

# СТОЙКОСТЬ К КОРРОЗИИ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ В ПАРОВОДЯНОЙ СМЕСИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ

В.К. Егоров, Е.В. Егоров, Т.В. Сеткова

## АННОТАЦИЯ

В работе методом Резерфордского обратного рассеяния ионов изучена коррозионная устойчивость исходной и модифицированной оболочек ТВЭЛов в условиях воздействия пароводяной смеси высоких параметров. В качестве модифицирующего фактора было использовано хромовое покрытие толщиной 20 нм. Обработка оболочек выполнена в условиях, частично моделирующих рабочие эксплуатационные параметры функционирования водо-водяных энергетических реакторов. Диагностика оболочек после их обработки пароводяной смесью показала, что наличие тонкослойного хромового покрытия снижает более чем вдвое толщину поверхностного коррозионного слоя с 5 мкм до 2 мкм.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ОБОЛОЧКА ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА (ТВЭЛА), СПЛАВ ЦИРКОНИЯ, КОРРОЗИЯ, ОКИСЛЕНИЕ, НАВОДОРОЖИВАНИЕ, ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ, РЕЗЕРФОРДОВСКОЕ ОБРАТНОЕ РАССЕЯНИЕ ИОНОВ, ЭЛЕМЕНТНЫЙ ПРОФИЛЬ ПО ТОЛЩИНЕ МАТЕРИАЛА

## **fuel elements shell corrosive steadfastness in conditions of stream water mixture high parameters**

V.K. Egorov, E.V. Egorov, T.V. Setkova

## ABSTRACT

The work presents study results of standard and modified fuel elements shells corrosive steadiness in conditions of stream water mixture high parameters coercion. These was used the chromium coating with 20 nm thickness as the modified factor. The barothermic treatment of both shells was executed in the conditions, which were partial model of water moderated water-cooled power reactors working parameters. Rutherford backscattering diagnostics of shells after its treatment by the high parameters stream water mixture showed that the chromium coating allows to decrease the surface corrosive layer thickness twice from 5  $\mu\text{m}$  to 2  $\mu\text{m}$ .

## KEYWORDS

SHELL OF FUEL ELEMENTS, ZIRCONIUM ALLOY, MATERIAL CORROSION, OXIDATION, HYDROGEN SATURATION, RUTHERFORD BACKSCATTERING OF IONS, RBS, PROTECTIVE COATING, DEPTH ELEMENT PROFILE

## ВВЕДЕНИЕ

Основой современной ядерной энергетики являются так называемые водо-водяные энергетические установки (ВВЭР) [1]. В качестве энерговыделяющих устройств в этих установках используются сборки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), представляющих собой контейнеры с ядерным радиоактивным топливом, оболочка которых, с одной стороны, призвана не допустить взаимодействия между теплоносителем

и радиоактивными материалами, с другой стороны, должна обеспечить надёжную передачу энергии, возникающей вследствие ядерных реакций, теплоносителю [2]. Опыт эксплуатации ВВЭР показал, что критическим узлом этих установок оказалась оболочка тепловыделяющих элементов, поскольку материал этих оболочек в рабочих условиях оказывается подверженным воздействию целого ряда неблагоприятных факторов. В этих условиях внешняя оболочка ТВЭЛа контактирует с водяным теплоносителем первого охлаждающего контура, находящегося под давлением 100атм при температуре 350°С. Температура внутренней части оболочки, контактирующей с ядерным топливом, может достигать 800°С при значении теплового потока на уровне  $(1-2) \cdot 10^6$  Вт/м<sup>2</sup> и в условиях нейтронного флюенса около  $1 \cdot 10^{27}$  нейтрон/м<sup>2</sup> [3]. Помимо нейтронного потока оболочка бомбардируется ещё и осколками продуктов ядерных реакций. Кроме того, существенным фактором при выборе материала для оболочки ТВЭЛа является сечение поглощения нейтронов ядрами составляющих её атомов. Комплексный учёт параметров дал основание считать, что относительно оптимальным материалом для конструирования таких оболочек являются сплавы на основе циркония [4,5], и, в частности, сплав Э110, являющийся циркониевой матрицей, содержащей 1% атомов ниобия.

Опыт эксплуатации тепловыделяющих элементов с оболочкой, изготовленной из сплава Э110 в условиях их штатной эксплуатации, показал, что наибольшие проблемы, связанные с ухудшением свойств циркониевых оболочек, определяются коррозией их внешних поверхностей [6], то есть в результате взаимодействия с теплоносителем. Поскольку теплоносителем в ВВЭР реакторах является пароводяная смесь высоких параметров, механизмы коррозии наиболее вероятно связаны с окислением и наводороживанием внешнего поверхностного слоя оболочки [7]. Коррозионная устойчивость оболочки практически определяет период цикличности перезагрузки реакторов, который в среднем для ВВЭР составляет 17000 часов. С целью повышения эффективности работы реакторов за счёт увеличения периода коррозионной стабильности циркониевых оболочек делались попытки модификации структуры циркониевых сплавов путём введения в качестве примесей Fe, Sn, Cr, Al и ряда других элементов [8]. Однако, более эффективным оказалось использование внешних плёночных покрытий, и, в частности, применение хромовых плёнок [9,10]. При нанесении относительно толстого хромового покрытия было зарегистрировано появление интерметаллида ZrCr<sub>2</sub> [11].

В данной работе предпринята попытка изучения коррозионной устойчивости исходной оболочки ТВЭЛа, изготовленной из сплава Э110, содержавшей 1% атомов Nb, и оболочки, модифицированной путём нанесения тонкого хромового покрытия толщиной 20 нм в условиях, частично моделирующих рабочие эксплуатационные параметры ВВЭР. Моделирование коррозионного воздействия пароводяной смеси выполнялось с использованием специализированной ячейки, конструкция которой представлена на рисунке 1. Исследования состояния поверхностного слоя элементов оболочек ТВЭЛов выполнялись методами ионно-пучковой диагностики и рентгенофлуоресцентного анализа в условиях, близких к полному внешнему отражению потока возбуждения.

