



ТОЛСТОЛУЦЬКА

Галина Дмитрівна – доктор фізико-математичних наук, завідувач відділу фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут»

РОЗРОБЛЕННЯ ТА ВДОСКОНАЛЕННЯ РАДІАЦІЙНО СТІЙКИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЯДЕРНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ УКРАЇНИ

Стенограма доповіді на засіданні
Президії НАН України 18 жовтня 2023 року

У доповіді наведено найважливіші результати фундаментальних та прикладних досліджень Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут», спрямованих на потреби ядерно-енергетичного комплексу України, зокрема робіт з матеріалознавчого супроводу його безпечного функціонування, які проводяться у тісній співпраці з Державним підприємством «Національна атомна енергогенеруюча компанія «Енергоатом».

Вельмишановний Анатолію Глібовичу!

Вельмишановні члени Президії!

За даними звіту Всесвітньої ядерної асоціації (World Nuclear Association – WNA), у 2022 р. ядерна генерація забезпечила близько чверті екологічно чистої електричної енергії у світі. В Україні навіть під час війни трохи більше половини загальної генерації електроенергії припадає саме на атомні електростанції. Отже, ядерна енергетика і сьогодні, і в майбутньому є чинником сталого розвитку економіки нашої країни.

З початком широкомасштабної воєнної агресії РФ проти України вироблення електроенергії на атомних електростанціях України значно знизилася. До того ж найбільша з них – Запорізька АЕС – ще на початку березня 2022 р. була захоплена російськими військами, і всі шість енергоблоків поступово було відключено. Однак з огляду на загальне зниження попиту на електроенергію в країні на сьогодні частка атомної генерації у загальному балансі залишається приблизно на довоєнному рівні.

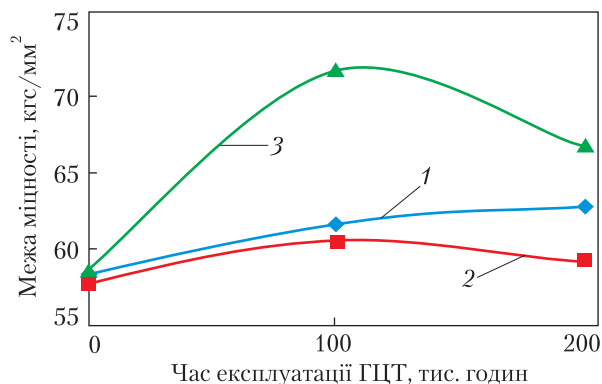


Рис. 1. Зміна межі міцності металу стиснених зон згинів ГЦТ Південноукраїнської АЕС [1]: 1 – 1-й енергоблок, «холодна» (288 °С) нитка, середній діаметр зерна 55 мкм; 2 – 2-й енергоблок, «гаряча» (320 °С) нитка, середній діаметр зерна 22 мкм; 3 – 3-й енергоблок, «холодна» (288 °С) нитка, середній діаметр зерна 18 мкм

Фахівці Національного наукового центру «Харківський фізико-технічний інститут» працюють над вирішенням таких основних завдань сучасної ядерної енергетики:

- подовження терміну експлуатації діючих енергоблоків АЕС (обґрунтування термінів безпечної експлуатації корпусів, прогнозування деградації матеріалів внутрішньокорпусних пристроїв, контроль обладнання і трубопроводів 2-го контуру тощо);
- створення вітчизняного ядерно-паливного циклу (розроблення технологій отримання цирконію з української сировини, створення нових сплавів на його основі, розроблення способів модифікування поверхні цирконієвих елементів захисними покриттями тощо);
- перероблення та захоронення відпрацьованого ядерного палива і радіоактивних відходів;
- розроблення перспективних матеріалів для підвищення ефективності та надійності обладнання ядерної енергетики.

