

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **046436**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.03.14**

(51) Int. Cl. **G21C 3/07 (2006.01)**

(21) Номер заявки  
**202390207**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.07.29**

---

(54) **ОБОЛОЧЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И СПОСОБ  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТАКОГО ОБОЛОЧЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА**

---

(31) **FR2008183**

(56) **CN-A-111041436**

(32) **2020.07.31**

(33) **FR**

(43) **2023.03.27**

(86) **PCT/EP2021/071314**

(87) **WO 2022/023486 2022.02.03**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ФРАМАТОМ (FR)**

(72) Изобретатель:  
**Барбери Пьер, Бишоф Жереми,  
Бьюкенен Карл (FR)**

(74) Представитель:  
**Фелицына С.Б. (RU)**

---

(57) Оболочечный элемент для ядерного топлива включает основу (16), изготовленную из материала, содержащего цирконий, и защитное покрытие (18), охватывающее основу (16) на внешней стороне, при этом защитное покрытие (18) изготовлено из материала, содержащего хром, имеет столбчатую микроструктуру, образуемую столбчатыми гранулами (20), и на своей внешней поверхности (18B) характеризуется плотностью микрокапель, составляющей меньше 100 капель на мм<sup>2</sup>.

**B1**

**046436**

**046436**

**B1**

Настоящее изобретение относится к области оболочки для ядерного топлива, в частности оболочки ядерного топливного стержня, и к способу ее изготовления.

Ядерное топливо, включающее делящийся материал, как правило, заключено в герметичную оболочку, что предотвращает утечку ядерного топлива.

Сборки ядерного топлива, используемые в легководных реакторах, как правило, включают пучок ядерных топливных стержней, причем каждый ядерный топливный стержень содержит оболочку, заключающую в себе ядерное топливо, при этом оболочка формируется оболочечной трубкой, закрытой заглушками на каждом из двух торцов.

Оболочечные трубки сборок ядерного топлива изготавливают, например, из циркония или сплава, содержащего цирконий. Такие сплавы характеризуются высокими показателями в нормальных условиях использования ядерных реакторов. Однако они могут достигать своих пределов, в частности, по температуре в жестких условиях аварийных состояний, как, например, при аварии с потерей теплоносителя (или LOCA).

В ходе такого происшествия температура может достигать значения выше 800°C, а охлаждающая текучая среда находится по существу в форме водяного пара. Это может вызывать быстрое разрушение оболочечной трубки, в частности выделение водорода и быстрое окисление оболочечной трубки, что приводит к ослаблению ее прочности или даже разрыву, и, таким образом, к высвобождению ядерного топлива из оболочки. Часть полученного водорода при окислении абсорбируется оболочкой (наводороживается), что влечет за собой ослабление прочности последней.

В публикации WO 2016/042262 A1 предлагается оболочка для ядерного топлива, содержащая основу, изготовленную из циркония или его сплава, на которую нанесено защитное покрытие, изготовленное из хрома или его сплава, при этом защитное покрытие имеет столбчатую микроструктуру.

Одна из целей данного изобретения заключается в том, чтобы предложить оболочечный элемент для ядерного топлива, который обладает удовлетворительной стойкостью к наводороживанию и/или окислению.

Для этой цели в настоящем изобретении предлагается оболочечный элемент для ядерного топлива, включающий основу, изготовленную из материала, содержащего цирконий, и защитное покрытие, охватывающее внешнюю сторону основы, изготавливаемое из материала, содержащего хром, при этом защитное покрытие имеет столбчатую микроструктуру, образуемую столбчатыми гранулами, и на своей внешней стороне характеризуется плотностью микрокапель меньше 100 шт. на мм<sup>2</sup>.

Столбчатая микроструктура позволяет получать вязкое защитное покрытие, которое может противостоять деформации, что ограничивает риск возникновения трещин в случае деформации оболочечного элемента. Возникновение трещины, вероятно, подвергало бы основу воздействию внешней среды, что могло бы обуславливать разрушение основы и ослабление ее прочности, а в конечном итоге приводить к вскрытию оболочечного элемента.

Ограничение плотности микрокапель, присутствующих на поверхности защитного покрытия, дополнительно повышает стойкость оболочечного элемента. Действительно присутствие микрокапель ограничивает защиту, обеспечиваемую защитным покрытием, вследствие того что позволяет охлаждающей текучей среде проникать по границам микрокапель, снижая стойкость оболочечного элемента к коррозии и окислению, в частности, при высоких температурах. Микрокапли представляют собой точки разрыва непрерывности в микроструктуре защитного покрытия, которые формируют точки ослабления прочности и, вероятно, инициируют образование трещин в защитном покрытии. Кроме того, присутствие микрокапель оказывает, по меньшей мере, локальное воздействие на микроструктуру защитного покрытия, при этом под микрокаплями столбчатые гранулы, как правило, имеют больший средний диаметр.

В соответствии с конкретными вариантами осуществления оболочечный элемент включает в себе один или множество следующих необязательных признаков, взятых по отдельности или во всех технически возможных сочетаниях:

вблизи и/или на границе раздела между оболочечным элементом и защитным элементом столбчатые гранулы имеют средний диаметр, равный 1 мкм или меньше, предпочтительно равный 0,5 мкм или меньше;

вблизи и/или на внешней поверхности защитного покрытия столбчатые гранулы имеют средний диаметр от 0,05 до 5 мкм, предпочтительно от 0,1 до 2 мкм;

микрокапли имеют диаметр, равный 20 мкм или меньше;

защитное покрытие имеет толщину, составляющую от 5 до 25 мкм;

защитное покрытие изготовлено из материала, содержащего хром, например из чистого хрома или сплава, содержащего хром, например бинарного хромового сплава, в частности бинарного хром-алюминиевого сплава, бинарного хром-азотного сплава или бинарного хром-титанового сплава;

оболочечный элемент представляет собой оболочечную трубку, в частности оболочечную трубку ядерного топливного стержня.