## **ЯЧЕЙКА, МОДЕЛИРУЮЩАЯ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПАРОВОДЯНОЙ СМЕСИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ОБОЛОЧКУ ТВЭЛОВ**

В условиях стационарной работы ВВЭР внешняя поверхность оболочки ТВЭЛа подвергается воздействию пароводяной смеси под давлением 100 атм при температуре

350°C. Среднее время работы ТВЭЛа составляет 17000 часов. Для моделирования условий воздействия пароводяной смеси высоких параметров на оболочку ТВЭЛа в работе использовали ячейку из титанового сплава (рис. 1). Ячейка представляет собой герметичный сосуд, в верхней части которого предусмотрено запорное устройство. Рабочий объём ячейки заполнен экспериментальной жидкостью вместе изучаемым объектом. Схема сборки ячейки позволяет частично моделировать взаимодействие поверхности элементов оболочки ТВЭЛа с пароводяной смесью в выбранных *РТ* условиях, что может представлять значительный научно-технический интерес. Выбранный нами режим частичного моделирования его реального функционирования состоял в сохранении барических условий 100 атм, но с увеличением температуры смеси до 400°C при уменьшении времени стационарного воздействия пароводяной смесью до 600 часов. В качестве жидкости использовали дистиллированную воду, ее объём задавали в соответствии с коэффициентом заполнения ячейки по *PVT*-диаграммам [12]. Ячейку нагревали в электрической печи сопротивления, температуру контролировали хромель-алюмелевой термопарой с точностью  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Воздействию пароводяной смеси подвергались элементы оболочки ТВЭЛа с хромовым покрытием толщиной 20 нм и без него. Покрытие на внешнюю поверхность элемента оболочки было нанесено магнетронной технологией.

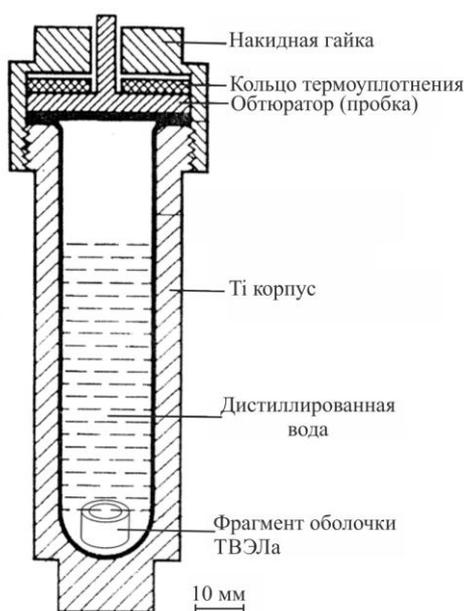


Рис. 1. Схема термобарической ячейки высоких параметров для изучения взаимодействия поверхности материалов с жидкостями при различных *РТ*-параметрах среды.

## ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТИ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛОВ

Ионно-пучковая диагностика поверхности оболочки тепловыделяющих элементов выполнялась с использованием возможностей ионно-пучкового аналитического комплекса Сокол-3, построенного на базе электростатического генератора Ван де Грааффа ЭСУ-2. На рисунке 2 представлена схема вакуумной камеры, позволяющей проведение исследований методами резерфордского обратного рассеяния ионов (РОР) [13] и протон индуцированной рентгеновской эмиссии (PIXE) [14]. Измерения выполняются в условиях

вакуума на уровне  $1 \cdot 10^{-6}$  торр, который обеспечивается турбомолекулярной откачкой. Метод POP измерений реализуется регистрацией рассеянных исследуемой мишенью ионов двух детекторной системой и фиксацией полученных спектров в память персонального компьютера. Аппроксимация полученных спектров, выполняемая с помощью программы RUMP [15], позволяет определить элементный концентрационный профиль по толщине мишени с разрешением для поверхностных слоев на уровне 10 нм на глубину на несколько десятков микрометров. Метод всеэлементен и является абсолютной диагностической процедурой, поскольку позволяет нормировать зарегистрированные спектры на общее число рассеянных ионов с помощью оснащения камеры интегратором тока. В процессе исследований были получены спектры POP для внешней поверхности фрагментов исходной и модифицированной оболочек ТВЭЛа до и после их взаимодействия с пароводяной смесью высоких параметров.

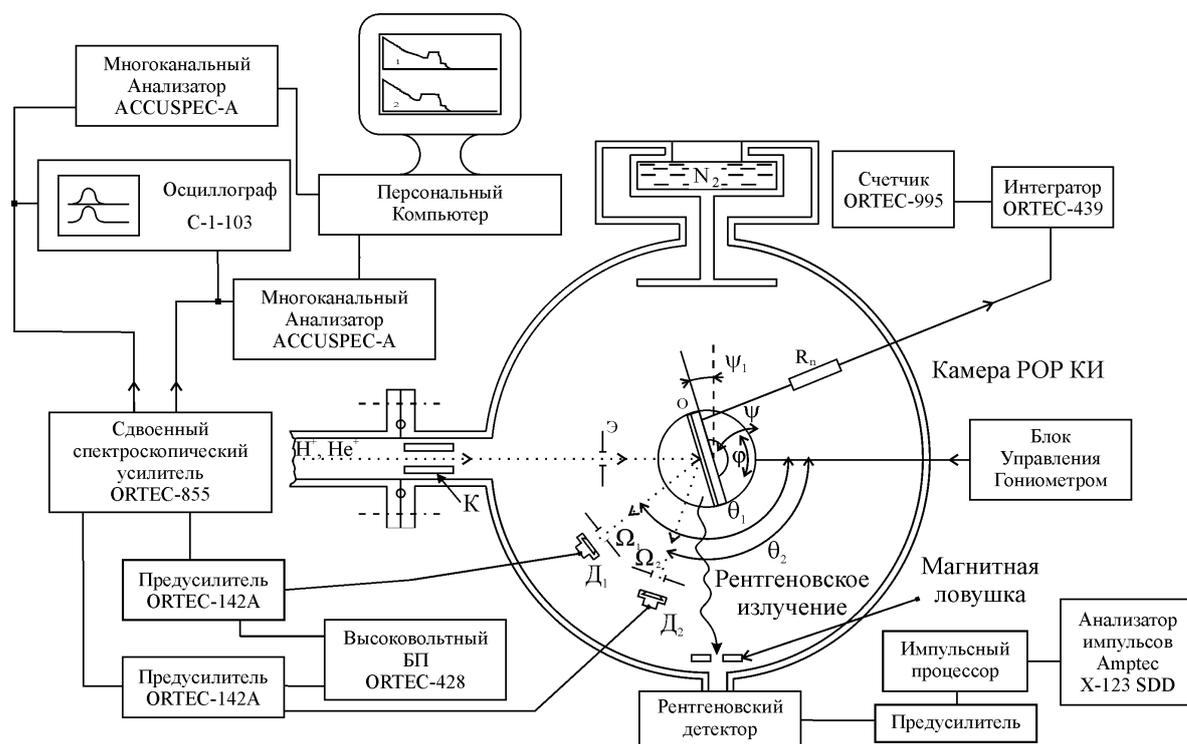


Рис. 2. Схема вакуумной экспериментальной камеры ионо-пучкового аналитического комплекса Сокол-3, оснащённой двух детекторной системой регистрации рассеянных ионов, регистратором рентгеновского излучения, фиксатором полного числа ионов, рассеянных в течение сеанса измерений и азотной ловушкой для вымораживания остаточных газов.