Виконання поставлених завдань неможливе без вирішення відповідних матеріалознавчих проблем, пов'язаних насамперед з розробленням нових та модифікацією вже відомих класів радіаційно стійких матеріалів. І для діючих

реакторів, і для перспективних ядерних установок наступного покоління радіаційне матеріалознавство є вкрай важливим, оскільки опромінення впливає на деградацію вихідних фізико-механічних характеристик та розмірну стабільність матеріалів, а отже, саме поведінка конструкційних матеріалів ядерних реакторів значною мірою визначає безпечність експлуатації атомних станцій.

У рамках вирішення завдання з подовження строку безпечної експлуатації елементів внутрішньокорпусних пристроїв реактора в ННЦ ХФТІ спільно з Національним технічним університетом «Харківський політехнічний інститут» методами чисельного моделювання визначено формозміни вигородки та номінального зазору між нею і дистанційними решітками периферійних тепловидільних збірок (ТВЗ). Досліджено вплив неоднорідного розподілу температури, радіаційного пошкодження, об'ємного радіаційного розпухання, радіаційної повзучості матеріалу на довготривалу міцність внутрішньокорпусних елементів та їх формозміну. Встановлено, що за 60 років максимальні значення деформацій становитимуть приблизно 5,5 %. При цьому максимальні переміщення точок вільної вигородки назовні не перевищуватимуть 0,4 см, всередину – 1 см, що свідчить про ймовірну відсутність контакту з паливом.

Виконано роботи з встановлення прямими методами неруйнівного контролю реального стану металу трубопроводів Південноукраїнської АЕС. Річ у тім, що температурне старіння сталей, з яких виготовлено головні циркуляційні трубопроводи (ГЦТ) та трубопроводи гострої пари і живильної води, зумовлене міграцією вуглецю з тіла зерен до границь з утворенням та зростанням на них глобулярних частинок карбідів. За результатами кінетичних досліджень встановлено, що структурні зміни приводять до немонотонної залежності властивостей сталей у процесі їх експлуатації (рис. 1).

Результати всього циклу виконаних робіт було враховано при подовженні строків експлуатації ГЦТ енергоблоків Південноукраїн-

ської АЕС після 200 тис. годин експлуатації. Для подальшого подовження терміну експлуатації потрібно забезпечити постійний моніторинг властивостей металу з одних і тих самих ділянок діючих трубопроводів як з вирізанням проб металу, так і за вимірюваннями твердості.

Необхідність забезпечення ефективності та конкурентоспроможності ядерного палива ставить завдання з вдосконалення сплаву для труб оболонки тепловидільних елементів (ТВЕЛів) і комплектуючих ТВЗ з метою підвищення ресурсу їх роботи до 5–6 років. Останнім часом було вивчено вплив мікродомішок заліза і кисню у сплаві $Zr1\%Nb$ на корозійні, радіаційні та механічні властивості. Встановлено, що для забезпечення запасу властивостей сплавів цирконію необхідно оптимізувати вміст заліза (зміцнює сплав під час опромінення, ефективно підвищує опір радіаційному росту, повзучості та корозії) та кисню (підвищує стійкість до корозії в теплоносії та опір радіаційному росту), а також використовувати цирконієву губку як основу сплаву, оскільки вона відповідає критеріям безпеки в умовах зростання реактивності (RIA) та втрати теплоносія (LOCA).

В ННЦ ХФТІ було проведено роботи у рамках концепції ядерного палива, стійкого до аварійних умов, — так званої концепції АТФ. Ця концепція з'явилася після аварії на японській АЕС «Фукусіма-1». Тяжкі наслідки цієї катастрофи були спричинені вибухом водню, що утворився внаслідок швидкого окиснення цирконієвих паливних оболонок.

Фахівці нашого інституту розробили технологічні процеси осадження захисних вакуумно-дугових покриттів на оболонки з цирконієвих сплавів та провели комплексні дослідження їхніх захисних властивостей. Розроблено модель устаткування для реалізації процесів осадження захисних хромових покриттів на оболонки ТВЕЛів. Показано, що хромові покриття можна застосовувати для захисту цирконієвих сплавів як в умовах нормальної експлуатації, так і в аварійних ситуаціях [2].

