

ТЕХНИКА ЯДЕРНОГО
ЭКСПЕРИМЕНТА

УДК 621.039.51+ 621.039.548.3

НЕРАЗРУШАЮЩАЯ ЭЛЕМЕНТНАЯ ДИАГНОСТИКА ПОВРЕХНОСТИ
ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ ИОННО-ПУЧКОВЫМИ И РЕНТГЕНОВСКИМИ
АНАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2021 г. В. К. Егоров^{a,*}, Е. В. Егоров^{a,b,c}, Б. А. Калинин^d, Д. А. Сафонов^d

^a *Институт проблем технологии микроэлектроники РАН*

Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, 6

^b *Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН*

Россия, 125009, Москва, ул. Моховая, 11, корп. 7

^c *Финансовый университет при правительстве РФ*

Россия, 125993, Москва, Ленинградский просп., 49

^d *Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”*

Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 31

**e-mail: egorov@iptm.ru*

Поступила в редакцию 19.07.2020 г.

После доработки 09.08.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Представлена характеристика технологии изготовления оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭлов), ориентированных на водо-водяные энергетические реакторы (ВВЭР) с температурой теплоносителя 300–350°C, и указаны предполагаемые направления модификации ее поверхности. Обсуждается методическая база диагностики материалов, развитая на основе ионно-пучковых и рентгеновских методов, которая позволяет характеризовать параметры внешней и внутренней поверхности оболочки ТВЭла без изменения ее формы. Приведены экспериментальные данные, показывающие эффективность предлагаемого аналитического комплекса для характеризации поверхностных слоев оболочки ТВЭлов.

DOI: 10.31857/S0032816221010092

ВВЕДЕНИЕ

Основу современной ядерной энергетики составляют ядерные реакторы, функционирующие с использованием потоков тепловых нейтронов — так называемые водо-водяные энергетические установки. Наибольшее распространение получили подобные установки, работающие при температуре в активной зоне реактора 300–350°C. В этих условиях перегретая водо-паровая смесь, с одной стороны, является переносчиком тепловой энергии от тепловыделяющих элементов, расположенных в ядерном реакторе, к второму водяному контуру, обслуживающему парогенератор, а с другой — представляет собой среду для замедления нейтронного потока. Сами тепловыделяющие элементы (ТВЭлы) в этих установках играют роль преобразователей энергии, выделяемой в результате ядерных реакций, в тепло. Выделение тепла происходит в результате торможения в материале топливных таблеток ядерных осколков, возникающих в процессе распада ядер урана под действием потока тепловых нейтронов. Эта энергия, через оболочку ТВЭла, забирается омывающим ее теплоносителем. Прин-

ципально конструкция тепловыделяющего элемента достаточно проста. Он состоит из тонкостенной цилиндрической оболочки, в которую помещается ядерное топливо. Материалом ядерного топлива для таких ТВЭлов является окись урана, приготавливаемая в форме таблетки с центральным отверстием. Продольное сечение тепловыделяющих элементов подобной конструкции показано на рис. 1. Несмотря на внешнюю простоту, технология изготовления ТВЭлов является сложной многофункциональной процедурой с набором определенных требований к выбору материала оболочки и последовательности технологических операций, гарантирующих ее механическую, коррозионную и радиационную устойчивость в процессе длительной эксплуатации в качестве составляющих устройств ядерных реакторов.

Важнейшим требованием к выбору материала для построения оболочки ТВЭла является максимально низкий уровень поглощения нейтронов. Экспериментальные исследования показали, что малым сечением захвата нейтронов характеризуются ядра атомов магния, алюминия и циркония

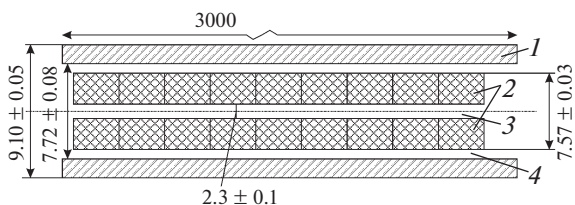


Рис. 1. Продольное сечение элемента твэла водо-водяного ядерного реактора. 1 – металлическая оболочка твэла; 2 – таблетка ядерного топлива; 3 – технологическое отверстие в таблетках; 4 – зазор между оболочкой и топливными таблетками, заполняемый ^4He под давлением.

[1]. Не менее важными факторами являются теплопроводность и механическая устойчивость конструкции твэла. Степень коррозионной стойкости оболочки тепловыделяющего элемента определяется свойствами ее внешней и внутренней поверхностей. Вследствие комплекса требований, предъявляемых к материалу оболочки твэлов, конкретный выбор оказывается компромиссным. Экспериментальный опыт показал, что наиболее подходящим материалом для изготовления оболочек твэлов водо-водяных ядерных реакторов с рабочей температурой активных зон 300–350°C является цирконий, легированный небольшим количеством ниобия [2].

Технология изготовления тонкостенных трубчатых оболочек из этого материала достаточно трудоемка [3]. Во-первых, исходный Zr должен быть очищен от примесей, особенно от присутствия гафния. Во-вторых, процедура получения тонкостенных труб большой длины должна обеспечить неизменность толщины стенок на всей ее длине при гомогенности структуры и состава материала. Далее, в процессе проведения мероприятий по повышению коррозионной устойчивости модификационная процедура должна обеспечить неизменность свойств по всей длине оболочки. На современном этапе развития техники водо-водяных ядерных реакторов проблема долговременной коррозионной устойчивости оболочек твэлов стала одним из главных препятствий к повышению их эффективности. Поэтому предпринимались попытки имплантационной [4] и диффузионной [5] модификации поверхности оболочек тепловыделяющих элементов, а также использования различных антикоррозионных покрытий [6].