Настоящее изобретение дополнительно относится к ядерному топливному элементу, заключающему в себе ядерное топливо, размещенное внутри оболочки, формируемой по меньшей мере одним оболочечным элементом, описанным выше.

Изобретение дополнительно относится к ядерному топливному стержню, заключающему в себе ядерное топливо, размещенное внутри оболочки, формируемой трубчатым оболочечным элементом, описанным выше, закрытым на торцах заглушками.

Изобретение дополнительно относится к способу изготовления оболочечного элемента, описанного выше, включающему получение основы, а затем нанесение защитного покрытия на основу методом физического осаждения из паровой фазы путем распыления мишени или методом физического осаждения путем холодного распыления.

Нанесение защитного покрытия методом физического осаждения из паровой фазы или физического осаждения при помощи холодного распыления, в частности магнетронного распыления, используют для получения столбчатой микроструктуры при одновременном ограничении плотности микрокапель на поверхности защитного покрытия.

В соответствии с конкретными вариантами осуществления способ изготовления включает один или множество следующих необязательных признаков, взятых по отдельности или во всех технически возможных сочетаниях:

нанесение осуществляют методом физического осаждения из паровой фазы при помощи магнетронного распыления;

основа имеет форму пластины, а стадию нанесения осуществляют таким образом, что скорость осаждения защитного покрытия на основу составляет от 1 до 30 мкм/ч;

основа представляет собой трубку, которая имеет центральную ось, а стадию нанесения осуществляют при вращении основы вокруг ее центральной оси и таким образом, что скорость осаждения защитного покрытия на основу составляет от  $1/\pi$  до  $30/\pi$  мкм/ч;

нанесение осуществляют методом физического осаждения из паровой фазы при подаче на мишень постоянного тока для достижения на мишени плотности тока, составляющей от 0,0005 до 0,1 А/см<sup>2</sup>, или при подаче пульсирующего тока с пиками тока для достижения на мишени плотности тока, составляющей от 0,01 до 5 А/см<sup>2</sup> на пиках тока;

нанесение осуществляют методом физического осаждения из паровой фазы при напряжении смещения основы относительно мишени, которое является отрицательным и составляет от -10 до -200 В, в ходе физического осаждения из паровой фазы.

Настоящее изобретение и его преимущества будут лучше ясны при прочтении следующего ниже описания, приводимого лишь в качестве неограничивающего примера и выполненного со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых

фиг. 1 представляет собой схематичный вид ядерного топливного стержня в продольном разрезе;

фиг. 2 представляет собой схематичный вид поперечного сечения оболочечной трубки ядерного топливного стержня;

фиг. 3 является микрофотографией сечения защитного покрытия, нанесенного на основу;

фиг. 4 представляет собой схематичный вид области поверхности защитного покрытия, иллюстрирующий присутствие микрокапель;

фиг. 5 представляет собой схематичный вид узла для нанесения покрытия на основу методом физического осаждения из паровой фазы, а

фиг. 6 и 7 являются снятыми под микроскопом фотографиями поверхности защитных покрытий, нанесенных на основу методом физического осаждения из паровой фазы; и

фиг. 8 является снятой под микроскопом фотографией поверхности защитного покрытия, нанесенного на основу методом физического осаждения из паровой фазы посредством катодно-дугового испарения, в котором основа нагревается.

На фиг. 1 показан ядерный топливный стержень 2, предназначенный, например, для использования в легководном реакторе, в частности реакторе с водой под давлением (PWR) или реакторе с кипящей водой (BWR), реакторе "VVER", реакторе "RBMK" или тяжеловодном реакторе, например реакторе "CANDU".

Ядерный топливный стержень 2 имеет форму стержня, простирающегося вдоль своей оси А.

Ядерный топливный стержень 2 включает оболочку 4, заключающую в себе ядерное топливо.

Оболочка 4 заключает в себе трубчатый оболочечный элемент 6 (или "оболочечную трубку"), простирающийся вдоль оси А стержня и закрытый заглушками 8 на каждом из торцов.

Ядерное топливо находится в форме столбика таблеток 10, сложенного в осевом направлении внутри оболочечного элемента 6, причем каждая таблетка 10 содержит делящийся материал. Столбик таблеток 10 называют также "делящейся колонкой".

Ядерный топливный стержень 2 заключает в себе пружину 12, размещенную внутри оболочечного элемента 6, между столбиком таблеток 10 и одной из заглушек 8, для выталкивания столбика таблеток 10 в направлении другой заглушки 8.

Между столбиком таблеток 10 и заглушкой, на которую опирается пружина 12, имеется пустое пространство или полость 14.

Как показано на фиг. 2, которая представляет собой вид поперечного сечения оболочечного элемента 6, последний включает основу 16, покрытую на внешней стороне защитным покрытием 18.

Основы 16 имеют внутреннюю поверхность 16А, ориентированную в направлении внутренней стороны оболочки 4, и внешнюю поверхность 16В, ориентированную в направлении внешней стороны оболочки 4. Защитное покрытие 18 охватывает внешнюю поверхность 16В основы 16 для защиты ее от воздействия внешней среды.

В данном случае оболочечный элемент 6 представляет собой трубку, и, соответственно, основа 16 имеет трубчатую форму.

Основы 16 изготовлены, например, из материала, содержащего цирконий.

В контексте настоящего документа термин "материал, содержащий цирконий" относится к материалу, изготовленному из чистого циркония или сплава, содержащего цирконий.

Материал из чистого циркония представляет собой материал, содержащий по меньшей мере 99 мас.% циркония.

Сплав, содержащий цирконий, представляет собой сплав, содержащий по меньшей мере 95 мас.% циркония. Сплав, содержащий цирконий, выбран, например, из таких известных сплавов, как М5, ZIRLO, E110, HANA и N36.

Основы 16 имеют толщину, составляющую, например, от 0,4 до 1 мм. Толщиной основы 16 является расстояние между внутренней поверхностью 16А и внешней поверхностью 16В основы 16.