Помимо использования возможностей метода резерфордского обратного рассеяния потоков ионов гелия и водорода, указанные фрагменты оболочек, тестировались методом рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения на исследуемой поверхности (РФА ПВО) [16,17]. На рисунке 3 представлена схема РФА ПВО спектрометра. Исследования этим методом не требуют вакуумирования измерительного пространства. В отличие от стандартных РФА спектрометров данный метод накладывает жёсткие условия на систему формирования потока возбуждения, качество изучаемой поверхности и систему позиционирования тестируемого объекта. Дело в том, что в условиях полного внешнего отражения потока

рентгеновских лучей выход рентгенофлуоресцентного возбуждения формируется поверхностным слоем изучаемого объекта толщиной 8-10 нм, в зависимости от его матричной плотности. Формируемый поток возбуждения должен иметь нитевидную форму с минимально возможной шириной и угловой расходимостью, поверхность изучаемого объекта должна характеризоваться минимальной шероховатостью и волнистостью, а системе позиционирования необходимо обеспечивать возможность юстировки с шагом не хуже  $0.01^\circ$ . Метод позволяет определять усреднённый состав тонкого поверхностного слоя по всей облучаемой площади объекта.

Уникальность РФА ПВО измерений состоит в том, что в условиях возбуждения сверхтонкого поверхностного слоя, с одной стороны, резко уменьшается вклад в регистрируемый спектр фоновой составляющей, а с другой стороны, регистрируемый спектр оказывается свободным от влияния матричного фактора [18]. Снижение интенсивности фона позволяет резко поднять чувствительность анализа и существенно понизить пределы обнаружения примесей. Отсутствие влияния матричного фактора даёт возможность установления прямой связи между содержанием элементов в возбуждаемом слое и интенсивностью линий в регистрируемом спектре. В некоторых случаях метод РФА ПВО может рассматриваться как абсолютный, то есть не требующий применения эталонов и стандартов, точно так же, как это имеет место быть при выполнении РОР измерений.

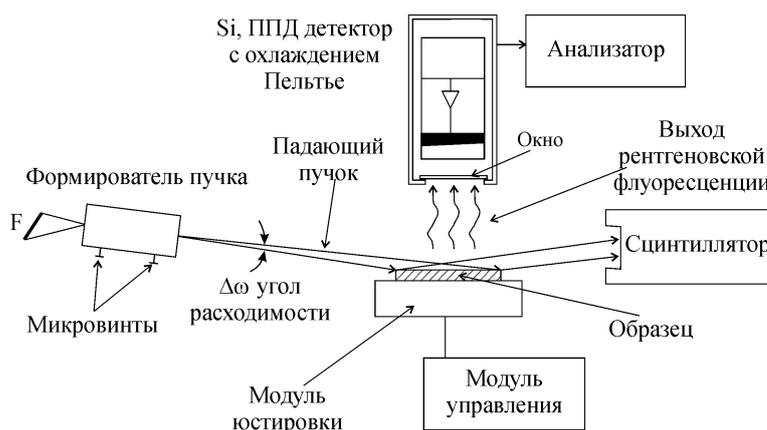


Рис. 3. Схематическое устройство РФА ПВО спектрометра, построенного по общепринятой рентгенооптической схеме.

В условиях поверхностной диагностики трубчатых и полутрубчатых изделий, в том числе для диагностики фрагментов оболочек ТВЭЛа, РФА ПВО спектрометр может быть использован для анализа вариации элементного состава по глубине. В работе [11] была предложена принципиальная методика такой диагностики путём изменения положения цилиндрического объекта относительно узкого малорасходящегося потока возбуждения, как это показано на рисунке 4. В то же время оказалось, что вследствие наличия угловой расходимости потока возбуждения, составляющего для используемого нами спектрометра величину  $0.04^\circ$ , толщина возбуждаемого слоя составляла 20-25 нм. Поэтому при толщине покрытия, близкой к 20 нм, наблюдался заметный выход рентгенофлуоресценции от объёма под плёнкой диагностируемой поверхности.

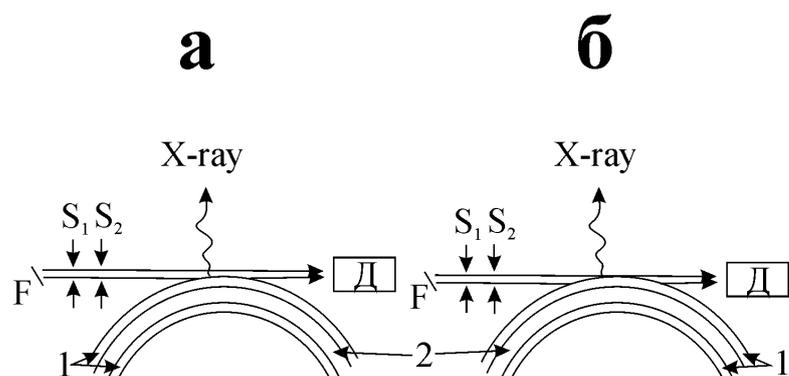


Рис. 4. Схемы модифицированной РФА ПВО – диагностики внешней поверхности цилиндрической оболочки ТВЭЛа: **а** – в условиях неискажённой РФА ПВО – геометрии; **б** – в условиях полного перекрытия потока возбуждения фрагментом исследуемой оболочки. F – фокус источника излучения. 1 – внутренний и внешний поверхностные слои оболочки ТВЭЛа; 2 – объём оболочки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рисунке 5 представлены спектры рентгеновской флуоресценции, полученные для фрагментов внешних поверхностей оболочек ТВЭЛа модифицированной тонкоплёночным покрытием, и без него, полученные в условиях, близких к геометрии полного внешнего отражения потока возбуждения. На обоих спектрах представлены линии рентгеновской флуоресценции атомов Zr, Nb и Ar. В спектре, соответствующем немодифицированной оболочке присутствует линия FeK $\alpha$ , отражающая наличие присутствия атомов железа в объёме материала оболочки. На спектре модифицированной оболочки эта примесная линия отсутствует, но наблюдаются интенсивные линии CrK $\alpha$  и CrK $\beta$ , отвечающие за присутствие атомов хрома в тонкоплёночном покрытии. Наличие в обоих спектрах ArK $\alpha$  является следствием выполнения измерений в условиях воздушной среды.