В то же время как технология модификации поверхностей оболочки твэлов, так и изучение поверхностных слоев оболочек тепловыделяющих элементов, отработавших полный радиационный цикл, требуют наличия комплекса неразрушающей элементной и структурной диагностики поверхности без изменения формы элементов оболочки. В нашей работе предлагается методи-

ческая база, обеспечивающая комплекс аналитической диагностики, основанная на использовании ионно-пучковых и рентгеновских методов исследования материалов.

ИОННО-ПУЧКОВЫЕ И РЕНТГЕНОВСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛА

Аналитическая диагностика пленочных покрытий материальных объектов, модифицированных различными способами их поверхностных слоев, может выполняться целым рядом диагностических методов [7–12]. Их выбор определяется, с одной стороны, задачами элементного и структурного анализа, а с другой – ожидаемой толщиной покрытий или глубиной модификации поверхности. Задача повышения коррозионной устойчивости оболочек твэлов предполагает проведение как модификации внешних и внутренних поверхностей на глубину от нескольких нанометров до нескольких микрометров, так и разработку технологий получения защитных покрытий толщиной несколько микрометров. При этом предполагается выполнение элементной и структурной диагностики модифицированных областей без изменения формы трубчатых оболочек. Высокоэффективный элементно-размерный анализ пленок и поверхностных слоев материалов наноразмерных толщин возможен с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния (р.о.р.) высокоэнергетических потоков ионов гелия и водорода на исследуемых объектах [13]. Реализация этого метода возможна в рамках использования ионно-пучковых аналитических комплексов, примером которого является установка “Сокол-3” [14]. Метод ориентирован на определение элементного концентрационного профиля распределения элементов по толщине поверхностного слоя материала на глубину до 2 мкм с разрешением ~10 нм при использовании ионных пучков $^4\text{He}^+$ и до 15 мкм с разрешением ~30 нм в условиях рассеяния потоков ионов водорода. Для диагностики наличия в материалах следовых содержаний примесей параллельно с р.о.р.-измерениями осуществляется регистрация выхода характеристической рентгенофлуоресценции. Пределы обнаружения этих измерений находятся на уровне $10^{-6}\%$ ат. и даже лучше, в случае применения специальной геометрии [15]. На рис. 2 представлено схематическое изображение экспериментальной камеры ионно-пучкового комплекса “Сокол-3” с системой регистрации рассеянных ионов и выхода рентгенофлуоресценции. Метод р.о.р. является неразрушающим вследствие малых величин аналитических доз облучения и единственным абсолютным инструментальным методом элементной диагностики материалов. Абсолютность измерений достигается нормированием зарегистрированных спектров