Защитное покрытие 18 представляет собой тонкий слой, имеющий толщину, например, строго меньше толщины основы 16.

Защитное покрытие 18 имеет толщину, составляющую, например, от 5 до 25 мкм, в частности толщину, составляющую от 10 до 20 мкм. Толщина защитного покрытия 18 взята перпендикулярно к поверхности, на которую нанесено защитное покрытие 18, в данном случае к внешней поверхности 16В основы 16.

Предпочтительно защитное покрытие 18 является наружным слоем оболочечного элемента 6. Защитное покрытие 18 находится в контакте с внешней средой.

Защитное покрытие 18 изготовлено из материала, содержащего хром.

В контексте настоящего документа термин "материал, содержащий хром" относится к материалу из чистого хрома или сплаву, содержащему хром.

Материал из чистого хрома представляет собой материал, содержащий, по меньшей мере, 99 мас.% хрома.

Сплав, содержащий хром, представляет собой сплав, содержащий по меньшей мере 85 мас.% хрома.

В одном из вариантов осуществления материал, содержащий хром, является сплавом, содержащим хром, выбранным из бинарного хром-алюминиевого сплава (CrAl), бинарного хром-азотного сплава (CrN) и бинарного хром-титанового сплава (CrTi).

Защитное покрытие 18 включает один слой, изготовленный из материала, содержащего хром, или множество наложенных друг на друга слоев, изготовленных из материала, содержащего хром, предпочтительно из одного и того же материала, содержащего хром.

Структура защитного покрытия 18 во множестве наложенных друг на друга слоев образуется, например, вследствие применения определенного процесса осаждения, используемого для нанесения защитного покрытия 18 на основу 16.

Как показано на фиг. 3, защитное покрытие 18 имеет столбчатую микроструктуру. Иными словами, микроструктура защитного покрытия 18 включает в себя столбчатые гранулы 20, т.е. гранулы, которые имеют в целом форму цилиндра, вытянутого в направлении удлинения, DE, перпендикулярном поверхности, на которую нанесено защитное покрытие 18, в данном случае внешней поверхности 16В основы 16.

Каждая столбчатая гранула 20 имеет высоту, взятую в направлении удлинения, DE, столбчатой гранулы 20.

Каждая столбчатая гранула 20 имеет диаметр. Диаметр столбчатой гранулы 20 определяют, например, по микрофотографии путем измерения ширины столбчатой гранулы 20, т.е. ее размера, расположенного перпендикулярно к направлению ее удлинения.

Разумеется, каждая столбчатая гранула 20 не является идеально цилиндрической и характеризуется диаметром, который может изменяться вдоль столбчатой гранулы 20.

Кроме того, не все столбчатые гранулы 20 имеют одинаковый диаметр.

Можно определять средний диаметр столбчатых гранул 20 защитного покрытия 18 на границе раздела между основой 16 и защитным покрытием 18 (т.е. вблизи внутренней поверхности 18А защитного покрытия 18), как сумму диаметров столбчатых гранул 20, видимых на микрофотографии защитного покрытия 18 на границе раздела между основой 16 и защитным покрытием 18, деленную на число учитываемых столбчатых гранул 20.

Можно также определять средний диаметр столбчатых гранул 20 защитного покрытия 18 вблизи внешней поверхности 18В, как сумму диаметров столбчатых гранул 20, видимых на микрофотографии защитного покрытия 18 вблизи внешней поверхности 18В, деленную на число учитываемых столбчатых гранул 20.

Предпочтительно на границе раздела между основой 16 и защитным покрытием 18 столбчатые гранулы 20 имеют средний диаметр, равный 1 мкм или меньше, в частности средний диаметр, равный 0,5 мкм

или меньше.

Очень мелкие столбчатые гранулы 20 на границе раздела между основой 16 и защитным покрытием 18 обеспечивают хорошую прочность сцепления защитного покрытия 18 с основой 16.

По мере удаления от границы раздела между основой 16 и защитным покрытием диаметр столбчатых гранул 20 проявляет тенденцию к увеличению.

Предпочтительно вблизи внешней поверхности 18В защитного покрытия 18 столбчатые гранулы 20 имеют средний диаметр, составляющий от 0,05 до 5 мкм, предпочтительно от 0,1 до 2 мкм.

Относительно мелкие столбчатые гранулы 20 на внешней поверхности 18В защитного покрытия 18 ограничивают ослабление прочности и риск отслаивания защитного покрытия 18.

При нанесении покрытия 18, в частности, в ходе физического осаждения из паровой фазы, на внешней поверхности 18В защитного покрытия 18 могут появляться микрокапли 22.

Предпочтительно плотность микрокапель 22 на внешней поверхности 18В покрытия 18 равна 100 капель на мм<sup>2</sup> или меньше, в частности равна 10 капель на мм<sup>2</sup> или меньше.

Плотность микрокапель 22 на внешней поверхности 18В защитного покрытия 18 определяют, например, путем наблюдения при помощи оптического или электронного микроскопа данной эталонной области внешней поверхности 18В предпочтительно на образце, на котором характерным образом представлена однородность внешней поверхности 18В.

Плотность микрокапель 22 на внешней поверхности 18В защитного покрытия 18 определяют, например, как число микрокапель 22, присутствующих в эталонной области внешней поверхности 18В защитного покрытия 18, деленное на площадь эталонной области.

Эталонная область представляет, например, часть внешней поверхности 18В защитного покрытия 18. Площадь эталонной области является достаточно большой, для того чтобы измерение было репрезентативным. Предпочтительно площадь эталонной области равна 10 мм<sup>2</sup> или больше.

Предпочтительно микрокапли 22, присутствующие на внешней поверхности 18В, имеют диаметр, равный 20 мкм или меньше. Иными словами, внешняя поверхность 18В не содержит микрокапель диаметром больше 20 мкм.

