

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202491381 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2024.07.17

(22) Дата подачи заявки  
2022.12.26

(51) Int. Cl. G21C 3/07 (2006.01)  
G21C 21/02 (2006.01)  
C23C 14/00 (2006.01)  
B32B 9/00 (2006.01)

(54) ОБОЛОЧКА ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТАКОЙ  
ОБОЛОЧКИ

(31) FR2114546

(32) 2021.12.27

(33) FR

(86) PCT/EP2022/087846

(87) WO 2023/126387 2023.07.06

(71) Заявитель:  
ФРАМАТОМ (FR)

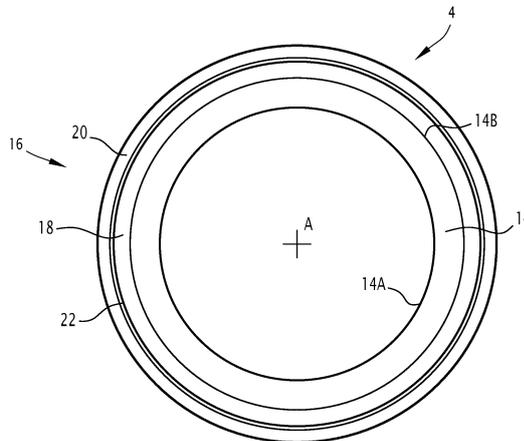
(72) Изобретатель:

Бишоф Жереми, Барбери Пьер,  
Бьюкенен Карл (FR)

(74) Представитель:

Фелицына С.Б. (RU)

(57) Изобретение относится к оболочке тепловыделяющего элемента, изготовленной с основой (14) из чистого циркония или сплава на основе циркония и многослойным защитным покрытием (16), покрывающим поверхность (14B) основы (14), защитное покрытие (16) содержит основной слой (18) из чистого хрома и один или несколько дополнительных слоёв (20), причём каждый дополнительный слой (20) из чистого хрома или материала из хрома и дополнительно кислорода и/или азота, с возможным присутствием неизбежных примесей.



202491381

A1

A1

202491381

## **ОБОЛОЧКА ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА И СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТАКОЙ ОБОЛОЧКИ**

Настоящее изобретение относится к области оболочки ядерного топлива (далее также называемой «оболочкой»), предназначенной для вмещения ядерного топлива, более конкретно, к оболочке тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ) и способу её изготовления.

Ядерное топливо, включающее делящийся материал, обычно размещается в герметичной оболочке, которая предотвращает рассеивание ядерного топлива.

Ядерные топливные сборки, используемые в легководных реакторах или в тяжёловодных реакторах, обычно содержат пучок ТВЭЛ, причём каждый ТВЭЛ содержит трубчатую оболочку, вмещающую ядерное топливо, причём оболочка закрыта соответствующей заглушкой на каждом из двух её концов.

Оболочку ядерных тепловыделяющих сборок выполняют, например, из циркония или циркониевого сплава. Такие циркониевые сплавы обладают высокими эксплуатационными характеристиками при нормальных условиях использования в ядерных реакторах.

Однако они могут достигать своих пределов, в частности, с точки зрения температуры во время тяжёлых аварийных условий, таких как, например, во время аварии с потерей теплоносителя (или LOCA).

Во время такого события температура в активной зоне ядерного реактора может достигать более 800°C, а охлаждающая жидкость по существу находится в виде водяного пара.

Вышеупомянутое может вызвать быстрое разрушение оболочки тепловыделяющих элементов, в частности, наряду с выделением водорода и быстрым окислением оболочки, приводящим к её ослаблению или даже к её разрыву и, таким образом, к выбросу ядерного топлива из оболочки.

Возможно создание оболочки, содержащей основу из циркониевого сплава, покрытую защитным покрытием из хрома.

Такое защитное покрытие из хрома обычно повышает устойчивость оболочки в нормальных и аварийных условиях. Однако износостойкость такого хромового защитного покрытия относительно невысока.

Одна из целей изобретения состоит в том, чтобы предложить оболочку, у которой улучшенные характеристики в нормальных условиях и в аварийных условиях, демонстрируя при этом улучшенную износостойкость.

С этой целью изобретение предлагает оболочку ТВЭЛ, изготовленную с основой из

чистого циркония или циркониевого сплава и многослойным защитным покрытием, покрывающим поверхность основы, при этом защитное покрытие содержит основной слой из чистого хрома и один или несколько дополнительных слоев, причём каждый дополнительный слой выполнен из чистого хрома или материала, состоящего из хрома и, кроме того, кислорода и/или азота, с возможным присутствием неизбежных примесей.

Добавление дополнительного слоя из чистого хрома или состоящего из хрома и, кроме того, кислорода и/или азота, в частности, материала из оксида хрома, нитрида хрома, оксинитрида хрома или комбинации этих соединений или из хрома, легированного кислородом и/или азотом, дополнительно улучшает характеристики оболочки, покрытой основным слоем из чистого хрома, в частности, с точки зрения износостойкости, устойчивости к царапинам и/или проникновения продуктов деления и других продуктов коррозии, устойчивости к гидрированию и поглощению водорода основой в зависимости от того, расположен ли дополнительный слой над основным слоем или под основным слоем.

Согласно конкретным вариантам осуществления изобретения оболочка содержит один или несколько следующих необязательных признаков, взятых по отдельности или совокупно, в технически возможных комбинациях:

- по меньшей мере один дополнительный слой из чистого хрома, оксида хрома, нитрида хрома или оксинитрида хрома или комбинации таких материалов;

- по меньшей мере один дополнительный слой из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота, или в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота;

- оболочка включает переходный слой, расположенный между основным слоем и дополнительным слоем, содержащим кислород и/или азот, при этом переходный слой из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота, или из металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или азота;

- переходный слой имеет концентрацию атомов кислорода, постепенно увеличивающуюся от основного слоя к дополнительному слою, и/или имеет концентрацию атомов азота, постепенно увеличивающуюся от основного слоя к дополнительному слою;

- концентрация атомов кислорода переходного слоя на его границе раздела с соседним дополнительным слоем по существу равна концентрации атомов кислорода соседнего дополнительного слоя и/или концентрация атомов азота переходного слоя на его границе с соседним дополнительным слоем по существу равна концентрации атомов азота соседнего дополнительного слоя;

- толщина основного слоя составляет 3 - 30 мкм;
- толщина каждого дополнительного слоя составляет от 10 нм до 5 мкм;
- по меньшей мере один дополнительный слой расположен над основным слоем;
- по меньшей мере один дополнительный слой расположен под основным слоем.

Изобретение также относится к способу изготовления оболочки ТВЭЛ, причём способ изготовления включает обеспечение наличия основы из чистого циркония или сплава циркония и нанесение многослойного защитного покрытия на поверхность основы, причём нанесение защитного покрытия включает нанесение основного слоя из чистого хрома методом физического осаждения из паровой фазы и нанесение одного или нескольких дополнительных слоёв, причём каждый дополнительный слой из чистого хрома или материала, состоящего из хрома и, кроме того, кислорода и/или азота, с возможным присутствием неизбежных примесей.

Согласно примерам осуществления, способ изготовления включает один или несколько следующих необязательных признаков, взятых по отдельности или совокупно во всех технически возможных комбинациях:

- по меньшей мере один дополнительный слой из чистого хрома, оксида хрома, нитрида хрома или оксинитрида хрома или комбинации таких материалов;
- по меньшей мере один дополнительный слой из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота, или из металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота;
- дополнительный слой наносят методом физического осаждения из паровой фазы;
- дополнительный слой наносят методом физического осаждения из паровой фазы в атмосфере, образованной бинарной или тройной газовой смесью, содержащей инертный газ и, кроме того, кислород и/или азот;
- способ изготовления включает формирование переходного слоя между основным слоем и дополнительным слоем, причём переходный слой из хрома, легированного атомами кислорода;
- концентрация атомов кислорода в переходном слое постепенно возрастает от основного слоя к соседнему дополнительному слою;
- толщина основного слоя составляет от 3 нм до 30 мкм;
- толщина каждого дополнительного слоя составляет от 10 нм до 5 мкм;
- после основного слоя наносят по меньшей мере один дополнительный слой;
- перед основным слоем наносят по меньшей мере один дополнительный слой.