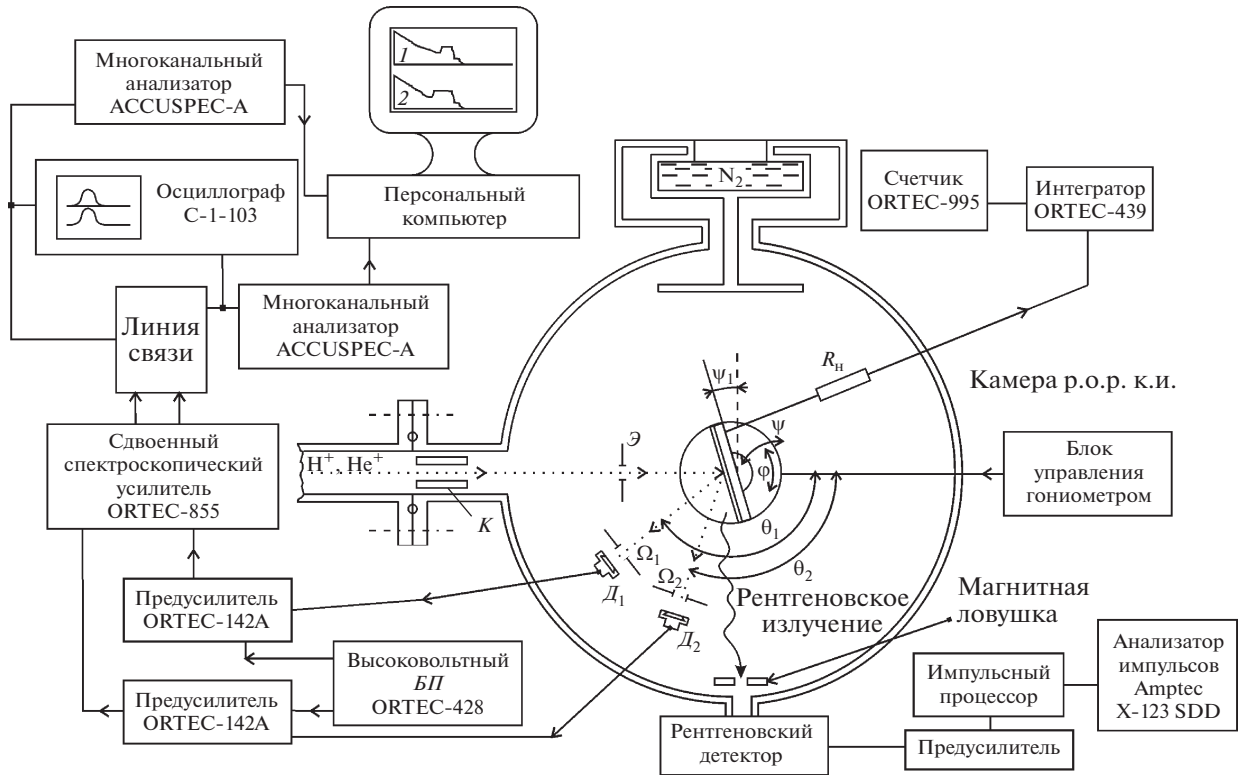


Рис. 2. Схема вакуумной камеры р.о.р. и р.ф.а.-диагностики (р.ф.а. – рентгенофлуоресцентный анализ) изучаемых объектов с использованием аналитического комплекса “Сокол-3” и системы регистрации рассеянных ионов и выхода характеристической рентгеновской радиации. БП – блок питания, Э – защитный экран, R_H – нагрузочное сопротивление (~ 1 кОм), K – коллиматор ионов, D_1 и D_2 – детекторы рассеянных ионов, Ω_1 и Ω_2 – телесные углы регистрации рассеянных ионов, θ_1 и θ_2 – углы регистрации рассеянных ионов, ψ и ϕ – углы пространственной ориентации мишени, ψ_1 – угол склонения мишени для предотвращения каналирования ионов; к.и. – каналирование ионов.

рассеяния на общее число ионов, попавших на тестируемый объект в течение сеанса измерений. Все измерения выполняются в условиях среднего вакуума на уровне 10^{-3} – 10^{-4} Па. Полученные в рамках применения установки “Сокол-3” экспериментальные спектры аппроксимируются с использованием компьютерной программы RUMPP, которая является модернизированной версией программы RUMP [16].

На рис. 3 показаны схемы выполнения ионно-пучковой и ионно-рентгенофлуоресцентной диагностики внутренней и внешней поверхностей элементов трубчатых конструкций без их деформирования. Поскольку диаметр ионного зонда составляет 1 мм, предлагаемая геометрия измерений не внесет искажений в результаты ионно-пучковой и рентгеновской элементной диагностики поверхностных слоев внутренней и внешней поверхностей оболочек твэлов в их исходном состоянии и после проведения модификации, а также после реального функционирования тепловыделяющего элемента в ядерном реакторе.

В качестве дополнительного рентгенодиагностического подхода к изучению изменения эле-

ментного состава по толщине поверхностных слоев внутренней и внешней поверхностей твэлов была использована разработанная нами оригинальная концепция метода рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения (п.в.о.) потока возбуждающего жест-

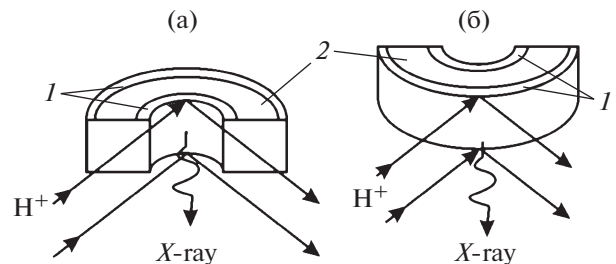


Рис. 3. Схемы р.о.р. и рентгенофлуоресцентных исследований распределения элементов по толщине поверхностных слоев внутренней (а) и внешней (б) поверхностей фрагментов цилиндрической оболочки твэла. 1 – поверхностные слои; 2 – объем цилиндрической оболочки. H^+ – первичный поток протонов высокой энергии.

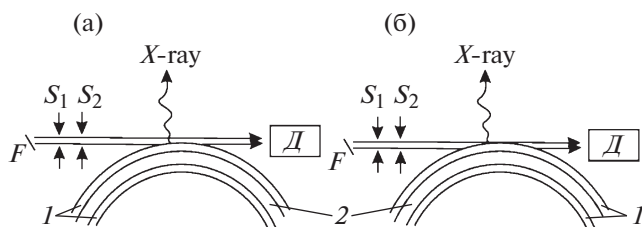


Рис. 4. Схемы модифицированной р.ф.а.п.в.о.-диагностики внешней поверхности цилиндрической оболочки твэла: **а** – в условиях неискаженной р.ф.а.п.в.о.-геометрии; **б** – в условиях полного перекрытия потока возбуждения фрагментом исследуемой оболочки. *F* – фокус источника излучения БСВ-24 (Ag). *1* – внутренний и внешний поверхностные слои оболочки твэла; *2* – объем оболочки твэла. *Д* – сцинтилляционный детектор.

кого рентгеновского излучения на изучаемой поверхности (р.ф.а.п.в.о.) [17]. Важнейшей особенностью стандартных р.ф.а.п.в.о.-измерений является использование явления полного внешнего отражения потока возбуждения, в рамках которого выход характеристической рентгеновской флуоресценции формируется приповерхностным слоем изучаемого объекта толщиной 3–5 нм. В результате, метод характеризуется резким понижением пределов обнаружения примесей в сравнении с рентгенофлуоресцентным анализом в стандартной геометрии и электронным микронзондовым анализом, а, кроме того, данные исследований, выполненные с использованием р.ф.а.п.в.о.-спектрометрии, оказываются свободными от влияния матричного эффекта. Идею модифицированного р.ф.а.п.в.о.-подхода иллюстрирует схема измерений, представленная на рис. 4. На схеме изображены источник излучения (фокус рентгеновской трубки БСВ-28 (Ag)) и формирователь потока, представляющий собой сборку из двух вертикальных взаимно сьюстированных обрезавших щелей S_1 и S_2 шириной 6 мкм и высотой 10 мм, расположенных друг от друга на расстоянии 100 мм [18], сцинтилляционного детектора со своей щелевой системой *Д*, образцедержателя, снабженного системой микрогоризонтальной подачи, и полупроводникового регистратора выхода характеристической рентгеновской флуоресценции. На рис. 4а поток возбуждения лишь касается вершины внешней поверхности образца диагностируемой трубки, а на рис. 4б – проиллюстрирована ситуация, когда образец полностью перекрывает возбуждающий рентгеновский микропучок. Поскольку его ширина в этой позиции нахождения образца составляет 15 мкм, полупроводниковый детектор регистрирует выход рентгеновского возбуждения с поверхностного слоя образца толщиной 15 мкм. Разработанный метод рентгеновской элементной диагностики оригинален и позволяет анализировать элементный состав на большую

глубину в сравнении с ионно-пучковой диагностикой материалов. В то же время метод не позволяет получить прямых сведений о распределении элементов по глубине, поскольку он не свободен от влияния матричных эффектов и при интерпретации полученных им данных необходим учет поглощения возбужденного характеристического излучения в изучаемом материале. Кроме того, необходимо учитывать и некоторое расширение области диагностики.