Каждая микрокапля 22, присутствующая на внешней поверхности 18В защитного покрытия 18, усиливает в рабочем режиме проникновение охлаждающей текучей среды (обычно воды) по границам между микрокаплями 22 и столбчатыми гранулами 22, что снижает стойкость оболочечного элемента к коррозии и окислению, в частности, при высоких температурах (как правило, от 280 до 350°C в нормальном рабочем режиме и от 800 до 1200°C в аварийном состоянии в реакторе с водой под давлением).

Кроме того, каждая микрокапля 22 формирует точку разрыва непрерывности в микроструктуре защитного покрытия 18, что ослабляет защитное покрытие 18 в результате образования точки ослабления прочности и вероятного инициирования возникновения трещин в защитном покрытии 18.

В дополнение к этому каждая микрокапля 22 оказывает локальное воздействие на формирование микроструктуры защитного покрытия 18, как правило, вызывая рост гранул большего диаметра под микрокаплями 22.

Таким образом, ограничение плотности микрокапель 22, присутствующих на внешней поверхности 18В защитного покрытия 18, делает возможным повышение стойкости оболочечного элемента 6.

Кроме того, крупные микрокапли могут являться источником формирования трещин. Отсутствие любой микрокапли диаметром больше 20 мкм ограничивает такой риск. Защитное покрытие 18 наносят таким образом, чтобы избежать образования какой-либо микрокапли диаметром больше 20 мкм.

Оболочечный элемент 6, описанный выше, представляет собой оболочечную трубку для получения ядерного топливного стержня 2, заключающего в себе ядерное топливо, размещенное внутри оболочечного элемента 6, который герметично закрыт заглушками на каждом из торцов.

В другом варианте осуществления оболочечный элемент 6 имеет форму пластины, например, для формирования пластинчатого ядерного топливного элемента 2, заключающего в себе слой ядерного топлива, помещенный (т.е. расположенный в промежутке) между двумя пластинчатыми оболочечными элементами 6.

Такой пластинчатый оболочечный элемент 6 получают способом, аналогичным тому, что изложен выше, в частности, применительно к материалу основы 16, материалу защитного покрытия 18, толщине основы 16, толщине защитного покрытия 18, микроструктуре защитного покрытия 18 и ограничению капель на внешней поверхности 18В защитного покрытия 18.

Способ изготовления оболочечного элемента 6 далее будет описан со ссылкой на фиг. 4.

Процесс изготовления включает стадию получения основы 16. В случае когда оболочечный элемент 6 представляет собой оболочечную трубку для ядерного топливного стержня, основа 16 является трубкой, которая имеет, например, внешний диаметр, составляющий от 8 до 15 мм, в частности от 9 до 13 мм, и/или длину, составляющую от 1 до 5 м, в частности от 2 до 5 м. Такую трубку получают, например, известным способом пилигримовой прокатки из трубчатой заготовки большего диаметра и меньшей длины, чем в упомянутой трубке.

Затем процесс изготовления включает стадию нанесения покрытия на внешнюю поверхность 18В основы 16, например, методом физического осаждения из паровой фазы путем распыления.

В ходе осуществления стадии нанесения основу 16 и мишень 24, которая изготовлена из материала, подходящего для формирования защитного покрытия 18, помещают в разреженную атмосферу, образуемую, например, нейтральным газом, таким как аргон, и между мишенью 24 и основой 16 генерируется разность электрических потенциалов, при этом мишень 24 образует катод, а основа 16 образует анод (к мишени 24 подводят более высокий электрический потенциал, чем электрический потенциал основы 16).

Под воздействием разности потенциалов между основой 16 и мишенью 24 в разреженной атмосфере между ними порождается электрическое поле, что приводит к образованию плазмы, заключающей в себе электрически заряженные частицы (электроны, ионы и т.д.), которые осаждаются на мишени 24 под воздействием электрического поля и отщепляют атомы от мишени 24 (т.е. мишень 24 подвергается распылению, следовательно, употребляется термин "катодное распыление"), при этом атомы, отщепленные от мишени 24, затем осаждаются на основе 16.

В случае защитного покрытия 18, изготовленного из чистого хрома, мишень 24 изготовлена, например, из чистого хрома. В случае защитного покрытия 18, изготовленного из хромового сплава, в частности бинарного хромового сплава, указанного выше, мишень 24 изготовлена, например, из хромового сплава, характеризующегося другими соотношениями, но позволяющего осаждать защитное покрытие с заданными соотношениями (например, мишень, изготовленная из хром-алюминиевого сплава с 15 мас.% алюминия, для получения защитного покрытия, сформированного из хром-алюминиевого сплава с 10 мас.% алюминия).

Как проиллюстрировано на фиг. 4, стадию нанесения осуществляют при помощи установки 26 физического осаждения из паровой фазы, включающей камеру 28, мишень 24, размещенную внутри камеры 28, и насос 30, вход которого сообщается по текучей среде с камерой 28 для образования в ней разреженной атмосферы, а также электрический контур 32 для создания разности потенциалов между мишенью 24 и основой 16, введенной в камеру 28.

В ходе стадии нанесения основу 16 вводят в камеру 28, создают разреженную атмосферу внутри камеры 28 при помощи насоса 30 и генерируют разность потенциалов между мишенью 24 и основой 16 при посредстве электрического контура 32, что позволяет выполнять физическое осаждение из паровой фазы.

Предпочтительно физическое осаждение из паровой фазы осуществляют путем магнетронного напыления.

В таком случае магнитное поле порождается предпочтительно, по меньшей мере, вблизи мишени 24.

Привнесение магнитного поля обеспечивает возможность лучшего контролирования траектории электрически заряженных частиц, достигающих мишени 24, что приводит к лучшему регулированию скорости осаждения защитного покрытия 18, в частности к более высокой скорости осаждения защитного покрытия 18.

Магнитное поле генерируется, например, при помощи одного или нескольких постоянных магнитов 34, как проиллюстрировано на фиг. 4, и/или одного или нескольких электромагнитов.