Изобретение также относится к оболочке ТВЭЛ, получаемой способом, описанным выше.

Изобретение и преимущества изобретения станут лучше понятны после прочтения последующего описания, приведённого только в качестве неограничивающего примера и сделанного со ссылкой на прилагаемые чертежи, на которых:

- Фиг. 1 представляет схематический вид в продольном разрезе тепловыделяющего элемента, иллюстрирующий оболочку тепловыделяющего элемента;

- Фиг. 2 - 6 представляют схематические аксиальные виды в продольном сечении оболочек ТВЭЛ;

- Фиг. 7 представляет разрез защитного покрытия;

- Фиг. 8 представляет схематический вид установки для нанесения покрытия на основу методом физического осаждения из паровой фазы.

Фиг. 1 иллюстрирует ТВЭЛ 2, предназначенный для использования в легководном реакторе, в частности в водо-водяном реакторе (PWR) или реакторе с кипящей водой (ВВР-К), реакторе ВВЭР, реакторе РБМК или тяжеловодном реакторе, например, реакторе CANDU.

ТВЭЛ 2 имеет форму стержня, вытянутого вдоль продольной оси А.

ТВЭЛ 2 содержит оболочку 4, содержащую ядерное топливо. Оболочка 4 имеет трубчатую форму и проходит вдоль продольной оси А. Оболочка 4 герметизирована на каждом из своих концов соответствующей заглушкой 6.

Ядерное топливо представляет собой, например, стопку таблеток 8, уложенных в осевом направлении внутри оболочки 4, причём каждая таблетка 8 содержит делящийся материал. Стопку таблеток 8 еще называют «делящейся колонной».

ТВЭЛ 2 содержит пружину 10, расположенную внутри оболочки 4, между стопкой таблеток 8 и одной из заглушек 6, для прижатия стопки таблеток 8 к другой заглушке 6. Между стопкой таблеток 8 и заглушкой 6, на которую опирается пружина 10, имеется пустое пространство или камера 12.

На фиг. 2 представлен аксиальный вид оболочки 4 тепловыделяющего элемента 2, предназначенной для ядерного топлива.

Оболочка 4 содержит основу 14, снабжённую защитным покрытием 16.

Оболочка 4 имеет трубчатую форму и проходит вдоль продольной оси А.

Соответственно, основа 14 является трубчатой и проходит вдоль продольной оси А. Основа 14 представляет собой трубку.

Основа 14 имеет, например, внешний диаметр, составляющий 8 - 15 мм, более конкретно 9 - 13 мм, и/или длину 1 - 5 м, более конкретно 2 - 5 м.

Основа 14, например, изготовлена из чистого циркония или циркониевого сплава.

Выражение «чистый цирконий» относится к материалу, содержащему по меньшей

мере 99% масс. циркония, а выражение «сплав циркония» относится к сплаву, содержащему, по меньшей мере, 95 % масс. циркония. Циркониевый сплав выбирают, например, из одного из известных сплавов, таких как M5, ZIRLO, E110, HANA, N36, Циркалой-2 и Циркалой-4.

Основа 14 имеет внутреннюю поверхность 14А, ориентированную внутрь оболочки 4 и ограничивающую пространство для размещения ядерного топлива.

Основа 14 имеет внешнюю поверхность 14В, ориентированную наружу оболочки 4. Внешняя поверхность 14В находится напротив внутренней поверхности 14А.

Внутренняя поверхность 14А здесь представляет собой поверхность, ориентированную внутрь трубчатой основы 14, а внешняя поверхность 14В представляет собой поверхность, ориентированную наружу трубчатой основы 14.

Защитное покрытие 16 покрывает внешнюю поверхность 14В основы 14. Функция защитного покрытия 16 заключается в защите внешней поверхности 14В основы 14 от внешней среды. В отсутствие защитного покрытия 16 внешняя поверхность 14В оболочки 14 будет подвергаться воздействию внешней среды.

Защитное покрытие 16 является многослойным. Защитное покрытие 16 содержит несколько наложенных друг на друга слоёв.

Защитное покрытие 16 содержит основной слой 18 и один или несколько дополнительных слоёв 20.

Основной слой 18 выполнен из чистого хрома.

«Выполнен из чистого хрома» означает изготовленный из материала, содержащего по меньшей мере 99% масс. хрома. Остальной материал состоит из неизбежных примесей.

Каждый дополнительный слой 20 расположен над основным слоем 18 или под основным слоем 18. Каждый дополнительный слой 20, расположенный над основным слоем 18, находится со стороны основного слоя 18, противоположной основе 14. Каждый дополнительный слой 20, расположенный под основным слоем 18, находится между основным слоем 18 и основой 14.

Защитное покрытие 16 содержит, например, один или несколько дополнительных слоёв 20, расположенных над основным слоем 18. Основной слой 18 расположен между основой 14 и каждым дополнительным слоем 20, находящимся под основным слоем 18.

Защитное покрытие 16 включает, например, один или несколько дополнительных слоёв 20, расположенных под основным слоем 18. Основной слой 18 расположен между подложкой 14 и каждым дополнительным слоем 20, расположенным под основным слоем 18.

Предпочтительно поверхностный слой защитного покрытия 16 представляет собой

дополнительный слой 20. Поверхностный слой защитного покрытия 16 представляет собой самый внешний слой защитного покрытия 16. Такой поверхностный слой находится в контакте с внешней средой.

Каждый дополнительный слой 20 выполнен из чистого хрома или материала, состоящего из хрома и, кроме того, кислорода и/или азота, с возможным присутствием неизбежных примесей.

Предпочтительно материал каждого дополнительного слоя 20, состоящего из хрома и, кроме того, кислорода и/или азота, с возможным присутствием неизбежных примесей, содержит не более 1% масс. примесей, предпочтительно не более 0,5% масс. примесей.

Присутствие примесей может быть обусловлено, например, наличием примесей в основном материале, используемом для получения материала дополнительного слоя 20.

Например, каждый дополнительный слой 20 выполнен из чистого хрома, оксида хрома, более конкретно из  $Cr_2O_3$  или аморфного оксида хрома, нитрида хрома, оксинитрида хрома или комбинации таких материалов, или выполнен из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота или изготовлен из металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота.

Материал металлического хрома, легированный атомами кислорода и/или атомами азота или в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота, относится к материалу, изготовленному из хрома, атомы которого расположены в соответствии с кристаллической структурой хрома, атомы кислорода и/или атомы азота внедряются в кристаллическую структуру хрома и, более конкретно, замещают атомы хрома в кристаллической структуре.

Легирование атомами кислорода и/или атомами азота может происходить, например, во время физического осаждения из паровой фазы дополнительного слоя 20.

Внедрение атомов кислорода и/или атомов азота обычно проводят после осаждения хрома, выполняемого, например, методом физического осаждения из паровой фазы.

Толщина основы 14 и слоёв защитного покрытия 16 измеряется перпендикулярно поверхности основы 14, на которую нанесено защитное покрытие 16, в данном случае внешней поверхности 14В.

Основа 14 имеет, например, толщину, составляющую 0,4 - 1 мм.

Основной слой 18 имеет, например, толщину строго менее толщины основы 14.

Основной слой 18 имеет, например, толщину, составляющую 3 - 30 мкм, более конкретно, толщину, составляющую 5 - 20 мкм.

Предпочтительно толщина каждого дополнительного слоя 20 строго меньше толщины основного слоя 18.

Толщина каждого дополнительного слоя 20 составляет, например, от 10 нм до 5 мкм.

На фиг. 2 - 6 толщина основы 14 и толщины различных слоёв защитного покрытия 16 показаны не в масштабе, чтобы чертежи были понятными.