Розвиток робіт з удосконалення обладнання й технологічних процесів осадження захисних

покриттів дасть Україні власні інноваційні технології у сфері енергетики і відкриє шлях до їх комерціалізації.

Тепер коротко зупинюся на проблемах, пов'язаних з відпрацьованим ядерним паливом. Як відомо, в Україні накопичено понад 50 тис. м³ рідких радіоактивних відходів (РАВ). Єдиний підхід до поводження з ними і єдину технологію їх отвердження досі не вибрано. Традиційно отвердження рідких РАВ проводили в матриці на основі портландцементу (цементування), проте згодом було виявлено недоліки цієї технології. Річ у тім, що міцність бетонних компундів у разі тривалого радіаційного впливу на них з боку РАВ з часом зменшується. Крім того, процес отвердження за цією технологією супроводжується викидами в атмосферу значних обсягів CO_2 при виготовленні клінкеру — основного компонента цементної суміші.

Дотримуючись сучасного міжнародного вектору, вчені ННЦ ХФТІ працюють над розробленням нової перспективної технології, пов'язаної зі створенням геополімерів, отриманих лужною активацією алюмосилікатної сировини. Ця технологія є безклінкерною, а отже, належить до низьковуглецевих технологій. Особливість підходу, запропонованого в ННЦ ХФТІ, полягає у використанні алюмосилікатної сировини, у вигляді як природної каолінової глини з подальшою її термообробкою (метакаолін), так і промислових відходів, зокрема золи виносу теплових станцій і доменного шлаку, що підвищує економічну ефективність технології.

Було виготовлено дослідні геополімерні зразки з вмістом до 30 мас.% імітатора рідких РАВ. Механічні випробування показали, що міцність на стиск становить понад 12 МПа (за нормативними вимогами має бути не менш як 5 МПа), що свідчить про перспективність цієї технології для отвердження рідких РАВ.

Ці роботи виконуються за підтримки Об'єднаної європейської програми Євратома з розроблення технологій поводження з радіоактивними відходами, в якій ННЦ ХФТІ бере участь на правах бенефіціара та співпрацює з Інститутом геохімії навколишнього середови-

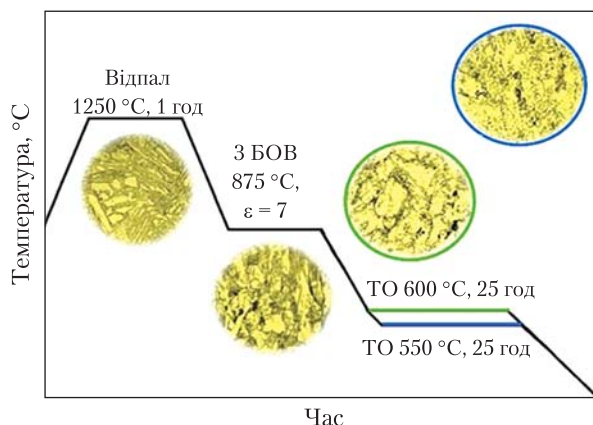


Рис. 2. Процеси і режими керування структурою матеріалів (БОВ — багатоциклове осадження-видавлювання; ТО — термообробка) [3]

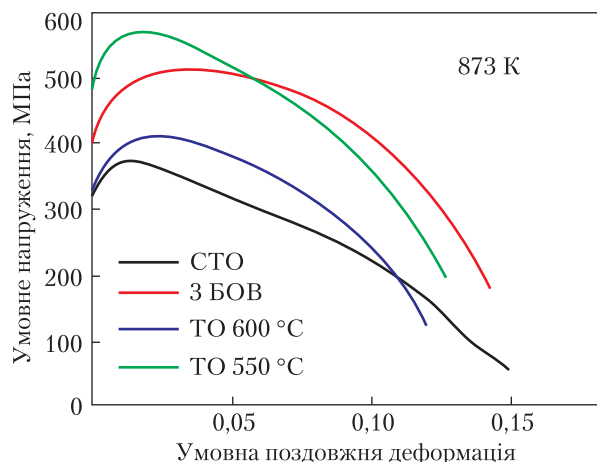


Рис. 3. Криві розтягу сталі Т91 після стандартної термообробки (СТО) і 3 циклів БОВ + ТО

ща НАН України, який також є учасником цієї програми.