Кроме того, физическое осаждение из паровой фазы путем распыления, в частности магнетронного распыления, делает возможным осуществление нанесения, демонстрирующего удовлетворительную однородность, при одновременном ограничении возникновения микрокапель 22 на внешней поверхности 18В защитного покрытия 18.

Предпочтительно, когда основа 16 имеет трубчатую форму, в частности форму трубки с симметрией вращения вокруг центральной оси, как в случае основы 16 для оболочечной трубки ядерного топливного стержня, в ходе осуществления стадии нанесения основа 16 вращается вокруг своей центральной оси.

Таким путем можно осуществлять однородное нанесение по всему обхвату внешней поверхности 16В трубчатой основы 16.

Предпочтительно в ходе осуществления стадии нанесения защитное покрытие 18 осаждают на трубчатой основе с центральной осью при вращении основы 16 вокруг центральной оси и таким путем, что скорость осаждения защитного покрытия 18 на основу 16 составляет от  $1/\pi$  до  $30/\pi$  мкм/ч.

Можно получать оболочечный элемент 6 в форме пластины так, чтобы внешняя поверхность 16В основы 16 являлась по существу плоской. Такой оболочечный элемент 6 можно использовать для формирования ядерного топливного элемента с общей формой пластины, заключающей в себе ядерное топливо, помещенное (или расположенное в промежутке) между двумя оболочечными элементами 6 с формой пластины.

В случае оболочечного элемента 6 в форме пластины стадию нанесения осуществляют без какого-либо вращения основы 16.

Предпочтительно нанесение защитного покрытия 18 на пластинчатую основу выполняют таким путем, что скорость осаждения защитного покрытия 18 на основу 16 составляет от 1 до 30 мкм/ч.

Микроструктура защитного покрытия 18, которая будет получена, зависит от скорости осаждения защитного покрытия 18.

Предложенные выше скорости осаждения можно использовать для получения желаемой микроструктуры, т.е. столбчатой микроструктуры со столбчатыми гранулами малого диаметра на границе раздела между основой 16 и защитным покрытием 18 и не слишком большого диаметра на внешней поверх-

ности 18В защитного покрытия, как упомянуто выше.

Скорость осаждения защитного покрытия 18 методом физического осаждения из паровой фазы путем напыления, в частности, при помощи магнетронного распыления, зависит, в частности, от плотности тока, протекающего через мишень 24, и от напряжения смещения основы, т.е. разности между электрическим потенциалом основы 16 и электрическим потенциалом мишени 24 при осаждении.

Кроме того, физическое осаждение из паровой фазы можно осуществлять при плотности постоянного тока (т.е. за счет приложения постоянного электрического тока к мишени 24) или плотности пульсирующего тока (т.е. за счет приложения пульсирующего электрического тока, заключающего в себе импульсы).

Плотность тока мишени представляет собой величину силы тока, протекающего через мишень, деленную на площадь активной поверхности мишени, т.е. поверхности мишени, которая ориентирована в направлении основы 16 и которая принимает заряженные частицы плазмы, выбрасываемые на мишень 24.

В одном из вариантов осуществления защитное покрытие 18 наносят при подаче на мишень 24 постоянного тока с целью достижения на мишени 24 плотности тока от 0,0005 до 0,1 А/см<sup>2</sup>, предпочтительно составляющей от 0,0005 до 0,05 А/см<sup>2</sup>, или при подаче на мишень 24 пульсирующего тока с пиками тока для достижения на мишени 24 плотности тока, составляющей от 0,01 до 5 А/см<sup>2</sup> на пиках тока (т.е. пиковой плотности тока), предпочтительно от 0,01 до 0,5 А/см<sup>2</sup>.

Плотность энергии мишени представляет собой электрическую энергию, привнесенную на мишень, деленную на площадь активной поверхности мишени.

В одном из вариантов осуществления защитное покрытие 18 наносят при подаче на мишень 24 постоянного тока с целью достижения на мишени 24 плотности энергии, составляющей от 0,5 до 100 Вт/см<sup>2</sup>, предпочтительно плотности энергии, составляющей от 0,5 до 50 Вт/см<sup>2</sup>, или при подаче на мишень 24 пульсирующего тока с пиками тока для достижения на мишени 24 плотности энергии, составляющей от 10 до 50000 Вт/см<sup>2</sup> (т.е. пиковой плотности энергии), предпочтительно плотности энергии, составляющей от 10 до 5000 Вт/см<sup>2</sup>.

Предпочтительно электрическое напряжение смещения на основе 16 относительно мишени 24 в ходе физического осаждения из паровой фазы является отрицательным и составляет от -10 до -200 В, более предпочтительно от -50 до -150 В.

В предпочтительном варианте осуществления нанесение осуществляют при помощи пульсирующего тока с одним или несколькими из следующих параметров:

средняя плотность энергии (средняя по времени плотность электрической энергии, привнесенной на мишень 24) составляет от 1 до 5 Вт/см<sup>2</sup>;

пиковая плотность энергии (электрическая энергия, протекающая через мишень 24 в каждом импульсе тока, на единицу площади мишени 24) составляет от 30 до 100 Вт/см<sup>2</sup>;

частота импульсов тока составляет от 50 до 5000 Гц;

длительность импульсов тока составляет от 10 до 50 мкс;

физическое осаждение из паровой фазы осуществляют в атмосфере, состоящей из инертного газа, в частности атмосфере, состоящей из аргона (Ar);

давление внутри камеры, в которой осуществляют физическое осаждение из паровой фазы, составляет от 0,1 до 0,4 Па; и/или

расстояние между основой 16 и мишенью 24 составляет от 50 до 200 мм, более предпочтительно от 80 до 140 мм.

Соблюдение рамок одного или нескольких из указанных выше предпочтительных диапазонов позволяет достигать низкой плотности капель.