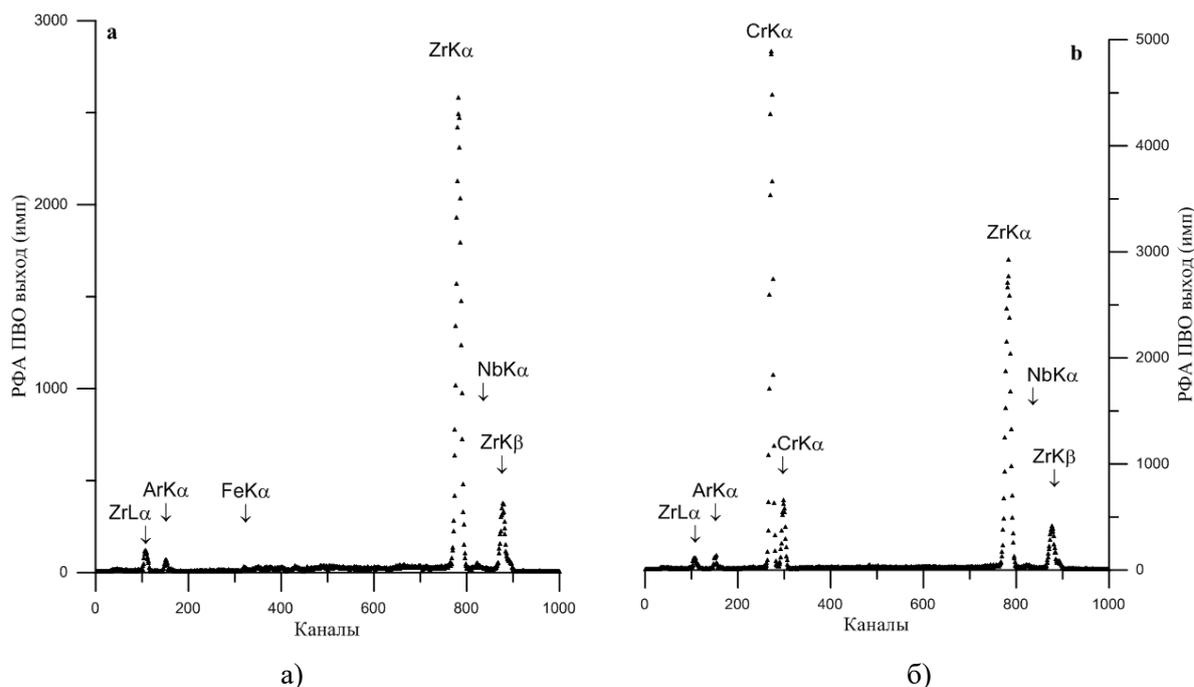


Рис. 5. РФА спектры, зарегистрированные для фрагментов исходной (а) и модифицированной (б) оболочек ТВЭЛа в условиях близких к РФА ПВО геометрии.

Поскольку представленные на рисунке 5 спектры получены в условиях, близких к геометрии полного внешнего отражения потока возбуждения ( $MoK\alpha$ ), можно ожидать, что толщина нанесённого хромового покрытия действительно имеет наноразмерную ширину. Точная толщина этого покрытия была определена на основании аппроксимации спектра РОР ионов  $He^+$ , представленного на рисунке 6б. Аналогичный спектр, зарегистрированный для фрагмента немодифицированной оболочки, характеризуется практически таким же очертанием за исключением малого максимума, связанного с рассеянием ионов на ядрах атомов хрома. Аппроксимация показала, что толщина хромового покрытия составила 20 нм.

В предварительно выполненных экспериментах по изучению влияния воздействия высокого термобарического воздействия пароводяной смеси на фрагмент поверхности немодифицированной оболочки ТВЭЛа в условиях, частично моделирующих рабочие эксплуатационные параметры функционирования ВВЭР, было установлено, что оно вызывает вариацию элементного состава в поверхностном слое толщиной порядка 5 микрометров. Поскольку в сравнительных исследованиях влияние подобного воздействия пароводяной смеси высоких параметров на фрагменты поверхности модифицированной и немодифицированной оболочек ожидалось, что толщина поверхностного слоя с искажённым элементным составом будет иметь тот же порядок, они были выполнены с использованием возможностей РОР ионов водорода. На рисунке 7 представлены экспериментальные и теоретические спектры РОР ионов  $H^+$ , полученные для фрагментов поверхности модифицированной и немодифицированной оболочек ТВЭЛа, которые испытали воздействие пароводяной смеси высоких параметров ( $T=400^\circ C$ ,  $P=100$  атм) в течение 600 часов. Там же, для возможности визуальной оценки этого воздействия, представлены спектры теоретической аппроксимации спектров РОР ионов водорода,

полученных для данных объектов до их термобарической обработки. Результаты выполненных аппроксимаций представлены в таблице 1. Суммарная толщина искажённого поверхностного слоя для исходной оболочки составила величину 6.85 мкм, в то время как для модифицированного объёма она оказалась близкой к 5 мкм. Толщина наиболее искажённого слоя для них составила 5.45 мкм и 2.4 мкм, соответственно. Однако наиболее заметным различием в полученных концентрационных профилях является возникновение в подповерхностном слое модифицированной оболочки хромосодержащего барьера толщиной 100 нм. Аппроксимация показала, что появление такого слоя создаёт препятствие для проникновения атомов водорода в структуру оболочки. При этом оказывается, что на поверхности модифицированной структуры атомы хрома отсутствуют.