Впровадження пасивної системи безпеки та підвищення економічності ядерної енергетики зумовлюють необхідність розроблення та впровадження ядерних реакторів нових поколінь. Однак традиційні сплави, що застосовують у діючих комерційних реакторах, вочевидь, не можуть задовольнити більш суворі вимоги до експлуатації при створенні наступного покоління перспективних ядерних енергетичних систем. Тому вкрай необхідним і актуаль-

ним завданням є пошук нових конструкційних матеріалів, з кращими характеристиками для роботи в екстремальних умовах (високі температура і тиск, сильна корозія і значні рівні пошкоджень під час опромінення, зокрема до 200 зсувів на атом (зна) у реакторах на швидких нейтронах порівняно з 10–80 зна для використовуваних нині ректорів). Ці проблеми є досить складними через недостатність наших знань про природу радіаційно-індукованих явищ і пошкоджень матеріалу в малодослідженому діапазоні дуже високих доз опромінення.

У цьому контексті імітаційні технології, розроблені в ННЦ ХФТІ, дають змогу значно скоротити час і заощадити матеріальні ресурси в процесі вибору й оптимізації хімічного складу, термічної та термомеханічної обробки кандидатних матеріалів різного типу реакторів. З 1974 р. в ННЦ ХФТІ розгорнуто широкомасштабні дослідження в галузі фізики радіаційних явищ і використання прискорювачів для потреб радіаційного матеріалознавства. Саме завдяки прискорювачам заряджених частинок було реалізовано унікальну можливість порівняти радіаційну пошкоджуваність сталей і сплавів при високодозному опроміненні аж до 500 зна.

На жаль, внаслідок воєнних дій зазнав руйнувань наш електростатичний прискорювач із зовнішнім інжектором. Незалежна експертиза оцінила відновлення будівлі та самого прискорювача приблизно у 20 млн грн. Проте ми продовжуємо матеріалознавчі дослідження, використовуючи можливості інших прискорювачів. Незважаючи на постійні обстріли, нам вдалося зберегти більшість сучасного високотехнологічного обладнання.

У рамках робіт зі створення та кваліфікації інноваційних матеріалів з підвищеною стійкістю до корозії, температури та опромінення для очікуваних умов застосування передових технологій поділу (у тому числі в дослідницьких та модульних реакторах) фахівці ННЦ ХФТІ у колаборації з Центром енергетичних, екологічних і технологічних досліджень (СИЕМАТ, Іспанія) розробили новий технологічний процес керування структурою феритно-мартенситних

сталей. Процес передбачає інтенсивну пластичну деформацію за підвищених температур з наступною термічною обробкою (ІПД+ТО).

Для здійснення ІПД використано розроблений у ННЦ ХФТІ спосіб багатоциклового осадження та видавлювання (БОВ) (рис. 2). Перевагою такого методу є простота виготовлення технологічного оснащення і можливість використання заготовок великих розмірів (діаметром 250 мм і висотою до 700 мм).

Запропонована технологія ІПД+ТО забезпечує підвищення умовної межі текучості та межі міцності приблизно на 35 % за $T = 550^\circ\text{C}$ порівняно зі стандартною термообробкою (рис. 3). При цьому пластичність залишається на достатньо високому технологічному рівні (10 %).

Додатковою перевагою технології є також те, що сталь після такої термообробки перебуває в термодинамічно рівноважному стані. Це є передумовою високої стабільності властивостей в умовах довготривалої експлуатації за підвищених температур.