Аналогичные сведения по элементному составу поверхностного слоя внутренней поверхности трубчатого образца могут быть получены в той же геометрии измерений, но при существенном уменьшении (до 1 мм) вертикального размера потока возбуждения.

В качестве параметра, фиксирующего толщину слоя, возбуждаемого внешним рентгеновским пучком, была выбрана интенсивность проходящего потока, регистрируемого сцинтилляционным детектором.

ДИАГНОСТИКА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛА

Применение циркониевого сплава Э-110, легированного 1% ат. ниобия, в качестве материала оболочек твэлов показало его высокомеханическую и радиационную устойчивость в условиях работы в активных зонах водо-водяных энергетических установках. В то же время опыт длительной эксплуатации узлов реакторов, изготовленных из этого материала, продемонстрировал его недостаточную коррозионную стойкость, особенно к воздействию высокотемпературной пароводяной смеси. Поэтому повышение эксплуатационных свойств твэлов оказалось непосредственно зависящим от улучшения коррозионных свойств внешней поверхности их оболочек. Одним из наиболее эффективных средств повышения коррозионной стойкости цирконий-ниобиевых оболочек оказалось использование внешних хромовых покрытий [19]. Поэтому в процессе отработки технологии модификации оболочки твэла на ее внешнюю поверхность нами было нанесено хромовое покрытие. Оно было исследовано с помощью р.о.р.-измерений параллельно с зондированием внешней поверхностью оболочки без хромового покрытия. На рис. 5 представлены экспериментальные и теоретические спектры, полученные в течение этих измерений, а также спектр р.о.р. толстой пленки окиси циркония, которая также имеет перспективы использования в качестве возможного протектора от коррозионного воздействия высокотемпературной пароводяной смеси. Теоретическая аппроксимация спектров р.о.р. соединений, содержащих атомы циркония, связана с определенными трудностями, поскольку

ку этот элемент, в отличие от элементов, расположенных рядом в периодической таблице (Y и Nb), характеризуется наличием целого ряда стабильных изотопов (^{90}Zr – 52%, ^{91}Zr – 11%, ^{92}Zr – 17%, ^{94}Zr – 17%, ^{96}Zr – 3%). Спектр р.о.р. ионов H^+ ($E_0 = 1.186$ МэВ) внешней поверхности образца немодифицированной оболочки (рис. 5а) представляет собой относительно однородную спектрограмму с резким подъемом в районе 545-го канала. На спектре наблюдается едва заметная ступенька в районе 436-го канала. Аппроксимационная обработка спектра показала, что эта ступенька отвечает за наличие в поверхностном слое образца толщиной в несколько сотен нанометров атомов кислорода в количестве 2–3% ат. Поскольку исходный состав оболочки представлялся как $\text{Zr}_{0.986}\text{Nb}_{0.01}\text{Fe}_{0.004}$, при наличии в объеме малого содержания кислорода, можно ожидать, что во внешнем поверхностном слое немодифицированной оболочки появился оксид циркония.

Экспериментальный и теоретический спектры ионов H^+ ($E_0 = 1.187$ МэВ) на рис. 5б получены для пленки оксида циркония (ZrO_2). Аппроксимация экспериментального спектра показала, что толщина оксидного слоя превышает 10 мкм, а состав близок к стехиометрическому. Данные спектры приведены вместе со спектрами исходной оболочки твэла, чтобы исключить всякие сомнения в наличии значительной концентрации кислорода в ее поверхностном слое. На рис. 5в представлены экспериментальный и теоретический спектры р.о.р. ионов H^+ ($E_0 = 1.182$ МэВ) внешней оболочки твэла, модифицированной путем нанесения хромового покрытия на ее поверхность. Предварительная аппроксимация экспериментального спектра показала, что на внешней поверхности оболочки нанесена пленка, содержащая значительное количество атомов хрома, толщиной 5.7 мкм, в которой имеется около 10% ат. кислорода и которая характеризуется наличием в структуре до 10% ат. либо водорода, либо структурных вакансий. Вследствие наличия технических трудностей диагностика водорода в материале не проводилась. На спектрах стрелками отмечены номера каналов, соответствующие энергиям рассеяния ионов водорода на ядрах атомов, находящихся на поверхностях исследованных объектов.

Параллельно с регистрацией спектров резерфордовского обратного рассеяния была выполнена запись спектров выхода характеристической рентгеновской флуоресценции исследованных объектов, которые возбуждались падавшим на эти объекты пучком протонов. Полученные спектры показаны на рис. 6. Спектры представлены в логарифмическом масштабе, поскольку интенсивность выхода характеристической рентгенофлуоресценции линий циркония и хрома существенно превышает интенсивность линий при-