Необязательно защитное покрытие 16 содержит один или несколько переходных слоёв 22, причём каждый переходный слой 22 расположен между основным слоем 18 и дополнительным слоем 20, расположенным над основным слоем 18 или под основным слоем 18. Каждый переходный слой 22 контактирует с одной стороны с основным слоем 18, а с другой стороны с дополнительным слоем 20, расположенным над основным слоем 18 или под основным слоем 18.

Каждый переходный слой 22 изготовлен из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или азота, и/или металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или азота.

Материал каждого переходного слоя 22 состоит из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота, или металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота, с возможным присутствием неизбежных примесей.

Материал переходного слоя 22 отличается от оксида хрома, нитрида хрома или оксинитрида хрома тем, что материалом переходного слоя 22 является металлический хром, имеющий кристаллическую структуру хрома и включающий атомы кислорода и/или атомы азота. Атомы кислорода и/или атомы азота переходного слоя 22 распределены в кристаллической структуре металлического хрома переходного слоя 22.

Концентрация атомов кислорода переходного слоя 22 представляет собой количество атомов кислорода, делённое на общее количество атомов в единице объёма. Концентрация атомов кислорода, например, выражается в процентах атомов кислорода в материале.

Аналогично, концентрация атомов азота в переходном слое 22 представляет собой количество атомов азота, делённое на общее количество атомов в единице объёма. Концентрация атомов азота, например, выражается в процентах атомов азота в материале.

Преимущественно концентрация атомов кислорода переходного слоя 22 на границе его раздела с соседним дополнительным слоем 20 по существу равна концентрации атомов кислорода дополнительного слоя 20.

Если дополнительный слой 20, прилегающий к переходному слою 22, выполнен из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , концентрация атомов кислорода в переходном слое 22 на границе раздела с дополнительным слоем 20 составляет, например, 60%.

По меньшей мере один переходный слой 22 и, более конкретно, каждый переходный слой 22 предпочтительно имеет концентрацию атомов кислорода, которая увеличивается, предпочтительно постепенно, в зависимости от толщины переходного слоя 22, от основного слоя 18 к соседнему дополнительному слою 20.

В предпочтительном варианте осуществления дополнительный слой 20, прилегающий к переходному слою 22, выполнен из оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , и концентрация атомов кислорода переходного слоя 22 увеличивается, предпочтительно постепенно, от основного слоя 18 к соседнему дополнительному слою 20 по величине от 0% до 60%.

Кроме того, или как вариант, концентрация атомов азота каждого переходного слоя 22 на границе раздела его с соседним дополнительным слоем 20 по существу равна концентрации атомов азота дополнительного слоя 20.

Если дополнительный слой 20, прилегающий к переходному слою 22, выполнен из нитрида хрома ( $\text{CrN}$ ), концентрация атомов кислорода переходного слоя 22 на границе раздела его с дополнительным слоем 20 составляет, например, 50%.

По меньшей мере один переходный слой 22 и, более конкретно, каждый переходный слой 22 предпочтительно имеет концентрацию атомов кислорода, которая увеличивается, предпочтительно постепенно, в зависимости от толщины переходного слоя 22, от основного слоя 18 к соседнему дополнительному слою 20.

В предпочтительном варианте осуществления дополнительный слой 20, прилегающий к переходному слою 22, выполнен из оксида хрома  $\text{CrO}$ , и концентрация атомов кислорода переходного слоя 22 увеличивается, предпочтительно постепенно, от основного слоя 18 к соседнему дополнительному слою 20 от 0% до значения 50%.

В конкретном примере осуществления по меньшей мере один переходный слой 22 и, более конкретно, каждый переходный слой 22 предпочтительно имеет концентрацию атомов кислорода и концентрацию атомов азота, которая увеличивается, предпочтительно постепенно, в зависимости от толщины переходного слоя 22, от основного слоя 18 к соседнему дополнительному слою 20.

Толщина каждого переходного слоя 22 составляет, например, от 10 нм до 1 мкм.

Как показано на фиг. 2, в примере осуществления защитное покрытие 16 содержит основной слой 18 и дополнительный слой 20, расположенный поверх основного слоя 18, причём переходный слой 22 расположен между основным слоем 18 и дополнительным слоем 20.

Основной слой 18, например, непосредственно примыкает к основе 14. Основной слой 18 контактирует с основой 14. Основной слой 18 наносят непосредственно на основу 14.

Дополнительный слой 20 выполнен, например, чистого хрома, оксида хрома и/или оксинитрида хрома, или металлического хрома, легированного кислородом и/или азотом, или хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота. В конкретном варианте осуществления дополнительный слой 20 выполнен из оксида хрома, предпочтительно  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , или аморфного оксида хрома.

Дополнительный слой 20 предпочтительно представляет собой поверхностный слой защитного покрытия 16 (т.е. слой, контактирующий с внешней средой).

Защитное покрытие 16 здесь состоит из основного слоя 18, дополнительного слоя 20, расположенного поверх основного слоя 18, и переходного слоя 22, расположенного между основным слоем 18 и дополнительным слоем 20.

Могут быть предусмотрены и другие варианты осуществления, как показано на фиг. 3 - 6, где числовые позиции для аналогичных элементов повторяются.

Оболочка 4, показанная на фиг. 3, отличается от оболочки, показанной на фиг. 2, тем, что дополнительный слой 20 наносится непосредственно поверх основного слоя 18. Дополнительный слой 20 контактирует с основным слоем 18. Оболочка 4 не имеет переходного слоя 22 между основным слоем 18 и дополнительным слоем 20, расположенным над основным слоем 18.

Защитное покрытие 16 состоит, например, из основного слоя 18 и дополнительного слоя 20, расположенного поверх основного слоя 18.

Оболочка 4, показанная на фиг. 4, отличается от оболочки, показанной на фиг. 2, тем, что дополнительный слой 20 расположен под основным слоем 18, а переходный слой 22 расположен между дополнительным слоем 20 и основным слоем 18.

Дополнительный слой 20, например, нанесён непосредственно на основу 14, в данном случае на внешнюю поверхность 14В основы 14.

Защитное покрытие 16 состоит, например, из дополнительного слоя 20, основной слой 18 расположен над дополнительным слоем 20, и переходный слой 22 расположен между дополнительным слоем 20 и основным слоем 18.

Оболочка 4, показанная на фиг. 5, отличается от оболочки, показанной на фиг. 4, тем, что основной слой 18 наносится непосредственно поверх дополнительного слоя 20. Дополнительный слой 20 контактирует с основным слоем 18. Оболочка 4 не имеет переходного слоя 22 между дополнительным слоем 20 и основным слоем 18, расположенным над дополнительным слоем 20.

Защитное покрытие 16 состоит, например, из дополнительного слоя 20, нанесённого на внешнюю поверхность 14В основы 14, и основного слоя 18, расположенного поверх дополнительного слоя 20.

Оболочка 4, показанная на фиг. 6, отличается от оболочки, показанной на фиг. 2, тем, что защитное покрытие 16 включает дополнительный слой 20, расположенный под основным слоем 18, и дополнительный слой 20, расположенный над основным слоем 18. Необязательно, переходный слой 22 добавлен между основным слоем 18 и дополнительным слоем 20, расположенным под основным слоем 18. Также необязательно переходный слой 22 добавлен между основным слоем 18 и дополнительным слоем 20, расположенным над основным слоем 18.

Защитное покрытие 16 состоит, например, из основного слоя 18, дополнительного слоя 20, расположенного под основным слоем 18, дополнительного слоя 20, расположенного поверх основного слоя 18, переходный слой 22 расположен между основным слоем 18 и дополнительным слоем 20, расположенным под основным слоем 18, и переходный слой 22 расположен между основным слоем 18 и дополнительным слоем 20, расположенным над основным слоем 18.

Как показано на фиг. 7, в примере осуществления защитное покрытие 16 содержит, по меньшей мере одну группу из нескольких соседних дополнительных слоёв 20. Каждый дополнительный слой 20 группы находится в контакте со следующим слоем в пакете слоёв защитного покрытия 16. На фиг. 7 показаны три смежных дополнительных слоя 20.