Предпочтительно физическое осаждение паров на основу 16 осуществляют без какого-либо подвода тепла, отличного от поступления тепла, выделяющегося в результате бомбардировки основы 16 частицами (атомами, ионами и т.д.), выбиваемыми из мишени 24 вследствие физического осаждения из паровой фазы.

В частности, основу 16 не нагревают при помощи нагревательной системы. Таким путем ограничивается риск превышения температуры фазового перехода материала основы 16.

Физическое осаждение из паровой фазы при помощи магнетронного распыления можно осуществлять в соответствии с одним из следующих методов или сочетанием по меньшей мере двух из следующих методов: магнетронное распыление с постоянным током (DC), магнетронное распыление с пульсирующим постоянным током (или пульсирующим DC), магнетронное распыление импульсами высокой мощности (HiPIMS или HPMS), биполярное магнетронное распыление (MSB), дуальное магнетронное распыление (MSB), дуальное магнетронное распыление (биполярное магнетронное распыление), дуальное магнетронное распыление (DMS), несбалансированное магнетронное (UBM) распыление.

Фиг. 6-8 представляют собой снятые под микроскопом фотографии поверхности защитных покрытий 18, нанесенных на основу 16 методом физического осаждения из паровой фазы при помощи магнетронного распыления с использованием пульсирующего тока, в атмосфере аргона, при различных наборах параметров, как показано ниже в таблице.

	Пример 1	Пример 2 (фиг. 6)	Пример 3 (фиг. 7)
Давление внутри камеры	0,2 Па	0,2 Па	0,5 Па
Расстояние между мишенью и основой (мм)	80 мм	140 мм	100 мм
Скорость осаждения покрытия	2 мкм/ч	3 мкм/ч	1,5 мкм/ч
Напряжение смещения (В)	-50 В	-100 В	- 100 В
Пиковая плотность энергии	30 Вт/см <sup>2</sup>	70 Вт/см <sup>2</sup>	350 Вт/см <sup>2</sup>
Длительность импульсов тока	50 мкс	20 мкс	35 мкс
Частота импульсов тока	650 Гц	2000 Гц	650 Гц

Пример 1 и пример 2 осуществляют при соблюдении вышеуказанных параметров метода физического осаждения из паровой фазы, тогда как пример 3 осуществляют при соблюдении не всех упомянутых параметров.

Как можно видеть на фиг. 6, которая представляет собой вид образца, полученного по примеру 2, защитное покрытие 18 имеет малое число капель G на своей внешней поверхности 18B.

В примере 2 защитное покрытие 18 на своей внешней поверхности 18B характеризуется плотностью микрокапель, равной 50 капель на мм<sup>2</sup>.

В примере 1 продемонстрирован результат, аналогичный результату примера 2, при этом защитное покрытие 18 на своей внешней поверхности 18B характеризуется плотностью микрокапель, равной 50 капель на мм<sup>2</sup>.

Защитное покрытие 18 примера 3, показанное на фиг. 7, также получали методом физического осаждения из паровой фазы при помощи магнетронного распыления, но за пределами рекомендованных диапазонов, в частности, для давления и пиковой плотности энергии.

Плотность микрокапель в данном случае составляет около 2500 микрокапель на мм<sup>2</sup>, что намного больше максимальной искомой плотности микрокапель, которая составляет 100 микрокапель на мм<sup>2</sup>.

Защитное покрытие 18 примера, показанного на фиг. 8, изготавливали методом физического осаждения из паровой фазы при помощи дугового распыления нагреваемой основой и с применением параметров, которые отличаются от параметров магнетронного распыления.

Как можно видеть на фиг. 8, в данном примере защитное покрытие 18 на своей внешней поверхности 18B характеризуется плотностью микрокапель больше 10000 на мм<sup>2</sup>.

Следует отметить, что масштабы фотографий фиг. 6-8 отличаются.

Нанесение защитного покрытия методом физического осаждения из паровой фазы при помощи магнетронного распыления является предпочтительным, но изобретение не ограничивается таким методом нанесения.

Как вариант, защитное покрытие можно наносить в соответствии с другой технологией, например, методом физического осаждения путем холодного распыления.

Настоящее изобретение делает возможным получение оболочечного элемента для ядерного топлива, который обладает хорошей стойкостью к окислению и наводороживанию в нормальном режиме работы ядерного реактора и в аварийном состоянии, например, при аварии с потерей охлаждающей текучей среды.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оболочечный элемент для ядерного топлива, содержащий основу (16), выполненную из чистого циркония, содержащего по меньшей мере 99 мас.% циркония, или сплава циркония, содержащего по меньшей мере 95 мас.% циркония; и защитное покрытие (18), покрывающее основу (16) на внешней стороне, при этом защитное покрытие (18) выполнено из чистого хрома, содержащего по меньшей мере 99 мас.% хрома, или сплава хрома, содержащего по меньшей мере 85 мас.% хрома, имеет столбчатую микроструктуру, образуемую столбчатыми гранулами (20), и на своей внешней поверхности (18B) характеризуется плотностью микрокапель, составляющей меньше 100 капель на мм<sup>2</sup>.

2. Оболочечный элемент по п.1, в котором вблизи и/или на границе раздела между оболочечным элементом и защитным элементом столбчатые гранулы имеют средний диаметр, составляющий 1 мкм или менее, предпочтительно 0,5 мкм или менее.

3. Оболочечный элемент по п.1 или 2, в котором вблизи и/или на внешней поверхности (18B) защитного элемента столбчатые гранулы (20) имеют средний диаметр от 0,05 до 5 мкм, предпочтительно от 0,1 до 2 мкм.

4. Оболочечный элемент по любому из пп.1-3, в котором микрокапли имеют диаметр, составляющий 20 мкм или менее.

5. Оболочечный элемент по любому из пп.1-4, в котором защитное покрытие (18) имеет толщину, составляющую от 5 до 25 мкм.

6. Оболочечный элемент по любому из пп.1-5, в котором защитное покрытие выполнено из материала, содержащего хром, например из чистого хрома или сплава, содержащего хром, например бинарного хромового сплава, в частности бинарного хром-алюминиевого сплава, бинарного хром-азотного сплава или бинарного хром-титанового сплава.