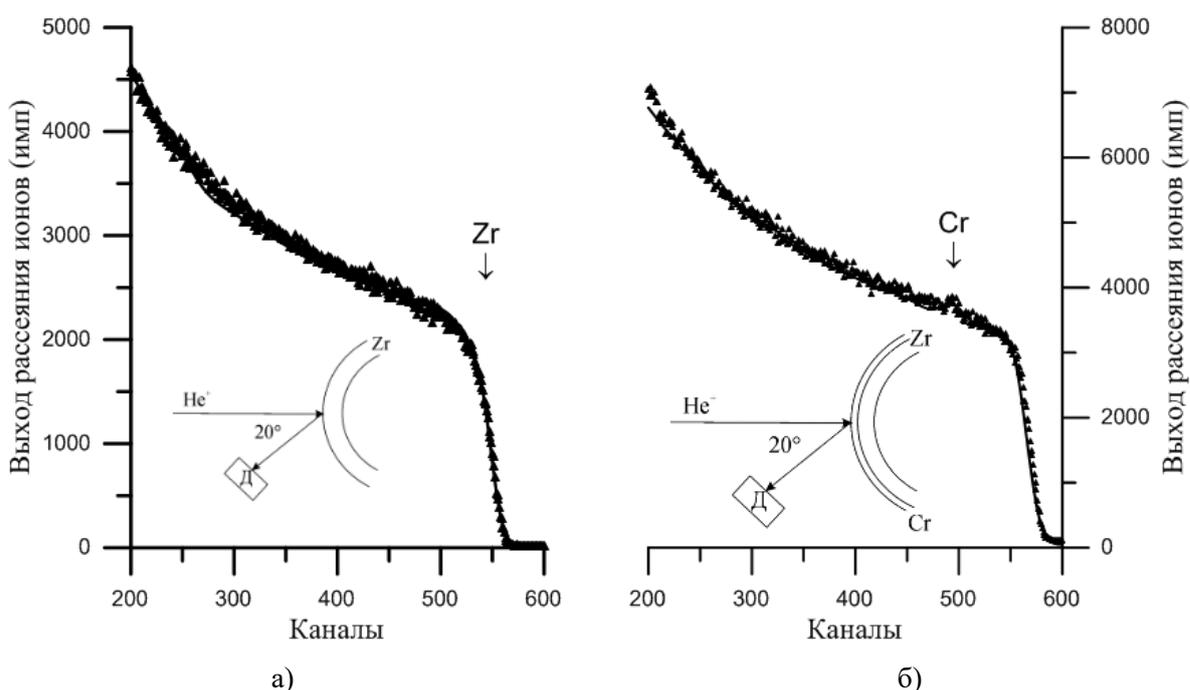


Рис. 6. Теоретические и экспериментальные спектры РОР ионов  $\text{He}^+$ , полученные для фрагментов поверхностей оболочек ТВЭЛа, не подвергнутой модификации (а) и модифицированной путём нанесения тонкого поверхностного хромового покрытия. Стрелками указана энергия, соответствующая рассеянию на ядрах атомов, расположенных на поверхности оболочек. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Проникновение атомов кислорода и водорода в поверхностный слой как исходной, так и модифицированной оболочек ТВЭЛа представлялось вполне ожидаемым явлением. В то же время не менее важным представлялось изучение элементного состава пароводяной смеси, контактировавшей с циркониевыми оболочками в течение их термобарической обработки. На рисунке 8 представлены спектры РОР ионов  $\text{He}^+$  (а) и РФА ПВО (б), полученные для плёнки сухого остатка одной капли этой смеси, нанесённой на полированную бериллиевую подложку. Аппроксимация спектра РОР, ориентированная на наличие кислорода в плёнке, показала, что её толщина составляет 5.2 нанометра, и в ней можно ожидать присутствие малого количества атомов с более

высокими в сравнении с кислородом атомными массами. Вполне определённый ответ на этот вопрос удалось получить из данных рентгенофлуоресцентных измерений.

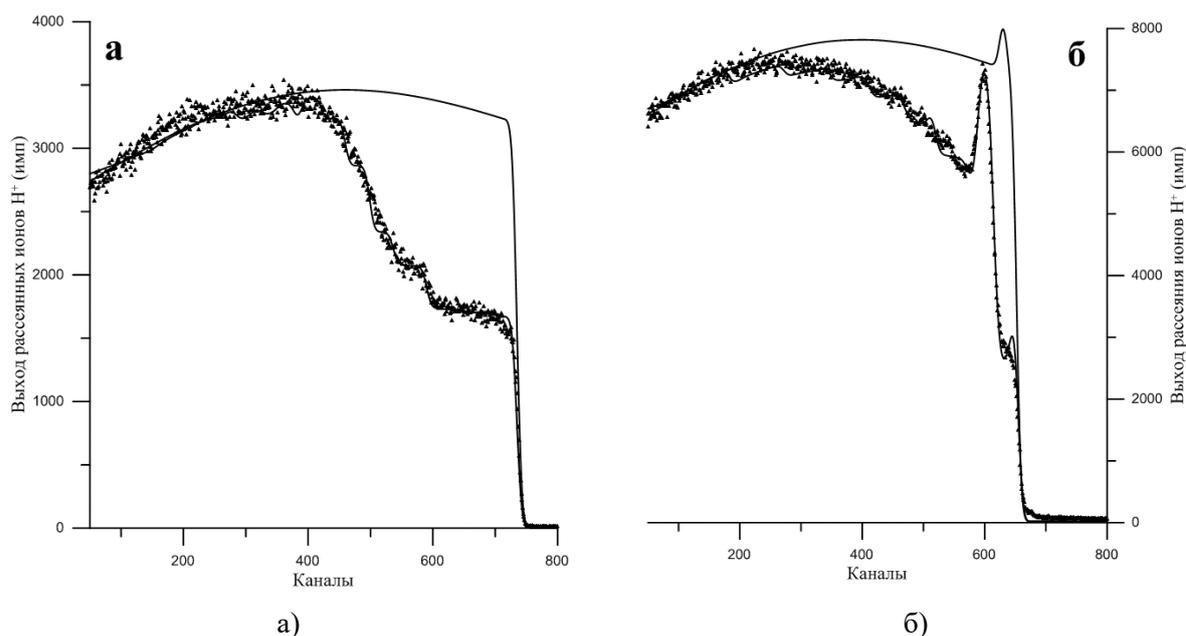


Рис. 7. Экспериментальные и теоретические спектры РОР ионов водорода, полученные для фрагментов внешних поверхностей модифицированной (б) и немодифицированной оболочек ТВЭЛа (а) после их термобарической обработки, а также теоретические спектры их исходных состояний. Геометрия измерений представлена на врезках. Энергетическая цена канала 1.4 кэВ/канал.

Поскольку толщина плёнки сухого остатка пароводяной смеси меньше толщины поверхностного слоя, возбуждаемого в условиях РФА ПВО, на рисунке 8б представлен разностный спектр, который является результатом вычитания спектра, полученного для исходной Ве подложки, из спектра, зарегистрированного для плёночной структуры на этой подложке. Поскольку оба спектра были получены в условиях воздушной среды, содержащей атомы Ar, коэффициент вычитания для спектра подложки определялся равенством интенсивностей линии ArK $\alpha$ .

Наблюдаемые на спектре вычитания линии могут быть предположительно отнесены к наличию в плёнке микросодержаний атомов Fe, Au и As. При этом спектр надёжно показывает отсутствие в плёнке атомов Zr, Nb и Sr. Предположительно атомы железа могли попасть в раствор вследствие их наличия в объёме материала оболочки ТВЭЛа. Возможное появление в растворе атомов Au и As может объясняться некоторым растворением материала золотой футеровки термобарической экспериментальной ячейки. При этом атомы As могли быть результатом наличия микропримесей этих атомов в объёме золота. Однако главным результатом РОР и РФА ПВО исследований сухого остатка пароводяной смеси является доказательство отсутствия растворения в ней атомов циркония, хрома и ниобия.