Предпочтительно каждый дополнительный слой 20, прилегающий к другому дополнительному слою 20, изготовлен из материала, отличного от материала другого дополнительного слоя 20. В одном варианте осуществления дополнительный слой 20, изготовленный из чистого хрома, примыкает к другому дополнительному слою 20, изготовленному из материала, состоящего из хрома и, кроме того, кислорода и/или азота с возможным присутствием неизбежных примесей, в частности, из материала, изготовленного из оксида хрома, нитрида хрома, оксинитрида хрома, металлического хрома, легированного атомами кислорода, и /или атомами азота или металлический хром, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота.

Преимущественно группа из нескольких соседних дополнительных слоёв 20 включает по меньшей мере один дополнительный слой 20, изготовленный из чистого хрома, который расположен между двумя другими дополнительными слоями 20, причём каждый из двух других дополнительных слоёв 20 выполнен из материала, состоящего из хрома и кроме того, кислорода и/или азота с возможным присутствием неизбежных примесей, в частности, материала, изготовленного из оксида хрома, нитрида хрома, оксинитрида хрома или металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота или металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота.

В таком случае два других дополнительных слоя 20, расположенные по обе стороны от каждого дополнительного слоя 20 из чистого хрома, изготовлены из одного и того же материала или из разных материалов.

В одном варианте осуществления каждый из двух других дополнительных слоёв 20 изготовлен из материала, состоящего из хрома и оксида, например, оксида хрома или материала, состоящего из хрома и азота, например, нитрида хрома.

В конкретном варианте осуществления дополнительный слой 20 из чистого хрома расположен между двумя другими дополнительными слоями 20 из нитрида хрома.

В одном варианте осуществления группа из нескольких соседних дополнительных слоёв 20 содержит по меньшей мере один дополнительный слой 20 из чистого хрома, расположенный попеременно с другими дополнительными слоями 20, причём каждый из других дополнительных слоёв 20 выполнен из материала, состоящего из хрома и, кроме того, из кислорода и/или азота с возможным присутствием неизбежных примесей, в частности из материала, изготовленного из оксида хрома, нитрида хрома, оксинитрида хрома или металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота, или металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота.

Другие дополнительные слои 20, расположенные с чередованием с дополнительным слоем или слоями 20 из чистого хрома, изготовлены из одного и того же материала или по меньшей мере из двух разных материалов.

В конкретном варианте осуществления группа соседних дополнительных слоёв 20 включает один или несколько дополнительных слоёв из чистого хрома, чередующихся с другими дополнительными слоями 20 из нитрида хрома.

Защитное покрытие 16 может включать такую группу соседних дополнительных слоёв 20, расположенных над основным слоем 18, и/или такую группу соседних дополнительных слоёв 20, расположенных под основным слоем 18.

Далее будет описан способ изготовления оболочки 4 со ссылкой на фиг. 8.

Процесс изготовления содержит стадию получения основы 14. Когда основа 14 представляет собой трубку, её получают, например, известным способом пилигримовой прокатки из трубчатой заготовки диаметром, превышающим диаметр основы 14, причём заготовка деформируется таким образом, что её диаметр постепенно уменьшается, а её длина постепенно увеличивается, прежде чем её отрезать, если необходимо, до требуемой длины, чтобы получить основу 14.

Затем способ изготовления включает стадию осаждения основного слоя 18 на внешнюю поверхность 14В основы 14 посредством физического осаждения из паровой фазы.

Как показано на фиг. 8, физическое осаждение из паровой фазы основного слоя 18, например, осуществляют при регулируемой атмосфере в камере 24 установки 26 физического осаждения из паровой фазы, более конкретно, в разреженной атмосфере и состоящей, например, из инертного газа, например, аргона.

Инертный газ выбран так, чтобы предотвратить явления окисления на стадии нанесения слоя защитного покрытия 16 на основу 14.

Физическое осаждение из паровой фазы проводят, например, распылением или испарением.

В одном примере осуществления основной слой 18 наносят методом физического осаждения из паровой фазы посредством распыления.

Для этого основу 14 и мишень 28 из хрома помещают в камеру 24, в которой создаётся разреженная атмосфера, состоящая, например, из инертного газа, например аргона, и в разреженной атмосфере создается электрическое поле, приводящее к образованию плазмы, содержащей электрически заряженные частицы (электроны, ионы и т.п.), которые осаждаются на мишени 28 под действием электрического поля и отрывают атомы от мишени 28 (т.е. мишень 28 распыляется, отсюда и термин распыление), атомы, отделившиеся от мишени 28, впоследствии осаждаются на основу 14.

Установка 26 физического осаждения из паровой фазы включает камеру 24, мишень 28, расположенную внутри камеры 24, насос 30, входное отверстие которого соединено с камерой 24 для создания разреженной атмосферы в камере 24, электрический генератор 32, соединённый с мишенью 28, необязательно, электрический генератор 34, соединённый с основой 14, и устройство 36 подачи газа, соединённое с камерой 24, например, для подачи инертного газа (например, аргона), кислорода и/или азота.

Предпочтительно физическое осаждение из паровой фазы осуществляют магнетронным распылением. В таком случае генерируется магнитное поле предпочтительно, по меньшей мере, вблизи мишени 28.

Наличие магнитного поля позволяет лучше управлять траекторией электрически заряженных частиц, достигающих мишени 28, что приводит к лучшей регулируемой скорости осаждения основного слоя 18, в частности, к более высокой скорости осаждения.

Магнитное поле создается, например, с помощью одного или нескольких постоянных магнитов 38, как показано на фиг. 3, и/или одного или нескольких электромагнитов.

Способ изготовления включает осаждение по меньшей мере одного дополнительного слоя 20, также посредством физического осаждения из паровой фазы.

Осаждение каждого дополнительного слоя 20 выполняют, например, в той же

установке 26 для физического осаждения из паровой фазы, что и при физическом осаждении из паровой фазы основного слоя 18.

Осаждение каждого дополнительного слоя 20 выполняют, например, с использованием той же технологии физического осаждения из паровой фазы, которая использовалась для выполнения физического осаждения из паровой фазы основного слоя 18.

Осаждение каждого дополнительного слоя 20 выполняют, например, физическим осаждением из паровой фазы путём распыления, более конкретно, магнетронного распыления.

Нанесение каждого дополнительного слоя 20 осуществляется по той же технологии, что и нанесение основного слоя 18, но отличается тем, что при необходимости его осуществляют в регулируемой атмосфере, содержащей помимо инертного газа кислород и/или азот для образования дополнительного слоя оксида хрома, нитрида хрома, оксинитрида хрома или их комбинации.

Газообразный кислород и азот, например, подаётся в камеру 24 посредством устройства подачи газа 36.

В одном варианте осуществления в регулируемую атмосферу в дополнение к инертному газу подаётся только кислород. Регулируемая атмосфера представляет собой бинарную газовую смесь, содержащую инертный газ и кислород. Тем самым можно получить дополнительный слой 20 оксида хрома.

В одном варианте осуществления в регулируемую атмосферу подаётся только газообразный азот. Регулируемая атмосфера представляет собой бинарную газовую смесь, содержащую инертный газ и азот. Тем самым можно получить дополнительный слой 20 нитрида хрома.

В одном варианте осуществления в регулируемую атмосферу в дополнение к инертному газу подаются газообразные кислород и азот. Регулируемая атмосфера представляет собой тройную газовую смесь, содержащую инертный газ, кислород и азот. Тем самым можно получить дополнительный слой, содержащий оксид хрома, нитрид хрома и/или оксинитрид хрома.

В одном варианте осуществления в регулируемую атмосферу подается только инертный газ. Тем самым можно получить дополнительный слой 20 из чистого хрома.

Слои защитного покрытия 16 наносят последовательно от слоя, ближайшего к слою, наиболее удалённому от основы 14.

Каждый дополнительный слой 20, расположенный под основным слоем 18, осаждается до основного слоя 18 и/или каждый дополнительный слой 20, расположенный

над основным слоем 18, осаждается после основного слоя 18.

В конце нанесения основного слоя 18 и каждого дополнительного слоя 20 оболочка 4 включает основу 14, внешняя поверхность 14В которой покрыта защитным покрытием 16.