Після ІПД+ТО тонка мікроструктура сталі має високу щільність границь і карбідних виділень, які діють як «поглиначі дефектів» радіаційного походження, що значною мірою впливає на зниження радіаційного розпухання і окрихчення (зміцнення) матеріалу.

Фахівці Інституту фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій ННЦ ХФТІ вперше в Україні розробили технологічну схему виготовлення дисперсно зміцнених оксидами сталей (ДЗО-сталей), яка поєднує порошкову металургію, механічне легування та пресування. Отримано новітні матеріали, толерантні до високого рівня радіації, з високою поглинальною здатністю наночастинок для вловлювання як He (у дрібних бульбашках), так і вакансій (посилення самовідновлення пошкоджень завдяки рекомбінації з міжвузельними атомами).

Стійкість до радіаційного вакансійного розпухання сталі X18H10T ДЗО у 2,5 раза вища порівняно зі сталлю X18H10T, що свідчить про позитивну роль оксидних частинок у посиленні рекомбінації полярних точкових дефектів при опроміненні (рис. 4).

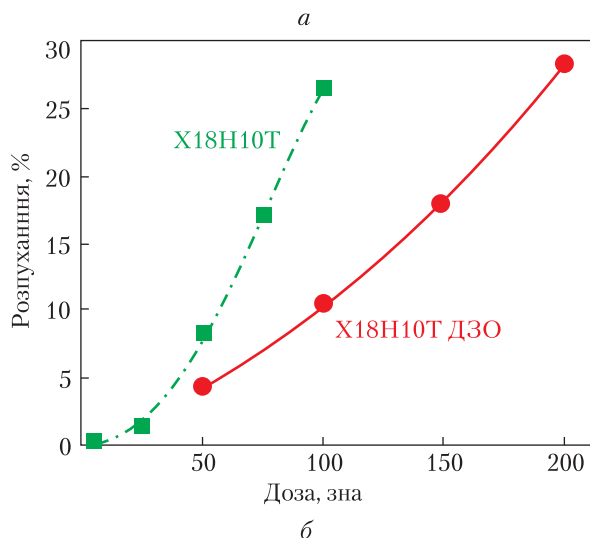
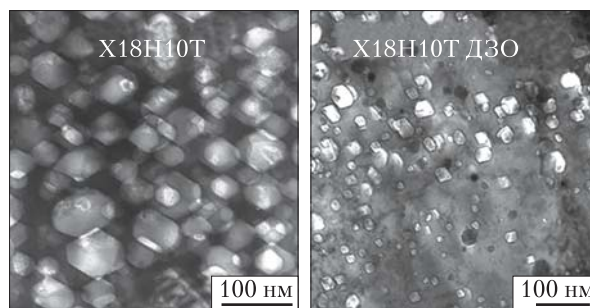


Рис. 4. Сталі X18H10T і X18H10T ДЗО: а – мікроструктура; б – вакансійне розпухання ($E = 1,8 \text{ MeV Sr}^{3+}$)

За радіаційною стійкістю та характеристиками міцності розроблена ДЗО-сталь є перспективною для використання в ядерній енергетиці як матеріал для оболонок трубок і чохла збірок у швидких реакторах [4].

Результати досліджень розвитку газової пористості в ДЗО-сталях показали, що присутність інертного газу (аргону) посилює зародження порожнин, які діють як пастки точкових дефектів і можуть обмежити розпухання. Комбінований вплив механічного легування нанооксидами та спільного введення аргону є ефективним для зменшення розпухання аустенітної сталі X18H10T ДЗО приблизно вдвічі за дози опромінення 120 зна.