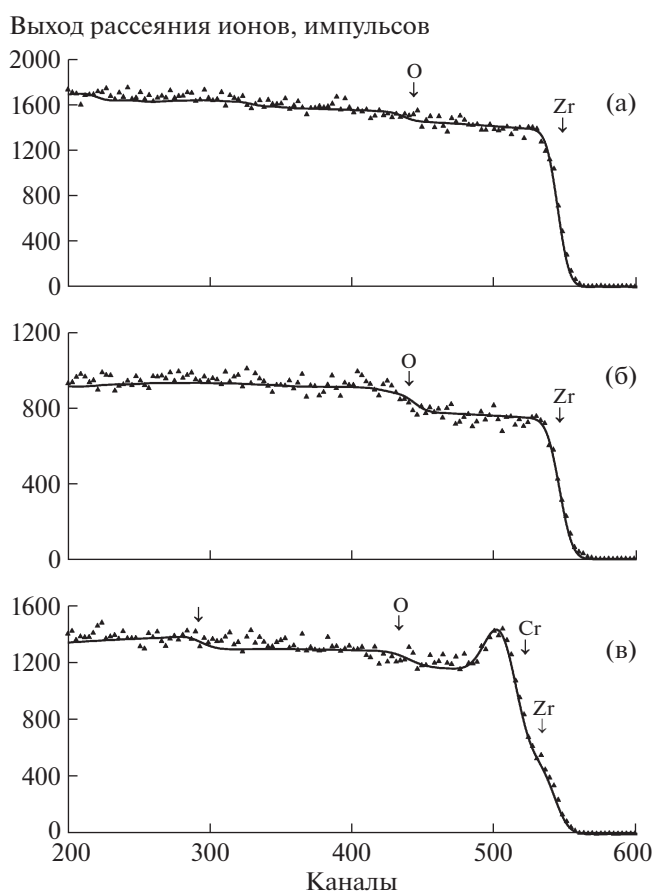


Рис. 5. Спектры р.о.р. ионов H^+ ($E = 1.18$ МэВ), полученные для внешней поверхности оболочки твэла с немодифицированной структурой (а), оболочки с окисью циркония на внешней поверхности (б) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромового покрытия (в). Стрелками отмечены энергии рассеяния ионов водорода на ядрах атомов, находящихся на поверхности образцов, и энергия, характеризующая резкое уменьшение концентрации Cr в исследуемой мишени. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

месных и легирующих элементов. Спектр протон-индуцированной рентгеновской эмиссии (PIXE – Proton Induced X-ray Emission), полученный для внешней поверхности немодифицированной оболочки твэла (рис. 6а), демонстрирует наблюдаемое отсутствие линий примесных компонентов, содержание которых, по крайней мере, не превышает уровень 1 ppm [20]. В то же время, в соответствии с исходными данными, в материале оболочки кроме атомов циркония присутствуют атомы ниобия в количестве ~1% ат. и атомы железа с содержанием <0.04% ат. Диагностика присутствия или отсутствия атомов кислорода в изучаемом материале не представляется возможным по техническим причинам. Дело в том, что рентгеновский детектор, встроенный в эксперимен-

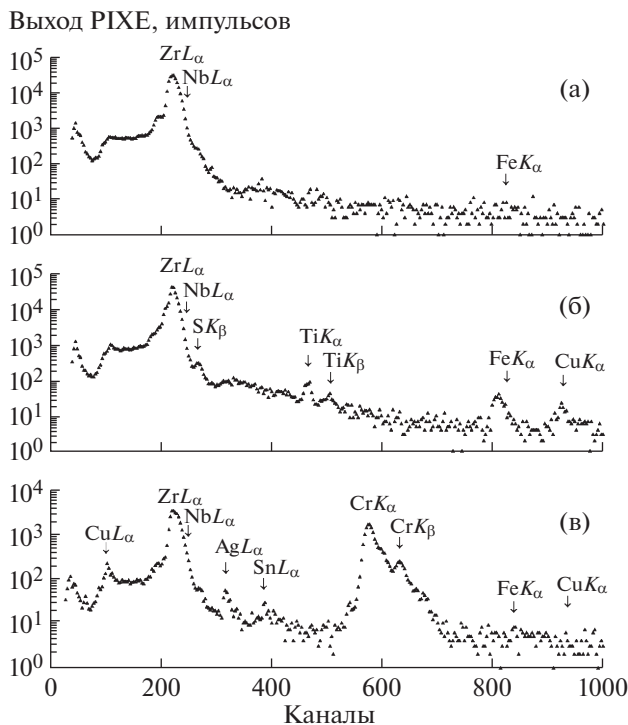


Рис. 6. Спектры протон-индуцированной рентгеновской эмиссии, полученные для внешней поверхности оболочки твэла с немодифицированной структурой (а), с толстой пленкой окиси циркония на внешней поверхности (б) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромового покрытия (в). Энергетическая цена канала 10 эВ/канал.

тальную камеру комплекса “Сокол-3”, оснащен входным Ве-окном толщиной 8 мкм, которое полностью поглощает излучение харктеристической линии кислорода OK_{α} ($E = 0.523$ кэВ). Линия NbL_{α} , положение которой соответствует 220-му каналу, полностью маскируется высокоинтенсивным пиком $ZrL_{\alpha\beta\gamma}$. Присутствие атомов Fe в материале оболочки ощущается по едва заметному осложнению в спектре в районе 630-го канала. При этом следует иметь в виду, что ионно-пучковая диагностика имеет локальный характер. Диаметр ионного зонда составляет 1 мм. Малая интенсивность выхода линии FeK_{α} , на приведенном спектре, свидетельствует о неравномерном распределении атомов железа в материале оболочке твэла. Количественная оценка содержания атомов Fe выполнена на основании усредненных данных, полученных при использовании измерений в ряде последовательно расположенных точек.

Спектр PIXE на рис. 6б, полученный для образца окиси циркония, демонстрирует большее элементное разнообразие. В материале на уровне нескольких ppm присутствуют атомы S, Sr и Cu, Ti на уровне нескольких сотен ppm. Линия NbL_{α} оказывается также замаскированной интенсив-

ным пиком $ZrL_{\alpha\beta\gamma}$. В спектре присутствуют линии неопознанных элементов. Как и в случае предыдущего спектра, на диаграмме отсутствуют линии ZrK_{α} ($E = 15.77$ кэВ) и ZrK_{β} ($E = 17.67$ кэВ), поскольку регистрируемый энергетический интервал ограничен 10 кэВ.