При необходимости способ изготовления включает формирование каждого переходного слоя 22.

Каждый переходный слой 22, например, изготовлен путём нанесения слоя хрома методом физического осаждения из паровой фазы при подаче кислорода в газообразном состоянии в атмосферу камеры 24.

Формирование переходного слоя 22 поверх основного слоя 18 выполняют, например, после осаждения основного слоя 18, продолжая физическое осаждение хрома из паровой фазы с подачей газообразного кислорода в атмосферу камеры 24.

Для создания переходного слоя 22, в котором доля атомов кислорода увеличивается, предпочтительно постепенно, доля кислорода в атмосфере камеры 24, например, увеличивается или уменьшается с течением времени, желательно постепенно.

В варианте осуществления вместо подачи газообразного кислорода в атмосферу камеры 24 можно подавать насыщенный кислородом продукт, который разлагается или испаряется с выделением кислорода в регулируемую атмосферу.

В варианте осуществления переходный слой 22 получается после осаждения хрома путём физического осаждения из газовой фазы толщиной, соответствующей требующейся толщине переходного слоя 22, а затем путём выполнения ионной имплантации кислорода в слой хрома.

Каждое физическое осаждение из паровой фазы (осаждение основного слоя 18, осаждение каждого дополнительного слоя 20 и, при необходимости, осаждение каждого переходного слоя 22) может выполняться с плотностью постоянного тока (т.е. путём подачи постоянного электрического тока на мишень 28) или плотностью импульсного тока (т.е. путём подачи импульсного электрического тока, состоящего из импульсов).

Каждое физическое осаждение из паровой фазы посредством магнетронного распыления может быть выполнено в соответствии с одним из следующих методов или комбинацией по меньшей мере двух из следующих методов: магнетронное распыление постоянным током (DC), магнетронное распыление импульсным постоянным током (или импульсным DC), магнетронное распыление импульсами высокой мощности (HiPIMS или HPMS), биполярное магнетронное распыление (MSB), двойное магнетронное распыление (DMS), несбалансированное магнетронное распыление (UBM).

Осаждение защитного покрытия 16 посредством физического осаждения из

паровой фазы посредством магнетронного распыления является предпочтительным, но изобретение не ограничивается такой технологией осаждения.

В варианте осуществления нанесение каждого слоя защитного покрытия 16 может быть выполнено с использованием другой технологии, например, физическим осаждением из паровой фазы посредством испарения, более конкретно физическим осаждением из паровой фазы с помощью электрической дуги или физическим осаждением посредством холодного распыления.

Добавление основного слоя 18 хрома поверх основы 14 служит для улучшения износостойкости оболочки 4 по сравнению с оболочкой 4 из чистого циркония или циркониевого сплава, на которую не нанесено покрытие.

Дальнейшее добавление дополнительного слоя 20, изготовленного из чистого хрома или материала, состоящего из оксида хрома, нитрида хрома, оксинитрида хрома или комбинации таких соединений, или изготовленного из хрома, легированного кислородом и/или азотом, позволяет дополнительно улучшить характеристики оболочки 4, в частности, с точки зрения износостойкости, стойкости к царапинам и/или проникновению продуктов деления.

Каждый дополнительный слой 20, нанесённый физическим осаждением из паровой фазы, может быть нанесен регулируемым образом с выбранной толщиной и, в частности, толщиной, достаточной для получения искомым характеристик.

Добавление дополнительного слоя 20 поверх основного слоя 18 может улучшить стойкость к износу и царапинам за счёт повышенной твёрдости по сравнению с основным слоем 18. Износостойкость ограничивает чувствительность оболочки 4 к истиранию. Стойкость к царапинам ограничивает риск появления царапин на внешней поверхности оболочки 4 при вводе тепловыделяющего элемента 2 через дистанционирующие решётки тепловыделяющей сборки.

Каждый дополнительный слой 20, расположенный над основным слоем 18 или под основным слоем 18, в частности, когда он включает  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , служит для ограничения проникновения через оболочку 4 продуктов деления, таких как тритий, поступающих изнутри оболочки, или продуктов коррозии, например, водород, поступающий с внешней поверхности.

Водород может повысить хрупкость основы 14 из циркониевого сплава, а тритий может загрязнить охлаждающую жидкость, циркулирующую в активной зоне ядерного реактора.

Дополнительный слой 20, расположенный поверх основного слоя 18 и содержащий оксид хрома, и в частности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , также может приобретать черный цвет ещё до его

введения в активную зону ядерного реактора, что может быть благоприятно для теплопередачи на переходных этапах работы ядерного реактора, в частности, во время запуска ядерного реактора.

Дополнительный слой 20, расположенный под основным слоем 18, между основой 14 и основным слоем 20, может уменьшить образование эвтектики Cr-Zr при высоких температурах, обычно при температурах выше 1330°C. Повышена стойкость оболочки в случае LOCA.

Следует отметить, что естественное образование оксида на оболочке из сплава циркония происходит через несколько дней после воздействия воды на поверхность оболочки. Например, естественное образование оксида на оболочке твэла из циркониевого сплава происходит примерно через пять суток после ввода тепловыделяющей сборки в активную зону ядерного реактора. Толщина образующегося таким образом оксида циркония на оболочке быстро достигает примерно 100 нм и быстро обеспечивает защиту основы из циркониевого сплава.

Напротив, естественное образование оксида хрома на хромовом защитном покрытии в присутствии воды на покрытии происходит медленно, например, в 10 – 20 раз медленнее, чем для циркониевого сплава, и недостаточно для обеспечения защиты покрытия уже при использовании оболочки в активной зоне ядерного реактора. Толщина оксида хрома 100 нм достигается только после 500 дней пребывания в реакторе.

Защитное покрытие, содержащее по меньшей мере один дополнительный слой, наносится при изготовлении оболочки.

Нанесение защитного покрытия, содержащего по меньшей мере один дополнительный слой при изготовлении оболочки, обеспечивает защиту с начала эксплуатации оболочки в активной зоне ядерного реактора.

Таким образом, следует отметить, что нанесение хромовых слоёв хромового защитного покрытия обычно выполняется в инертной среде (с инертным газом, например, аргоном), чтобы предотвратить явления окисления во время нанесения хромового защитного покрытия.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оболочка тепловыделяющего элемента, изготовленная с основой (14) из чистого циркония или циркониевого сплава и многослойным защитным покрытием (16), покрывающим поверхность (14В) основы (14), причём защитное покрытие (16) содержит основной слой (18) из чистого хрома и один или несколько дополнительных слоёв (20), причём каждый дополнительный слой (20) выполнен из чистого хрома или материала, состоящего из хрома и, кроме того, кислорода и/или азота, с возможным наличием неизбежных примесей.

2. Оболочка по п. 1, в которой по меньшей мере один дополнительный слой (20) представляет собой слой из чистого хрома, оксида хрома, нитрида хрома или оксинитрида хрома или из комбинации таких материалов.

3. Оболочка по п. 1 или 2, в которой по меньшей мере один дополнительный слой (20) представляет собой слой из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота, или в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота.

4. Оболочка по любому из предшествующих пунктов, которая содержит между основным слоем (18) и дополнительным слоем (20) переходный слой (22), включающий кислород и/или азот, при этом переходный слой (22) представляет собой слой из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота, или металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота.

5. Оболочка по п. 4, в которой переходный слой (22) имеет концентрацию атомов кислорода, постепенно увеличивающуюся от основного слоя (18) к дополнительному слою (20), и/или имеет концентрацию атомов азота, постепенно увеличивающуюся от основного слоя (18) по направлению к дополнительному слою (20).

6. Оболочка по п. 4 или 5, в которой концентрация атомов кислорода переходного слоя (22) на границе раздела с соседним дополнительным слоем (20) по существу равна концентрации атомов кислорода в соседнем дополнительном слое (20), и/или концентрация атомов азота переходного слоя (22) на границе раздела с соседним дополнительным слоем (20) по существу равна концентрации атомов азота в соседнем дополнительном слое (20).

