland // *J. Minerals, Metals & Mat. Soc. (TMS).* – 2006. – № 58(1). – P. 22–28.
16. *Water diffusion and surface structural relaxation of silica glasses* / M. Tomozawa, D. L. Kim, A. Agarwal, K. M. Davis // *J. Non-Cryst. Solid.* – 2001. – № 288. – P. 73–80.
17. *Pitting corrosion in CVD SiC at 300°C in deoxygenated high-purity water* / Jr. C. H. Henager, A. L. Schemer-Kohrn, S. G. Pitman, D. J. Senor, K. J. Geelhood, and C. L. Painter // *J. Nucl. Mat.* – 2008. – № 378. – P. 9–16.
18. *Gogotsi Y. G. and Yoshimura M. Low-temperature oxidation, hydrothermal corrosion, and their effects on properties of SiC (tyranno) fibers* // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1995. – № 78 (6). – P. 1439–1450.
19. *Corrosion behaviors of sintered and chemically vapor deposited silicon carbide ceramics in water at 360°C* / W.-J. Kim, H. S. Hwang, J. Y. Park, and W.-S. Ryu // *J. Mat. Sci. Let.* – 2003. – № 22. – P. 581–584.
20. *Jacobson N. S. and Smialek J. L. Corrosion Pitting of SiC by Molten Salts* // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – № 133. – P. 2615–2621.

Одержано 12.04.2019