Спектр PIXE на рис. 6в, полученный для внешней поверхности оболочки твэла, модифицированной нанесением хромового покрытия, демонстрирует две интенсивные линии $ZrL_{\alpha\beta\gamma}$ и $CrK_{\alpha\beta}$. Кроме этих линий в спектре присутствуют линии FeK_{α} , SrL_{α} , AgL_{α} и CuL_{α} . Следует заметить, что в условиях PIXE-измерений хорошо возбуждаются низкоэнергетические рентгенофлуоресцентные линии в сравнении с линиями, соответствующими более высоким энергиям. Поэтому в дополнение к PIXE-исследованиям на рис. 7 представлены спектры р.ф.а.п.в.о., полученные для внешней поверхности исходной и модифицированной оболочек твэлов. Спектры зарегистрированы в геометрии полного внешнего отражения при нулевом угле падения потока возбуждения AgK_{α} в условиях касания пучка внешней поверхности анализируемого объекта (рис. 4а). Существенным отличием данных, получаемых в рамках р.ф.а.п.в.о.-измерений от PIXE элементной диагностики, является то, что эти данные являются усредненными для всего возбуждаемого поверхностного слоя этого объекта.

Спектр рентгеновской флуоресценции, характеризующий элементный состав внешнего поверхностного слоя немодифицированной оболочки твэла, приведенный на рис. 7а, показывает, что основным элементом, формирующим этот слой толщиной ~ 5 нм, является цирконий. Поскольку матричный эффект и эффект влияния поглощения выхода характеристической рентгенофлуоресценции в материале изучаемого объекта отсутствуют, а сечения возбуждения флуоресценции потоком AgK_{α} для атомов циркония и ниобия практически одинаковы, относительное содержание этих элементов в возбуждаемом слое может быть рассчитано на основании отношения интегральных интенсивностей линий выхода их рентгенофлуоресценции. Это соотношение показывает, что концентрация атомов Nb в поверхностном слое составляет 1.25% ат. В спектре также присутствует линия $ZrL_{\alpha\beta\gamma}$, однако ее интенсивность неизмеримо ниже в сравнении с ее интенсивностью в спектре, полученном в рамках PIXE-измерений, причем время регистрации PIXE-спектров на порядок меньше в сравнении с периодом набора р.ф.а.п.в.о.-спектров. Кроме того, в спектре присутствуют линия AgK_{α} ($E = 2.957$ кэВ), отражающая факт выполнения измерений в воздушной среде, и ряд линий, характеризующих наличие примесей в материале оболочки (FeK_{α} , CoK_{α} , NiK_{α} , CuK_{α} , ZnK_{α}). Содерж-

жание атомов Fe близко к 0.08% ат., концентрация остальных примесей не превышает 0.05% ат.

Спектр р.ф.а.п.в.о., полученный для поверхности модифицированной оболочки твэла (рис. 7б), демонстрирует существенные изменения в сравнении со спектром, характеризующим немодифицированную поверхность. На спектре наблюдаются два интенсивных дублета CrK_{α} , K_{β} и ZrK_{α} , K_{β} , линии $ZrL_{\alpha\beta\gamma}$, ArK_{α} , а также ряд линий легирующих (FeK_{α} , CuK_{α}) и примесных (CaK_{α} , TiK_{α} , ZnK_{α} , GaK_{α}) элементов. Весь этот набор элементов характеризует тонкий поверхностный слой оболочки, модифицированной нанесением хромового покрытия. Его оценочная толщина составляет 5 нм. Представленный спектр р.ф.а.п.в.о. позволяет предположить, что в процессе нанесения хромового покрытия происходило перемешивание осаждаемых атомов хрома со структурообразующим материалом подложки, по-видимому, с образованием интерметаллида $ZrCr_2$. При этом в тонком поверхностном слое концентрация легирующих компонентов составляет 8–10% ат. каждого элемента. Более того, в пленочном покрытии можно ожидать и некоторого наличия атомов кислорода и водорода, что представлялось весьма вероятным при аппроксимации спектра р.о.р. этого образца.

Дальнейшие исследования внешней поверхности оболочки твэла, модифицированной нанесением на нее хромового покрытия, выполненные с применением рентгеновского излучения, были проведены методом оригинально модифицированной спектроскопии в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения. На рис. 8 показана геометрия измерений и приведены экспериментальные данные, полученные в результате изменения положения изучаемого образца модифицированной оболочки твэла относительно потока возбуждающего рентгеновского излучения вдоль направления оси X. На полученной экспериментальной диаграмме представлены зависимости интегральных интенсивностей выхода рентгенофлуоресценции линий элементов, присутствующих в диагностируемом слое от глубины проникновения потока возбуждающего излучения в материал модифицированной оболочки с ее внешней стороны. По мере углубления потока возбуждения в материал оболочки наблюдается резкий рост интенсивности выхода хромовой и циркониевой рентгенофлуоресценции. В то же время увеличения интенсивности выхода рентгенофлуоресценции для линий FeK_{α} и CuK_{α} не наблюдается. Это дает основание утверждать, что атомы меди и железа в основном сосредоточены в тонком приповерхностном слое полученного покрытия толщиной до 10 нм, значительный объем которого составляет интерметаллид $ZrCr_2$. По мере углубления потока соотношение между интенсивностями выхода линий ZrK_{α} и CrK_{α} начинает меняться от 1:2 к