7. Оболочечный элемент по любому из пп.1-6, в котором оболочечный элемент представляет собой оболочечную трубку, в частности оболочечную трубку ядерного топливного стержня.

8. Ядерный топливный элемент, содержащий ядерное топливо, размещенное внутри оболочки, состоящей из по меньшей мере одного оболочечного элемента по любому из пп.1-7.

9. Ядерный топливный стержень, содержащий ядерное топливо, размещенное внутри оболочки, состоящей из трубчатого оболочечного элемента по любому из пп.1-7, закрытого на торцах заглушками.

10. Способ изготовления оболочечного элемента по любому из пп.1-7, включающий получение основы (16), а затем нанесение защитного покрытия (18) на основу (16) методом физического осаждения из паровой фазы путем распыления мишени (24) или методом физического осаждения путем холодного распыления.

11. Способ по п.10, в котором нанесение осуществляют методом физического осаждения из паровой фазы путем магнетронного распыления.

12. Способ по п.11, в котором основа (16) имеет форму пластины, а стадию нанесения осуществляют таким образом, что скорость осаждения защитного покрытия (18) на основу (16) составляет от 1 до 30 мкм/ч.

13. Способ по п.11 или 12, в котором основа (16) представляет собой трубку, которая имеет центральную ось, а стадию нанесения осуществляют при вращении основы (16) вокруг ее центральной оси и таким образом, что скорость осаждения защитного покрытия (18) на основу (16) составляет от  $1/\pi$  до  $30/\pi$  мкм/ч.

14. Способ по любому из пп.10-13, в котором нанесение осуществляют методом физического осаждения из паровой фазы при подаче на мишень пульсирующего тока с пиками тока.

15. Способ по п.14, в котором нанесение осуществляют при средней плотности энергии, составляющей от 1 до 5 Вт/см<sup>2</sup>.

16. Способ по п.14 или 15, в котором нанесение осуществляют при пиковой плотности энергии, составляющей от 30 до 100 Вт/см<sup>2</sup>.

17. Способ по любому из пп.14-16, в котором нанесение осуществляют при частоте импульсов тока, составляющей от 50 до 5000 Гц.

18. Способ по любому из пп.14-17, в котором нанесение осуществляют при длительности импульсов тока, составляющей от 10 до 50 мкс.

19. Способ по любому из пп.14-18, в котором нанесение осуществляют под давлением, составляющим от 0,1 до 0,4 Па.

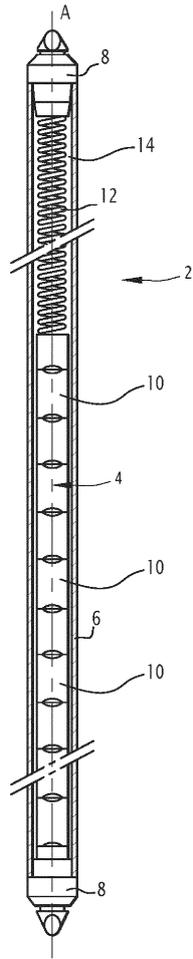
20. Способ по любому из пп.14-19, в котором нанесение осуществляют с расстояния между основой (16) и мишенью (24), составляющего от 50 до 200 мм, более предпочтительно от 80 до 140 мм.

21. Способ по любому из пп.10-20, в котором нанесение осуществляют методом физического осаждения из паровой фазы при подаче на мишень постоянного тока с целью достижения на мишени (24) плотности тока, составляющей от 0,0005 до 0,1 А/см<sup>2</sup>, предпочтительно от 0,0005 до 0,05 А/см<sup>2</sup>, или при подаче на мишень (24) пульсирующего тока с пиками тока для достижения плотности тока, составляющей от 0,01 до 5 А/см<sup>2</sup> на пиках тока, предпочтительно от 0,01 до 0,5 А/см<sup>2</sup>.

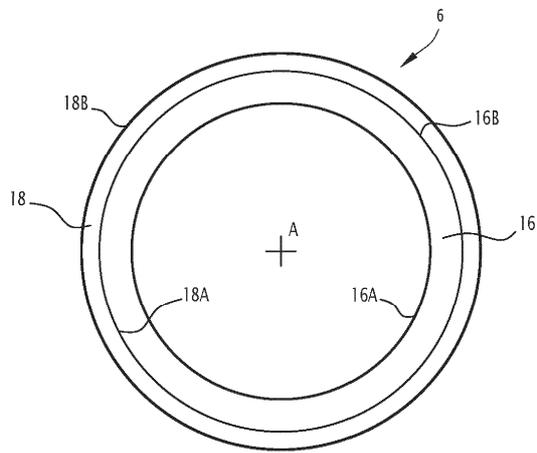
22. Способ по любому из пп.10-21, в котором нанесение защитного покрытия (18) осуществляют при подаче на мишень (24) постоянного тока с целью достижения на мишени плотности энергии, составляющей от 0,5 до 100 Вт/см<sup>2</sup>, предпочтительно плотности энергии, составляющей от 0,5 до 50 Вт/см<sup>2</sup>, или при подаче на мишень пульсирующего тока с пиками тока для достижения плотности энергии, составляющей от 10 до 50000 Вт/см<sup>2</sup> (т.е. пиковой плотности энергии), предпочтительно плотности энергии, составляющей от 10 до 5000 Вт/см<sup>2</sup>.

23. Способ по любому из пп.10-22, в котором нанесение осуществляют методом физического осаждения из паровой фазы при электрическом напряжении смещения на основе (16) относительно мишени (24), которое является отрицательным и составляет от -10 до -200 В, в ходе физического осаждения из паровой фазы.