7. Оболочка по любому из предшествующих пунктов, в которой толщина основного слоя (18) составляет 3 - 30 мкм.

8. Оболочка по любому из предшествующих пунктов, в которой толщина каждого дополнительного слоя (20) составляет от 10 нм до 5 мкм.

9. Оболочка по любому из предшествующих пунктов, в которой дополнительный слой (20) расположен поверх основного слоя (18).

10. Оболочка по любому из предшествующих пунктов, в которой дополнительный слой (20) расположен под основным слоем (18).

11. Способ изготовления оболочки тепловыделяющего элемента, характеризующийся тем, что

- обеспечивают наличие основы (14) из чистого циркония или циркониевого сплава и

- наносят многослойное защитное покрытие (16) на поверхность (14В) основы (14), при этом нанесение защитного покрытия (16) включает в себя нанесение основного слоя (18) из чистого хрома методом физического осаждения из паровой фазы и нанесение одного или нескольких дополнительных слоёв (20), причём каждый дополнительный слой (20) выполняют из чистого хрома или материала, состоящего из хрома и, кроме того, кислорода и/или азота, с возможным присутствием неизбежных примесей.

12. Способ изготовления по п. 11, в котором дополнительный слой (20) представляет собой слой из чистого хрома, оксида хрома, нитрида хрома или оксинитрида хрома или из комбинации таких материалов.

13. Способ изготовления по п. 11 или 12, в котором дополнительный слой представляет собой слой из металлического хрома, легированного атомами кислорода и/или атомами азота, или из металлического хрома, в который внедрены атомы кислорода и/или атомы азота.

14. Способ изготовления по любому из пп. 11 - 13, в котором дополнительный слой (20) наносят методом физического осаждения из паровой фазы.

15. Способ изготовления по любому из пп. 11 - 14, в котором дополнительный слой (20) наносят методом физического осаждения из паровой фазы, выполняемого в атмосфере, состоящей из бинарной или тройной газовой смеси, содержащей инертный газ и, кроме того, кислород и /или азот.

16. Способ изготовления по любому из пп. 11 - 15, в котором формируют переходный слой (22) между основным слоем (18) и дополнительным слоем (20), при этом переходный слой (22) представляет собой слой из хрома, легированного атомами кислорода.

17. Способ изготовления по п. 16, в котором переходный слой (22) имеет концентрацию атомов кислорода, постепенно увеличивающуюся от основного слоя (18) к соседнему дополнительному слою (20).

18. Способ изготовления по любому из пп. 11 - 17, в котором основной слой (18) формируют толщиной 3 - 30 мкм.

19. Способ изготовления по любому из пп. 11 - 18, в котором каждый

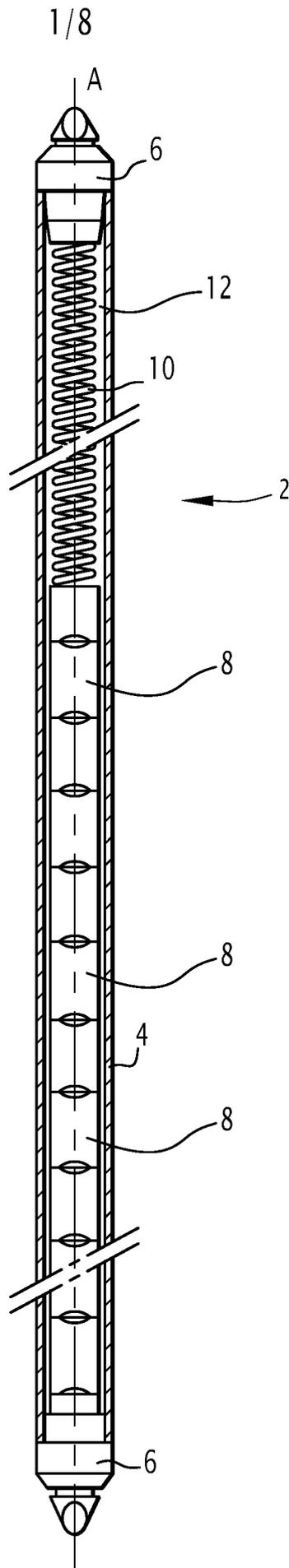
дополнительный слой (20) формируют толщиной от 10 нм до 5 мкм.

20. Способ изготовления по любому из пп. 11 - 19, в котором, по меньшей мере один дополнительный слой (20) наносят после основного слоя (18).

21. Способ изготовления по любому из пп. 11 - 20, в котором по меньшей мере один дополнительный слой (20) наносят перед основным слоем (18).

22. Оболочка тепловыделяющего элемента, которая может быть получена способом по любому из пп. 11 - 21.