Слід зазначити, що розвиток радіаційно індукованої газової пористості має певні осо-

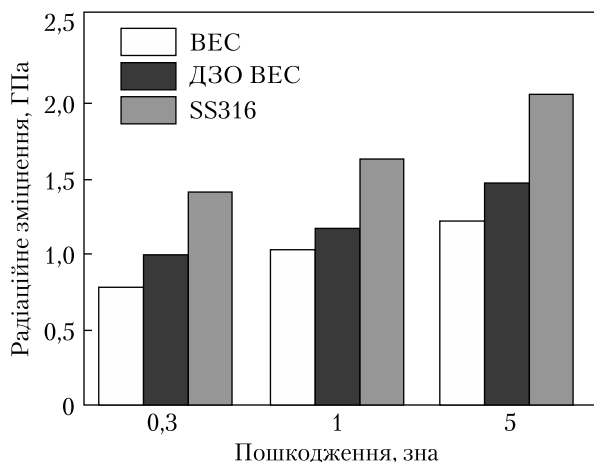


Рис. 5. Дозові залежності радіаційного зміцнення сплавів SS316; ВЕС (20Cr–40Fe–20Mn–20Ni (ат. %) і ДЗО ВЕС (20Cr–40Fe–20Mn–20Ni+(Y, Zr)₂O₃) [5]

бливості за наявності виділень з різною розмірною невідповідністю до матриці. Тільки *некогерентні* карбіди (TiC) та оксиди (Y–Ti–O) високої щільності ізолюють інертний газ у вигляді дрібнодисперсних бульбашок на межі поділу виділення — матриця, що приводить до меншого об'ємного розпухання і пригнічує дифузю інертного газу до межі зерна.

В ННЦ ХФТІ вперше розроблено та досліджено новітній клас перспективних для ядерної енергетики матеріалів — високоентропійні сплави (ВЕСи). ВЕСи — це сплави, які мають у своєму складі 5 і більше елементів-металів і при цьому концентрація кожного з них коливається в інтервалі 5–35 ат. %.

Є ціла низка факторів, які впливають на мікроструктуру та властивості ВЕСів. Проте серед них виділяють чотири основні ефекти, а саме:

- *термодинамічний* — ефект високої ентропії, що перешкоджає утворенню складних фаз і спрощує мікроструктуру;
- *кінетичний* — сповільнена дифузія, що знижує кінетику фазових перетворень;
- *структурний* — сильне викривлення ґратки, що може значно впливати на властивості;
- *коктейльний* — ефект, який приводить до підвищених властивостей порівняно з розрахованими за правилом суміші.

Завдяки своїм структурним особливостям ВЕСи мають набір унікальних властивостей: висока міцність, висока в'язкість руйнування за низьких температур, висока термічна стабільність, корозійна стійкість. Такі сплави можуть стати перспективними матеріалами для різних сфер застосування, таких як аерокосмічна галузь, ядерна енергетика, криогеніка, біомедицина та багато інших.

Дослідження ВЕСів у ННЦ ХФТІ розпочалося у 2004 р. Першими в Україні почали вивчати ці сплави дослідники з Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України під керівництвом академіка НАН України Сергія Олексійовича Фірстова. Нашу увагу ВЕСи привернули насамперед можливістю їх використання як радіаційно стійких конструкційних матеріалів у ядерних реакторах нового покоління. Було проведено цикл досліджень комплексу властивостей високоентропійних сплавів та розроблено новий клас цих матеріалів, у яких додаткове поліпшення механічних і радіаційних характеристик було досягнуто завдяки нанорозмірним виділенням термодинамічно стабільних оксидів.

На прикладі сплавів системи Cr–Fe–Ni–Mn встановлено, що наноксиди значно поліпшують характеристики міцності та радіаційну стійкість ВЕСів (рис. 5).

Накопичений досвід зі створення високоентропійних сплавів дозволив фахівцям ННЦ ХФТІ розробити нові легкі багатокомпонентні концентровані сплави на основі титану (сплави системи Ti–Cr–Al–V–Nb), що мають об'ємноцентровану кубічну ґратку (ОЦК-ВЕСи) і високу пластичність за кімнатної та підвищених температур. Характеристики міцності сплавів за температури 650 °С значно перевищують характеристики відомих жароміцних титанових сплавів, а також реакторних сталей. Показано, що ОЦК-ВЕСи при опроміюванні є більш стійкими до зміцнення (окрихчення), ніж ВЕСи з гранецентрованою кубічною ґраткою.