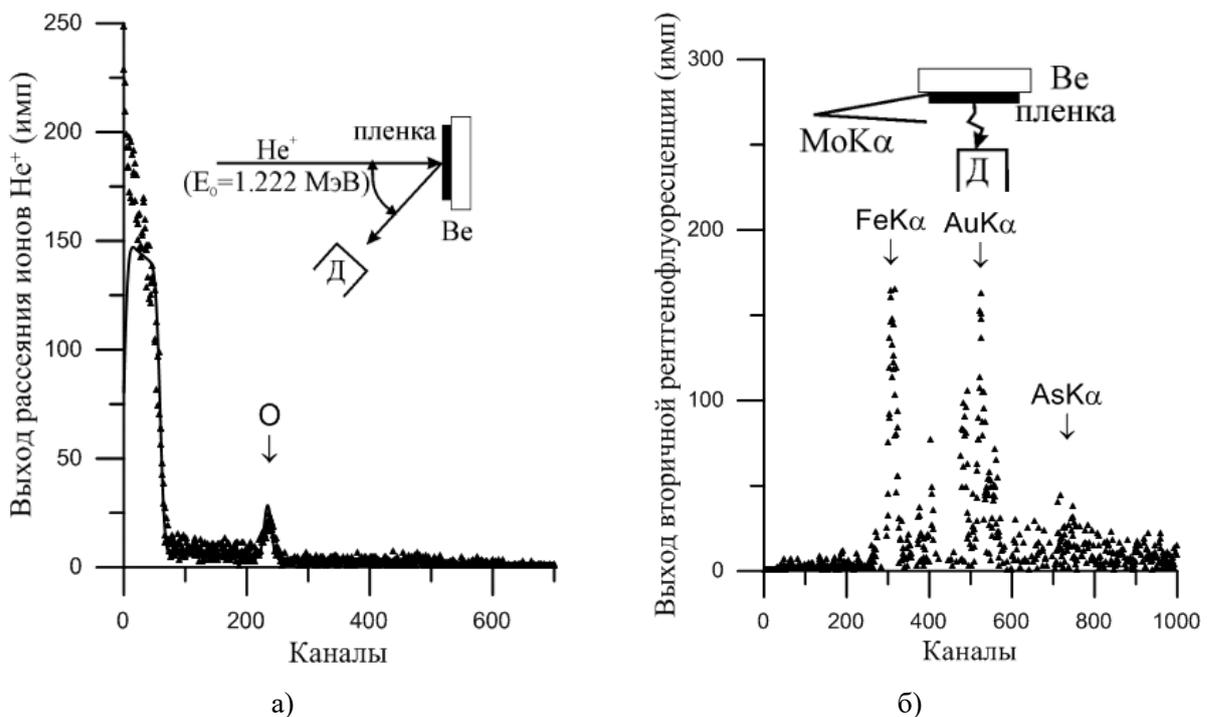


Рис. 8. ROP (а) и РФА ПВО (б) спектры плёнки сухого остатка пароводяной смеси на Ве подложки, получение после термобарической обработки исходной и модифицированной оболочки ТВЭЛа. Цена канала ROP измерений – 1.4 кэВ/канал, РФА ПВО диагностики – 20 эВ/канал. Представленный РФА ПВО спектр получен в результате вычитания спектра, ранее полученного для чистой Ве подложки, из спектра с плёнкой сухого остатка.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные выполненных ионно-пучковых и рентгеновских исследований сухих остатков пароводяной смеси, контактировавшей с фрагментами исходной и модифицированной оболочками ТВЭЛа в течение сеанса термобарического взаимодействия, дают основание утверждать, что в условиях, частично моделирующих эксплуатационные параметры функционирования водо-водяных ядерных энергетических установок, не происходит растворение атомов, образующих оболочку, в паро-водяную смесь. Следовательно, экспериментальные данные, представленные на рисунке 7, не могут быть интерпретированы как результат частичной потери атомов, составляющих внешнюю поверхность оболочек, в следствие их растворения в паро-водяной смеси. То есть видоизменение спектров ROP представляет собой фактическое увеличение толщины поверхностного слоя оболочек за счёт насыщения поверхностных слоёв атомами кислорода и водорода. При этом, несмотря на наличие существенной разницы в варьировании содержания элементов по толщине поверхностного слоя, в исходной и модифицированной оболочках после их термобарической обработки, наблюдается некоторая схожесть этого элементного профиля. В обоих спектрах ROP в их высокоэнергетической области наблюдается чётко выраженный ступенчатый профиль. Размер этих ступенек существенно отличается. Для спектра немодифицированной оболочки он соответствует 3.3 мкм, а для спектра, представляющего модифицированную структуру – 0.4 мкм. Элементный состав слоев, соответствующих этим ступеням, оказался похожим в том плане, что содержание кислорода в нём превышало стехиометрическую

норму устойчивого соединения  $ZrO_2$ , а также показывало некоторое наличие атомов водорода. Резким отличием в концентрационных элементных профилях по толщине поверхностных слоев обеих оболочек оказалось появление барьерного слоя в модифицированной структуре, связанное с наличием атомов хрома. При этом весьма неожиданным оказалось, что на поверхности фрагмента модифицированной оболочки атомы хрома отсутствуют, причём как по данным РОР, так и РФА ПВО измерениям. Следовательно, есть основания предположить, что в начальный момент термобарического воздействия началось активное взаимодействие между атомами Zr и Cr через насыщение твёрдого раствора  $\alpha$ -Zr с возможным последующим образованием стехиометрического соединения  $ZrCr_2$  в соответствии с диаграммой состояния, представленной на рисунке 9 [19].

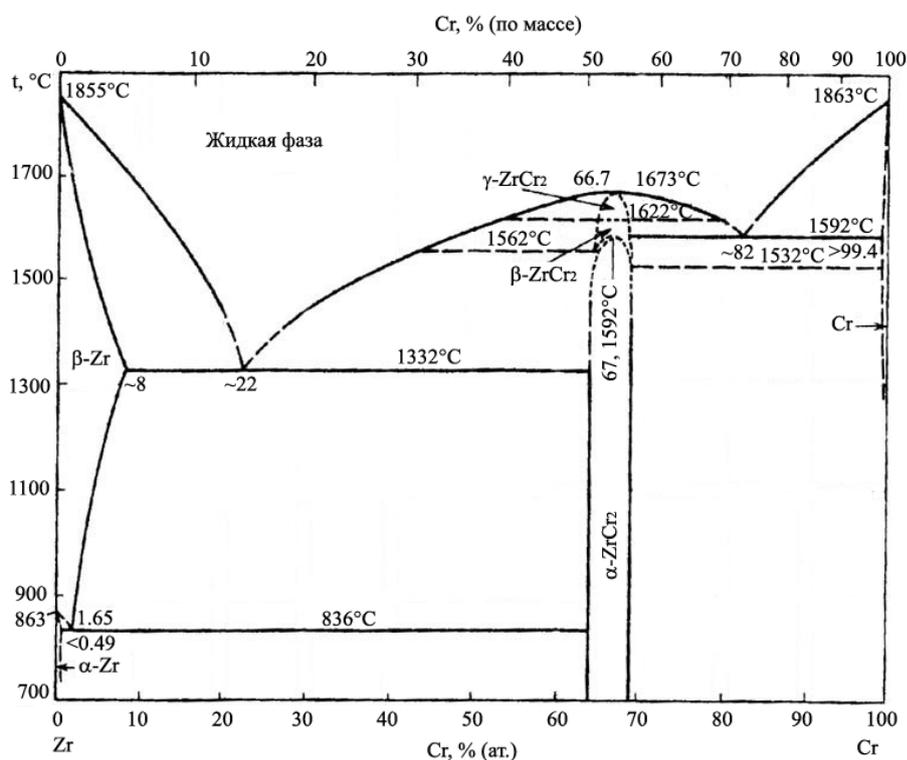


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы Zr-Cr [18].