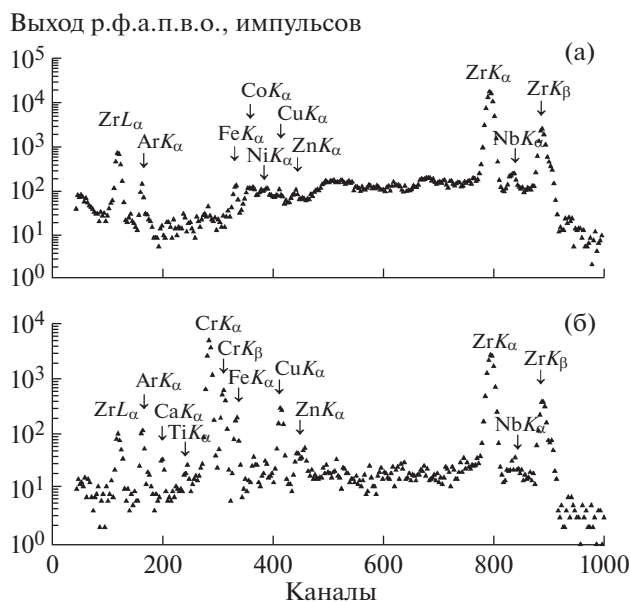


Рис. 7. Спектры р.ф.а.п.в.о., полученные для внешней поверхности оболочки твэла с немодифицированной структурой (а) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромового покрытия (б). Энергетическая цена канала 20 эВ/канал.

1:1. Это дает основание предполагать, что защитное хромовое покрытие представляет собой смесь интерметаллида и α -циркония с постепенным увеличением доли последнего по мере приближения к интерфейсу: покрытие/подложка. В то же время следует признать, что полученные результаты имеют чисто качественный характер, поскольку из геометрических соображений ясно, что при углублении оболочки твэла в возбуждающий поток изменение интенсивности выхода рентгенофлуоресценции не является прямым отражением распределения атомов по толщине покрытия.

ОБСУЖДЕНИЕ

Предложенный в работе методический подход был использован для изучения элементного состава внешней поверхности оболочек твэла до и после ее модификации путем нанесения хромового пленочного покрытия и показал свою принципиальную эффективность. Сравнительные исследования модифицированной и немодифицированной внешней поверхности оболочки твэла методом резерфордовского обратного рассеяния позволили определить, что толщина хромового покрытия составляет 5.7 мкм и оно может содержать некоторое количество кислорода и, предположительно, водорода. В качестве основного легирующего элемента в объеме материала оболочки использован ниобий с содержанием 1.25% ат. и в качестве дополнительного легирующего эле-

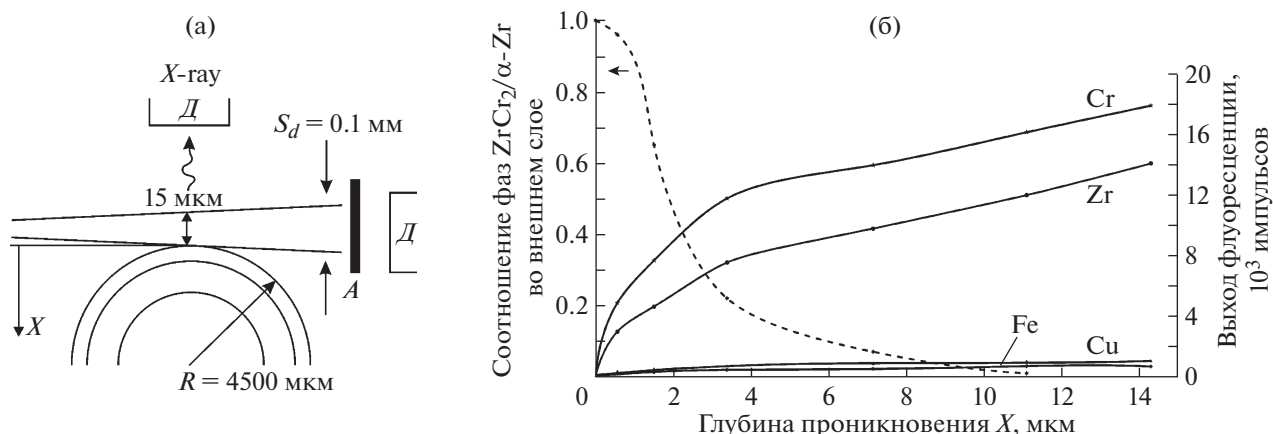


Рис. 8. Схема измерений выхода характеристической рентгеновской флуоресценции, представляющая собой специфическую модификацию р.ф.а.п.в.о.-измерений (а) и диаграммы зависимостей выхода рентгеновской флуоресценции ZrK_α , CrK_α , CuK_α и FeK_α для внешней модифицированной поверхности оболочки твэла от глубины проникновения в объем оболочки потока возбуждения (AgK_α) и соотношения содержания фаз $\text{ZrCr}_2/\alpha\text{-Zr}$ в ней (б). А – ослабитель потока.

мента Fe с содержанием около 0.08% ат. Модифицированная р.ф.а.п.в.о.-методика изучения элементного состава материала позволила определить, что хромовое покрытие в поверхностном слое толщиной 10 нм наиболее вероятно представляет собой интерметаллид ZrCr_2 , и в этом поверхностном слое сосредоточены элементы легирования Cu и Fe. Измерения показали, что концентрация хрома в покрытии по мере роста глубины тестирования уменьшается и на глубине около 6 мкм падает до его содержания в твердом растворе $\alpha\text{-Zr}$. В соответствии с фазовой диаграммой системы Cr–Zr, приведенной на рис. 9, содержание Cr в твердом растворе $\alpha\text{-Zr}$ не превышает

0.5% ат. В продолжении исследований необходимо выполнить хромирование оболочек твэлов и их термическую обработку в различных условиях с целью получения детальных сведений по формированию защитного поверхностного слоя покрытий. Проблема содержания кислорода в исходных и модифицированных поверхностях оболочки может быть успешно решена при включении в аппаратный комплект аналитической камеры установки “Сокол-3” рентгеновского детектора со сверхтонким входным окном, позволяющим регистрировать рентгенофлуоресцентный выход линии OK_α .