Переважна більшість зазначених вище досліджень виконуються в рамках колабора-

ції з міжнародними науковими центрами. ННЦ ХФТІ посідає перші місця у рейтингах участі в міжнародних програмах, що зумовлено високим рівнем досягнень та кваліфікації науковців у таких напрямках, як ядерні матеріали, матеріали для поводження з радіоактивними відходами, конструкційні матеріали для ядерної енергетики, фізика плазми та керований термоядерний синтез, дослідження матеріалів для керованого термоядерного синтезу та ін. Інститут брав участь у шести проєктах за програмою «Горизонт-2020» (ESSA-NUF, PREDIS, EURAD, EUROfusion H2020,

UAinEuratom, EURIZON), зараз триває виконання трьох проєктів за програмою «Горизонт Європа» (INNUMAT, EUROfusion Horizon Europe, UAinEuratom21), цього року подано ще дві заявки на участь у проєктах Connest NM і EURAD2. Ми також тісно співпрацюємо з НАЕК «Енергоатом», багатьма українськими академічними установами, університетами, маємо успішні впровадження наших розробок на підприємствах України.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

REFERENCES

1. Gozhenko S.V. Empirical predicted residual life of the base metal of MCP of WWER-1000 reactors in operation. *Problems of Atomic Science and Technology*. 2023. (2): 42–45. <https://doi.org/10.46813/2023-144-042>
2. Kuprin A.S., Vasilenko R.L., Tolstolutska G.D., Voyevodin V.N., Belous V.A., Ovcharenko V.D., Kopanets I.E. Irradiation resistance of chromium coatings for ATFC in the temperature range 300–550°C. *Journal of Nuclear Materials*. 2021. **549**: 152908. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.152908>
3. Voyevodin V., Tikhonovsky M., Rostova H., Kalchenko A., Kolodiy I., Andrievskaya N., Okovit V., Serrano M., Hernandez R., Velikodnyi O., Levenets A. A new approach to thermo-mechanical treatment of steel T91 by multiple upsetting-extrusion in a ferritic range. *Materials Science & Engineering A*. 2021. **822**: 141686. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141686>
4. Velikodnyi A.N., Voyevodin V.N., Kalchenko A.S., Karpov S.A., Kolodiy I.V., Tikhonovsky M.A., Tolstolutska G.D., Garner F.A. Impact of nano-oxides and injected gas on swelling and hardening of 18Cr10NiTi stainless steel during ion irradiation. *Journal of Nuclear Materials*. 2022. **565**: 153666. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153666>
5. Voyevodin V.N., Karpov S.A., Tolstolutska G.D., Tikhonovsky M.A., Velikodnyi A.N., Kopanets I.E., Tolmacheva G.N., Kalchenko A.S., Vasilenko R.L., Kolodiy I.V. Effect of irradiation on microstructure and hardening of Cr–Fe–Ni–Mn high-entropy alloy and its strengthened version. *Philosophical Magazine*. 2020. **100**(7): 822–836. <https://doi.org/10.1080/14786435.2019.1704091>

Galyna D. Tolstolutska

National Science Center “Kharkiv Institute of Physics and Technology”
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3091-4033>

DEVELOPMENT AND IMPROVEMENT OF RADIATION-RESISTANT STRUCTURAL MATERIALS FOR THE NUCLEAR POWER INDUSTRY OF UKRAINE

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, October 18, 2023

The report presents the most important results of fundamental and applied research conducted by the Institute of Solid State Physics, Materials Science and Technology at the National Science Center “Kharkiv Institute of Physics and Technology.” The research focuses on materials science support for the safe operation of the nuclear energy complex in Ukraine. The work is carried out in close collaboration with the State Enterprise “National Nuclear Energy Generating Company “Energoatom.”

Cite this article: Tolstolutska G.D. Development and improvement of radiation-resistant structural materials for the nuclear power industry of Ukraine. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2023. (12): 97–103. <https://doi.org/10.15407/visn2023.12.097>