Макроструктура материала, из которого изготавливается оболочка ТВЭЛов, является поликристаллической с размером зёрен  $\alpha$ -Zr в интервале 3÷4 мкм [20]. Ширина границ зёрен материала оболочек ТВЭЛов обычно не превышает 0.1÷0.2 мкм [21]. Производство труб оболочек связано с использованием метода холодной деформации с их последующим отжигом. Поскольку структура сплава Э110 характеризуется гексагональной плотной упаковкой, первоначально ожидалось, что деформационная обработка может приводить к появлению выраженной текстуры. Однако выполненные рентгеновские измерения показали, что после деформационного обжатия вдоль оси труб ориентируется гексагональной осью лишь небольшое (~10%) количество зёрен материала, а большая их часть оказывается ориентированной относительно оси труб под углами, близкими к 45° [21]. Выполненные нами дифракционные исследования фрагментов

внешней поверхности исходной и модифицированной оболочек до и после термобарической обработки не выявили наличия чётко выраженной текстуры.

При обсуждении особенностей различия влияния термобарического воздействия на поверхность исходной и модифицированной оболочек представлялось существенным обратить внимание на элементный состав барьерного слоя, появление которого зарегистрировано для модифицированной структуры. Его толщина составляет 100 нм, а состав –  $Zr_1Cr_{0.5}O_1$ . В то же время эта композиция может быть представлена в другой форме:  $(ZrO_2)+Zr_{0.25}+(ZrCr_2)_{0.25}$ . С точки зрения планарного восприятия такая форма предполагает, что 75% площади оказывается связанной с оксидной фазой циркония и альфа-циркония, а 25% соответствует наличию стехиометрического соединения  $ZrCr_2$ . При этом соотношение площадей поликристаллических блоков и меж блоковых границ обычно характеризуется соотношением, близким к 95% и 5% [20,21].

Таблица 1. Результаты аппроксимации спектров РОР ионов  $H^+$ , полученных для внешних поверхностей фрагментов исходной (а) и модифицированной (б) оболочек ТВЭЛов.

а)				б)			
Слой	Толщина, нм	Состав	Размер, мкм	Слой	Толщина, нм	Состав	Размер, мкм
1	100	$Zr_1O_3H_2$	5.45	1	400	$Zr_1O_{2.5}H_3$	2.4
2	3250	$Zr_1O_{2.5}H_1$		2	100	$Zr_1Cr_{0.5}O_1$	
3	1200	$Zr_1O_{2.2}H_{0.4}$		3	600	$Zr_1O_1$	
4	500	$Zr_1O_{1.5}H_{0.2}$		4	700	$Zr_1O_{0.8}$	
5	400	$Zr_1O_{0.8}$		5	600	$Zr_1O_{0.6}$	
6	400	$Zr_1O_{0.35}$	1.3	6	600	$Zr_1O_{0.35}$	2.4
7	400	$Zr_1O_{0.15}$		7	600	$Zr_1O_{0.27}$	
8	300	$Zr_1O_{0.1}$		8	600	$Zr_1O_{0.2}$	
9	200	$Zr_1O_{0.02}$		9	600	$Zr_1O_{0.1}$	
10	$7.5 \cdot 10^5$	$Zr_{0.95}Nb_{0.01}$	750	10	$7.5 \cdot 10^5$	$Zr_{0.95}Nb_{0.01}$	750

Согласно исследованиям особенностей взаимодействия оксидов  $ZrO_2$  и  $Cr_2O_3$  [22,23] при наличии хрома на поверхности циркония происходит первоначальное окисление хрома с последующим растворением хрома и кислорода в циркониевой матрице. При этом скорости диффузии, как кислорода, так и хрома оказывается на несколько порядков выше по границам зёрен в сравнении со скоростью диффузии по объёму кристаллов [24,25]. При этом следует заметить, что скорость поверхностной диффузии также значительно превышает скорость диффузии по объёму [25]. Атомный и ионный радиусы атомов хрома существенно меньше соответствующих параметров атомов кислорода [26]. Поэтому можно предполагать, что атомы хрома будут активнее, чем кислород проникать и заполнять зернограничные объёмы и прилегающие к ним области циркониевых кристаллов, формируя в них градиентное распределение атомов хрома. В рамках этого предположения представляется вполне возможным формирование вблизи границ зёрен областей с составом близким к  $ZrCr_2$ , суммарная площадь которых будет

превосходить величину, отражающую суммарную площадь границ зёрен до термобарической обработки оболочек ТВЭЛов. Наличие хрома в этих областях будет препятствовать проникновению атомов кислорода в объём модифицированной оболочки ТВЭЛа. Таким образом, можно ожидать, что размеры реального канала диффузионного проникновения кислорода в модифицированной структуре оказывается на четверть меньше в сравнении с оболочкой, не имевшей хромового покрытия. Кроме того, в модифицированной структуре, оказывается почти полностью блокированной возможность зернограничной диффузии кислорода. В рамках сделанного предположения можно было ожидать, что форма распределения кислорода по глубине в исходной и модифицированной оболочках, если не идентичными, но, по крайней мере, похожими со снижением приблизительно на четверть содержанием атомов кислорода. Прямого количественного совпадения для распределения атомов кислорода по глубине на основании данных, представленных в таблице 1, не наблюдается, но прослеживается их похожесть для углублённых слоёв этих оболочек. Само проникновение кислорода в материал циркония на основании представленных в таблице данных предположительно имеет последовательный многостадийный характер, как это предполагалось в работах, посвящённых изучению особенностей окисления циркония [24,27]. Как показал анализ поведения циркония при повышенном давлении, в условиях выполненных нами исследований, влиянием этого фактора на диффузию кислорода можно пренебречь, поскольку существенное влияние на диаграммы состояния с участием Zr статического и динамического давления возникает при величинах порядка 10000 атмосфер [27,28].