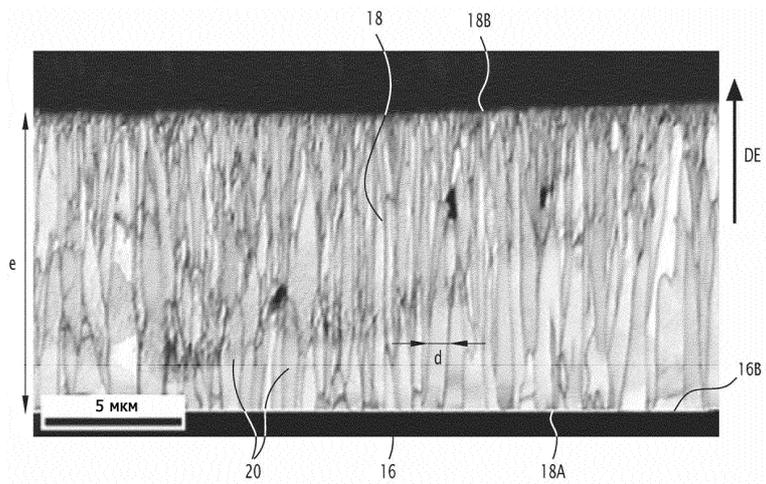
24. Способ по любому из пп.10-23, в котором нанесение осуществляют в атмосфере, состоящей из инертного газа.



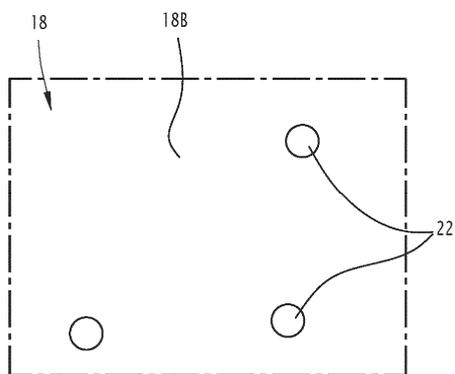
Фиг. 1



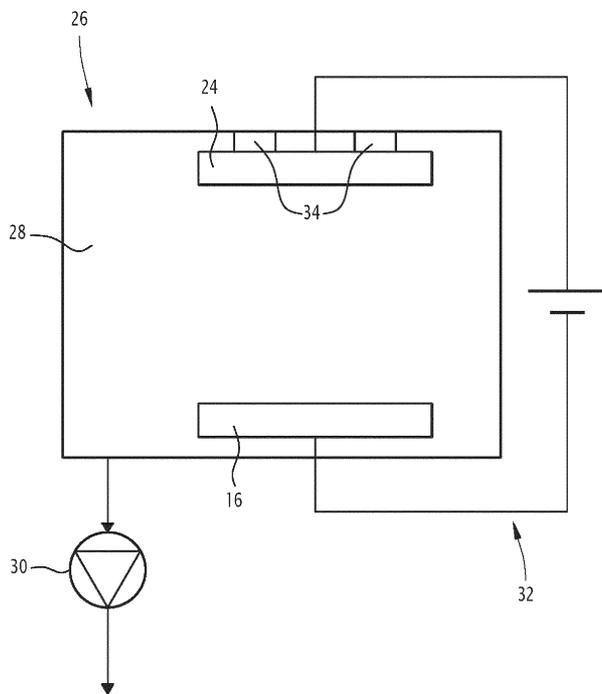
Фиг. 2



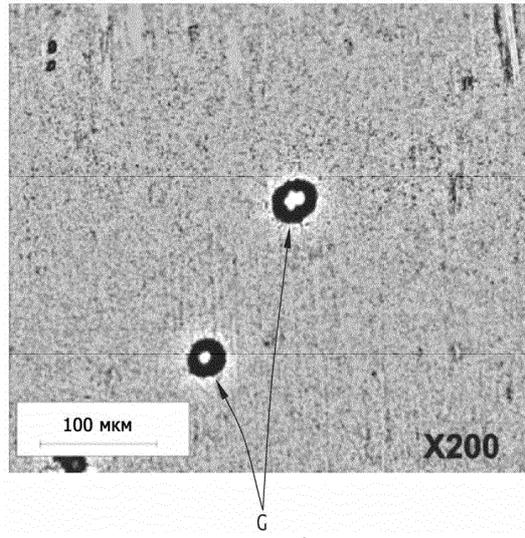
Фиг. 3



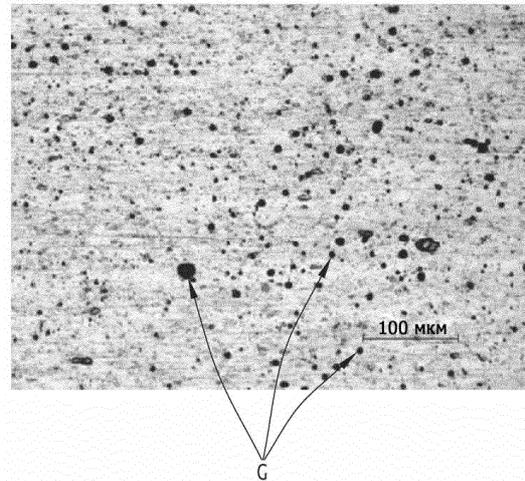
Фиг. 4



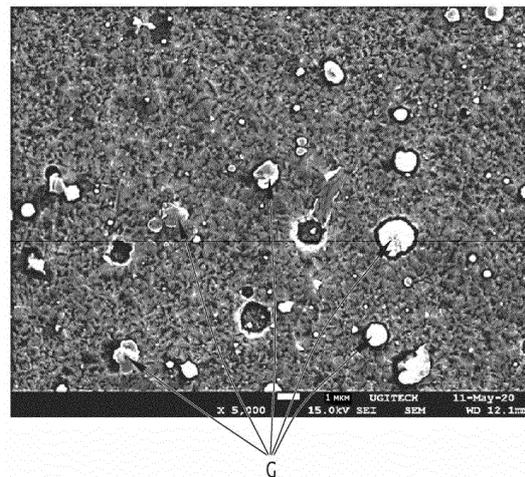
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8