FIG.1



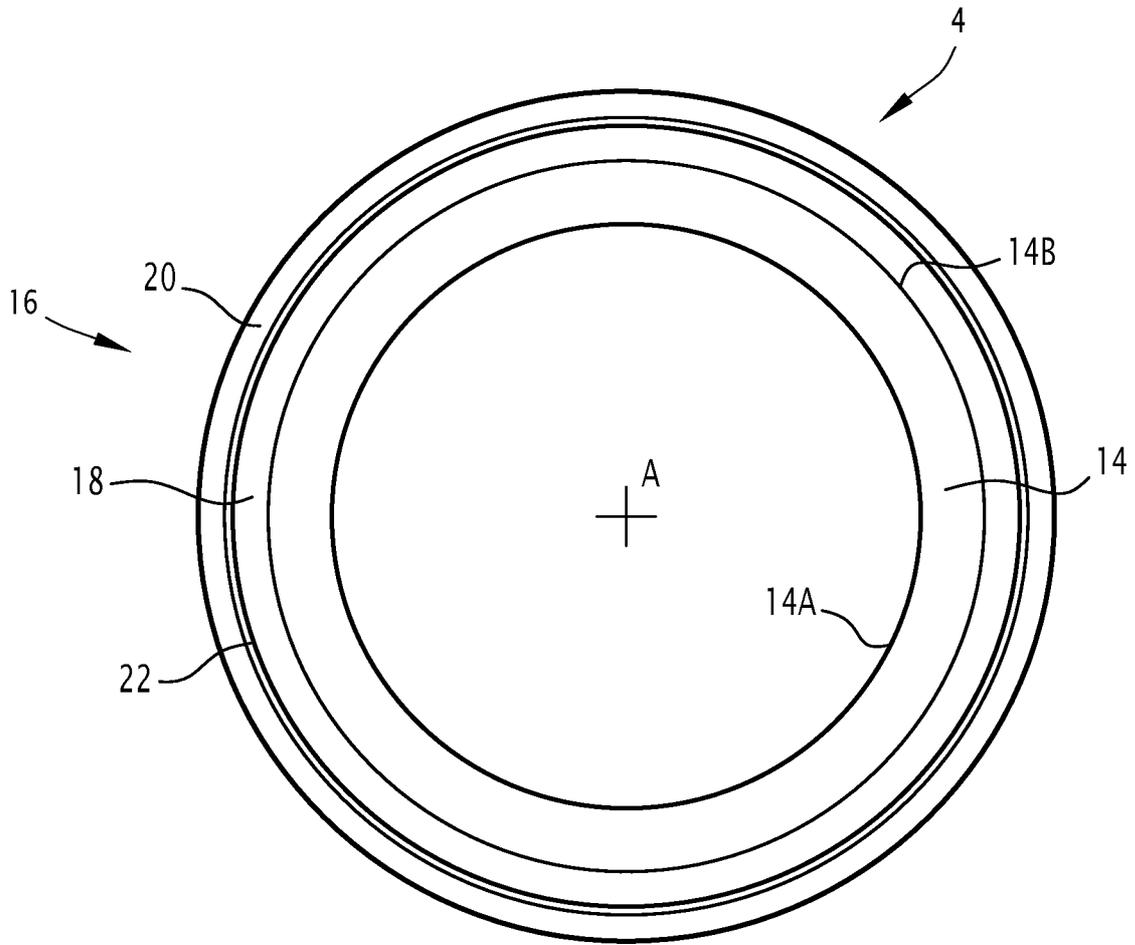


FIG.2

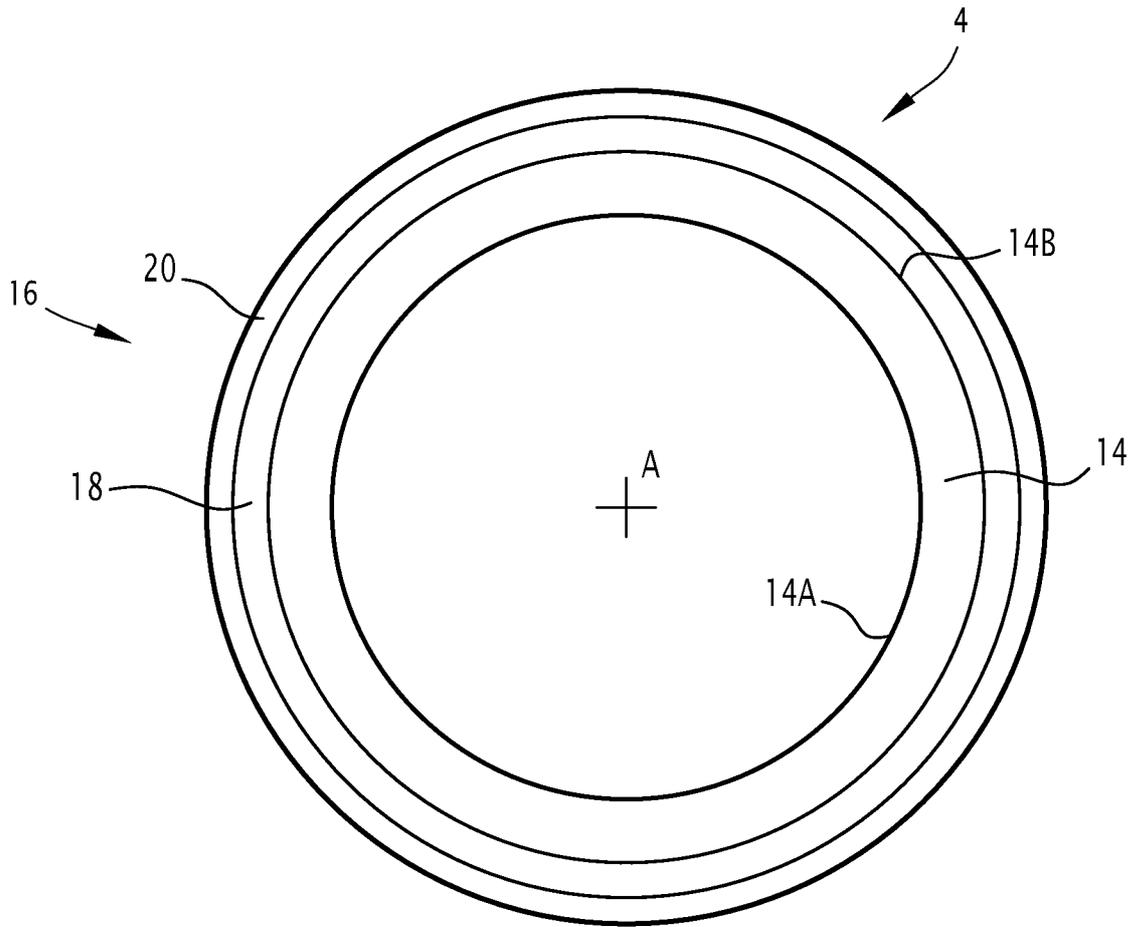


FIG.3

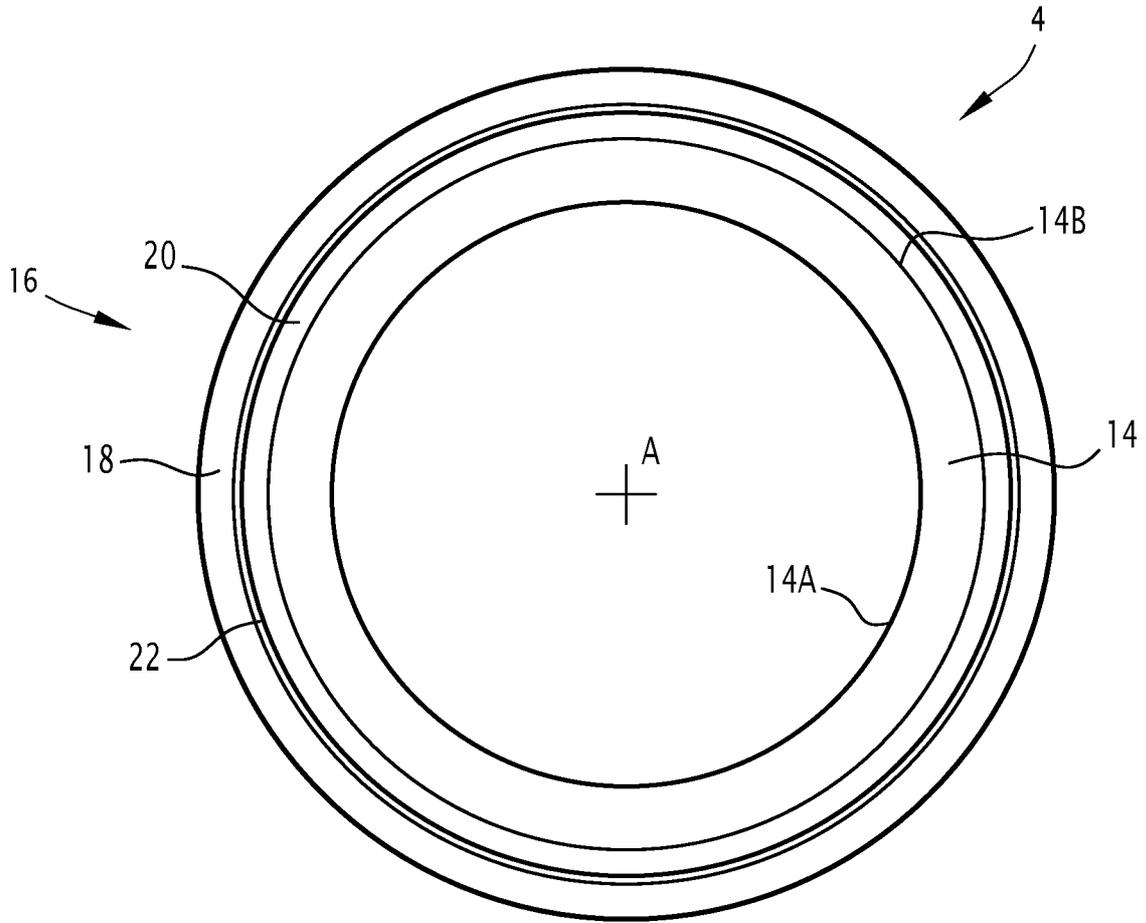


FIG.4