Весьма существенным фактором модификации внешней поверхности оболочки ТВЭЛа тонкоплёночным хромовым покрытием явилась блокировка проникновения в материал атомов водорода. Размер атомов и ионов водорода существенно меньше этих величин для кислорода [26]. Поэтому в условиях термобарического воздействия пароводяной смеси на немодифицированную структуру атомы водорода активно диффундируют в материал по границам зёрен с окончательным образованием гидрида циркония  $ZrH_2$  через последовательное образование целого ряда гидридных фаз  $Zr_xH$  [30,31]. Проникновение в зернограничные области атомов хрома приводит к образованию интерметаллида  $ZrCr_2$ , структура которого характеризуется существенно более высокой плотностью атомной упаковки в сравнении  $\alpha$ -Zr [32]. Возникновение интерметаллоидной структуры в зернограничных областях материала затрудняет диффузию атомов водорода через эти области, что активно блокирует проникновение этих атомов в объём материала. Таким образом, модификация внешней поверхности оболочки ТВЭЛа тонкоплёночным хромовым покрытием позволяет повысить их коррозионную устойчивость, как к окислению, так и наводороживанию материала.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Выполненные в работе исследования по повышению стойкости к коррозии оболочки ТВЭЛа, изготовленной из материала Э110, модифицированного путём нанесения на внешнюю поверхность тонкоплёночного Cr покрытия, действительно показали определённое улучшение этого параметра в условиях, частично моделирующих рабочие условия функционирования ВВЭР. Используемые в работе термобарические условия не включили параллельное влияние на материал оболочки мощного нейтронного потока вместе с воздействием продуктов ядерных реакций, инициирующих

энергетический выход, которые в состоянии ухудшить конструкционные параметры оболочки и облегчить кислородно-водородную диффузию. Однако полученные результаты в свете ранее выполненных исследований с использованием микронных хромовых покрытий и применение хрома в качестве модифицирующей структурной добавки позволяют предположить, что модифицирование поверхности тонкоплёночным покрытием определённой толщины, способной образовать в термобарических условиях области с содержанием интерметаллида  $ZrCr_2$  такого размера, который будет в состоянии создать эффективный коррозионный барьер, способный существенно повысить время стабильной работы ТВЭЛов.

Авторы благодарят за постановку задачи и эффективное руководство исследованиями на их начальном этапе профессора Б.А. Калина, а также коллектив кафедры радиационного материаловедения № 9 МИФИ. Работа проведена в рамках выполнения Государственного задания № 075-00296-24-01 в лаборатории рентгеновской кристаллооптики Института проблем технологии микроэлектроники РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дементьев Б.А., Ядерные энергетические реакторы. Москва: Энергоатомиздат 352 стр. (1990)
2. Самойлов А.Г., Волков В.С., Солонин М.И., Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. Москва: Энергоатомиздат 400 стр. (1996)
3. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов (в 2<sup>х</sup> книгах), кн. 1, под ред. Решетникова Ф.Г. Москва: Энергоатомиздат 320 стр. (1995)
4. Бескоровайный Н.М., Калин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И., Конструкционные материалы ядерных реакторов. Москва: Энергоатомиздат 704 стр. (1995)
5. Чернов И.И., Углов В.В., Калин Б.А. и др., Конструкционные и функциональные материалы ядерных энергетических установок. Минск: Вышэйшая школа 239 стр. (2021)
6. Кравченко В.В., Циганкова С.Д., Энергетика, Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ, 63(1) 89-98 (2020).
7. Мелеховец А.Ю., Пышин И.В., ВАНТ, Сер. Физика ядерных реакторов. вып. 3 67-85 (2019).
8. Азаренко Н.А., Кириченко В.Г., Коваленко О.В., Нестаренко Р.С., ВАНТ. № 4 (104) 42-48 (2016).
9. Петельгузов И.А., ВАНТ, № 2(78) стр. 114-119 (2012).
10. Kim H.G., Kim I.H., Jung Y.I. and all, J. Nucl. Mater., 465 531-539 (2016).
11. Егоров В.К., Егоров Е.В., Калин Б.А., Сафонов Д.А., ПТЭ, №1 172-180 (2021).
12. Wagner W., Pruss A., J. Phys. Chem. Ref. Data, 31 387-535 (2002).
13. Nastasi M., Mayer J.M., Wang Y., Ion Beam Analysis, Fundamentals and Application, Boca Raton: CRC Press, p. 434 (2015).
14. Johanson S.A.E., Campbell J.L., Malquist K.G., Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE), New York: Wiley, p. 451 (1995).
15. Doolittle L.R., NIM, 9 344-351 (1985).

16. Klockenkamper R., Von Bohlen A., Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods, New York: Wiley, p. 519 (2015).
17. Егоров Е.В., Егоров В.К., Котова А.А., Борисов С.А., Успехи прикладной физики, 7(4) 401-430 (2019).
18. Bertin E.P., Principles and practice of X-Ray Spectrometric analysis, New York: Plenum Press, p. 1079 (1975).
19. Диаграммы состояния двойных металлических систем (Справ. в 3<sup>х</sup> томах), под ред. Лякишева Н.П., Москва: Машиностроение (1996).
20. Вахрушева В.С., Сухомлин Г.Д., Дергач Т.А., Вопросы атомной науки и техники, Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 2(77) 27-32 (1999).
21. Никулин С.А., Циркониевые сплавы для ядерных энергетических реакторов (жаропрочные и радиационностойкие материалы), Москва: изд. «Учѐба», 92 стр (2007).
22. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V., Ceramic International, 27 247-250 (2001).
23. Yang J., Youssel M., Yildiz B., Phys. Chem. Chem. Phys., 19 3869-3883 (2017).
24. Arroyave R., Kaufman L., Eagar T.E., Calphad., 26(1) 95-118 (2002).
25. Mehrer H., Diffusion in Solids, Berlin: Springer 651 p (2007).
26. Общая и неорганическая химия, приложение под ред. акад. РАН Ю.А. Цивадзе, Москва: изд. МГУ, 41 (2022)
27. Черняева Г.П., Стукалов А.И., Грицина В.М., Вопросы атомной науки и техники, Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2(77) 71-85 (2000).
28. Молодец А.М., Гольшев А.А., Шахрай Д.В., Ковалёв Д.Ю., Физика твёрдого тела. 62(1) 59-68 (2020).
29. Greeff G.W., Brown J., Velisavljevic N., Rigg P.A., Phys. Rev. B, 105 184102 9 (2022).
30. Zuzek E., Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 11(4) 385-395 (1990).
31. Wang F., Gong H.R., International, J. of Hydrogen Energy, 37 12393-12401 (2012).
32. Кириченко В.Г., Ядерно-физическое материаловедение, Харьков: изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 469 стр. (2015)

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Егоров Владимир Константинович – кандидат физико-математических наук (ORCID: 0000-0001-6697-560X). Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, г. Черноголовка Московской обл. e-mail: egorov@iptm.ru

Егоров Евгений Владимирович – (ORCID: 0000-0003-1552-2859). Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, г. Черноголовка Московской обл. Институт радиотехники и электроники РАН, г. Фрязино Московская обл. e-mail: egorov@iptm.ru

Сеткова Татьяна Викторовна – кандидат химических наук (ORCID: 0000-0002-8344-2271). Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка Московской обл. e-mail: setkova@iem.ac.ru