Вопрос возможного нахождения водорода в поверхностных слоях оболочки может быть решен в рамках спектрометрии ядер отдачи [22], которая, в частности, с успехом применялась в процессе исследований перовскитов с применением установки “Сокол-3” [23]. Предложенный в работе методический комплекс может быть расширен путем введения в его программу дифрактометрических исследований внутренней и внешней поверхностей оболочек для детализации фазовых отношений. В дальнейших исследованиях предполагается изучать не только оболочки, предназначенные для модельных исследований, но и элементы оболочек, поработавших в реальных ядерных реакторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной задачей представленной работы была разработка концепции эффективной элементной диагностики поверхности оболочки твэла без изменения формы этой оболочки. Приготовление таких оболочек является тонким, многостадийным процессом, в котором играет роль не

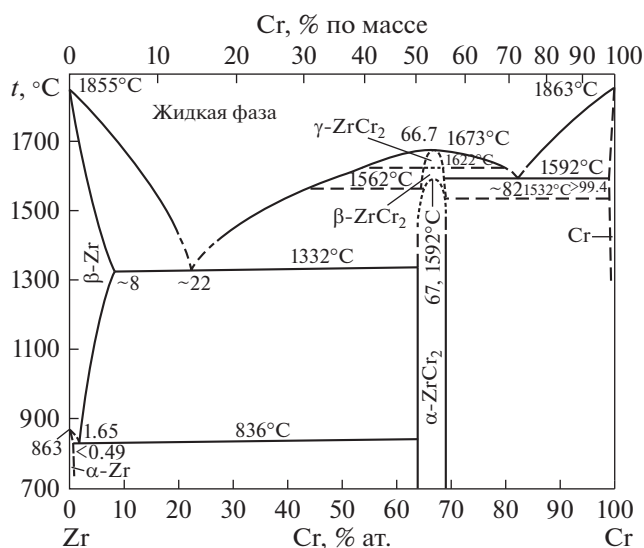


Рис. 9. Фазовая диаграмма системы Cr–Zr [21].

только элементный состав материала в объеме оболочки, но и ее поверхностей. Поэтому изменение формы при выполнении аналитических мероприятий может повлиять на результаты диагностики. Работа, выполненная нами в данном направлении, является пионерской и поэтому не лишена недостатков. Метод модифицированной р.ф.а.п.в.о.-диагностики материалов является эксклюзивным. Его полное методическое обоснование будет представлено в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бескорвайный Н.Н., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995.
2. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Ф.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994.
3. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. Кн. 1 / Под ред. Ф.Г. Решетникова М.: Энергоатомиздат, 1995.
4. Wu A., Ribis J., Brachet J.C., Clouet E., Lepretre F., Bordas E., Arnal B. // J. Nucl. Mat. 2018. V. 504. P. 289. doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.029
5. Матвеев А.В., Белых Т.А., Перехожев В.И., Синельников Л.П., Кружалов А.В., Неилов Ф.Г., Трифанов А.Г. Патент на изобретение 2199607 РФ // Оpubл. 27.02.2003. Бюл. № 6.
6. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Хазов И.А., Орлов В.К., Шлепов И.А., Никитин К.Н., Дубровский Ю.В., Денисов Е.А. // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 3. С. 5.
7. Вудраф Д., Делгач Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989.
8. Потанов А.И., Сясько В.А. Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий. СПб.: Гуманитика, 2009.
9. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989.
10. Schmidt B., Wetzig K. Ion beams in material processing and analysis. Wein: Springer, 2013.
11. Birkholz M. Thin film analysis by X-ray scattering. Weinheim: Wiley, 2006.
12. X-ray spectrometry, recent technological advances / Eds. K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken. N.Y.: Wiley, 2004.
13. Егоров В.К., Егоров Е.В., Афанасьев М.С. // Поверхность (рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования). 2013. № 7. С. 40.
14. Егоров В.К., Егоров Е.В. // Нано-Био-Инфо-Когно-Социо-Наука. Технологии. 2019. Т. 3(7). С. 29.
15. Egorov V., Egorov E., Afanas'ev M. // IOP Conf. Series. J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 808(1). P. 012002. https://doi.org/10.1088/1742-6596/808/1/012002
16. Doolittle L.R. // Nucl. Instrum. and Methods. 1985. V. 9. P. 344.
17. Klockenkamper R., von Bohlen A. Total X-ray Fluorescence analysis and related methods. N.Y.: Wiley, 2015.
18. Быков В.А., Егоров В.К., Егоров Е.В. Патент на изобретение 2486626 РФ // Оpubл. 27.06.2013. Бюл. № 18.
19. Куприн А.С., Белоус В.А., Брык В.В., Василенко Р.Л., Воеводин В.Н., Овчаренко В.Д., Толмачева Г.Н., Колодий И.В., Лунев В.М., Клименко И.О. // Вопросы атомной науки и техники. 2015. № 2 (96). С. 111.
20. Johanson S.A., Campbell J.L., Malquist K.G. Principles particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE). N.Y.: Wiley, 1995.
21. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997.
22. Hofsaas H. Forward Recoil spectrometry. N.Y.: Plenum, 1996.
23. Егоров В.К., Егоров Е.В., Афанасьев М.С. // Изв. РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78 (6). С. 700.