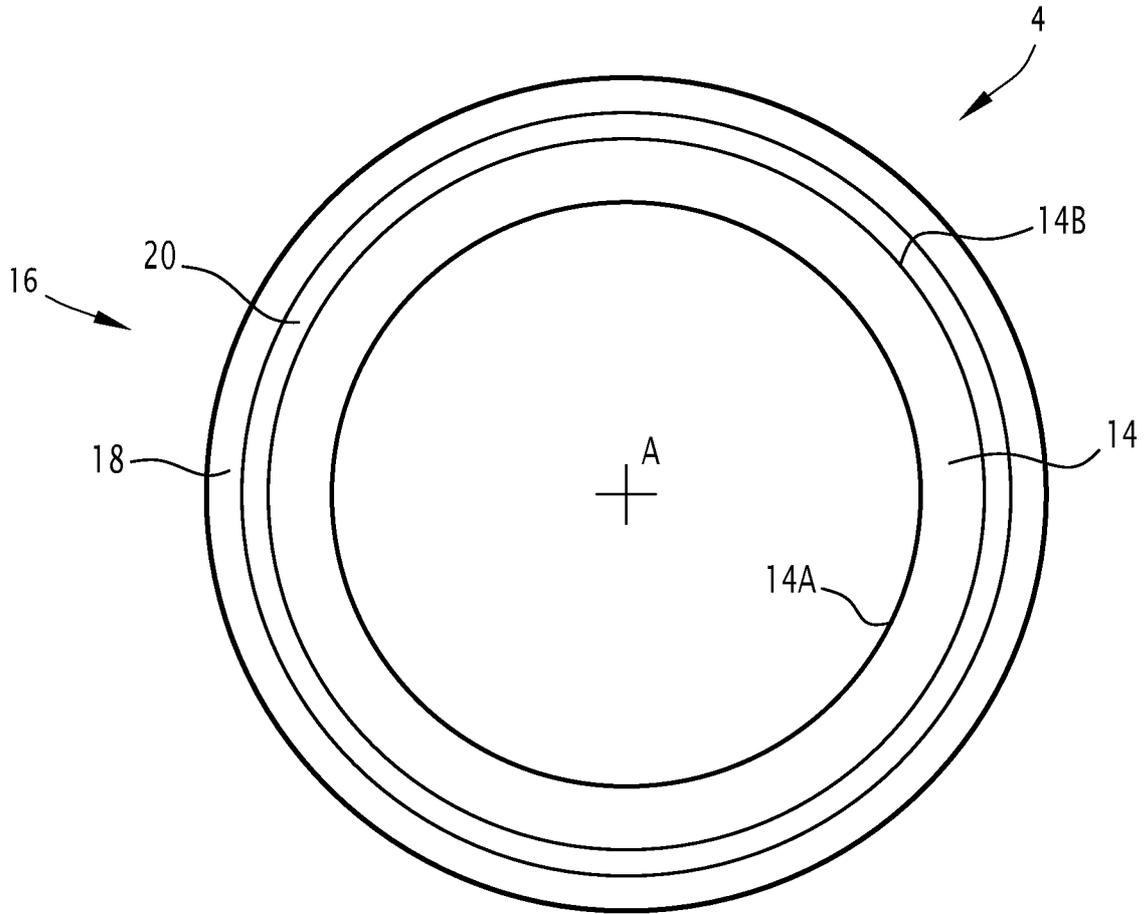
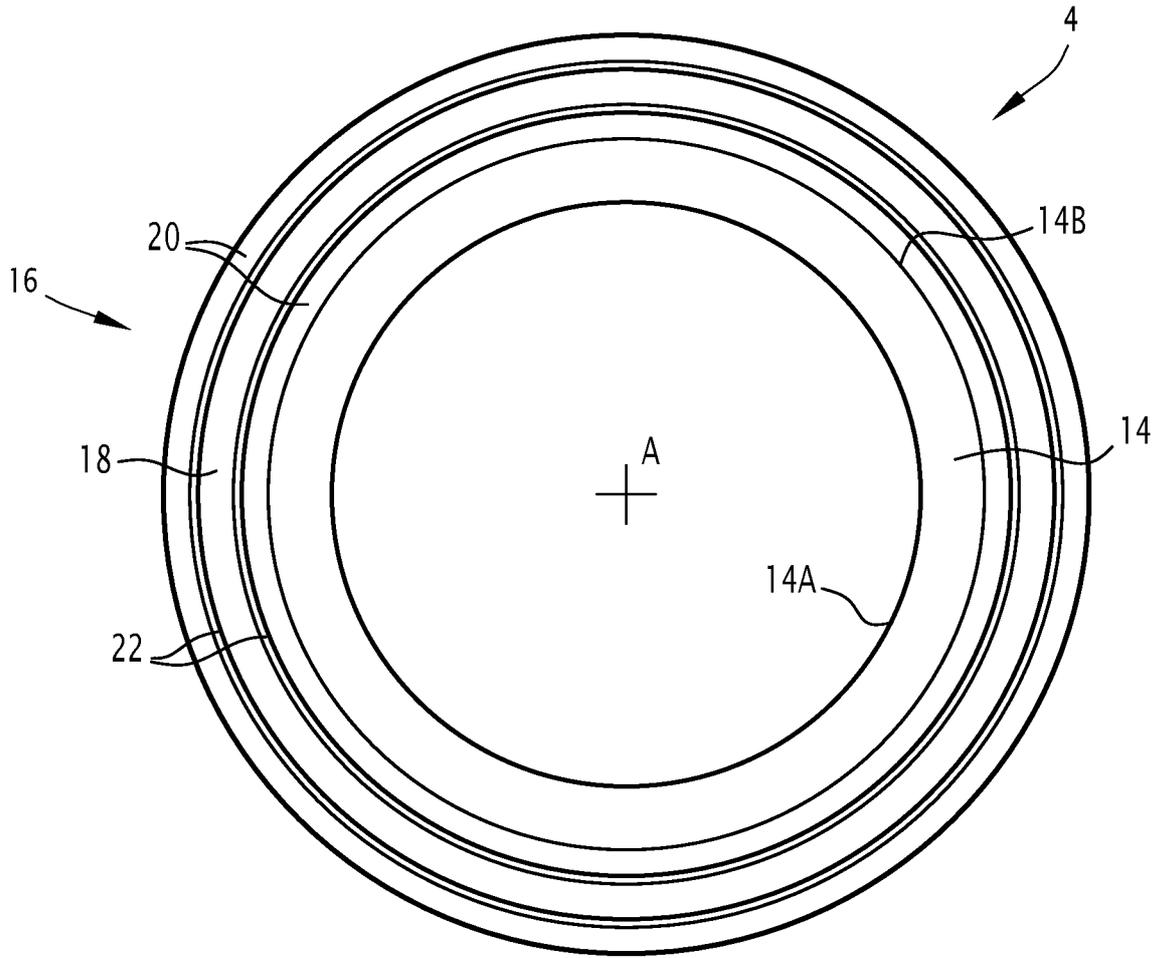


FIG.5



**FIG.6**

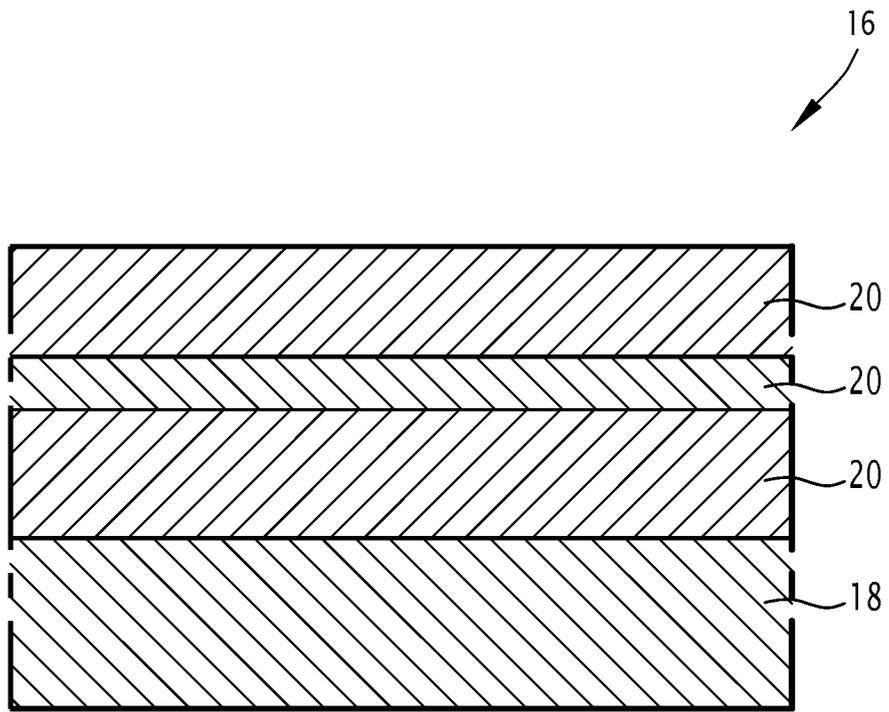


FIG. 7

**FIG.8**

