

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ

## ANALYTICAL ACCOMPANIMENT OF THE FUEL ROD CLADDING PRODUCTION TECHNOLOGY

**В.К.Егоров**<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0001-6697-560X), / egorov@iptm.ru

**Е.В.Егоров**<sup>1,2,3</sup>, **Б.А. Калинин**<sup>4</sup>, **Д.А. Сафоков**<sup>4</sup>

**V.K.Egorov**<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0001-6697-560X),

**E.V.Egorov, B.A.Kalin, D.A.Safokov**

<sup>1</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники РАН, г. Черноголовка, Московская обл.

<sup>2</sup>Институт радиотехники и электроники РАН, г. Москва

<sup>3</sup>Финансовый университет при правительстве РФ, г. Москва

<sup>4</sup>Московский инженерно-физический институт, г. Москва

*В работе дана краткая характеристика технологии изготовления оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), ориентированных на водо-водяные энергетические реакторы (ВВЭР) с температурой теплоносителя 300-350 °С, и указаны предполагаемые направления ее модификации. Обсуждается методическая база, развитая на основе ионно-пучковых и рентгеновских методов диагностики материалов, которая позволяет характеризовать параметры внешней и внутренней поверхности оболочки ТВЭЛа без изменения её формы. Приведены экспериментальные данные, показывающие эффективность предлагаемого аналитического комплекса для характеристики поверхностных слоев оболочки ТВЭЛов.*

*The work presents short characteristic of the fuel rod cladding production technology oriented on its application for the water-moderated water-cooled power reactors with coolant temperature range 300-350 °C. The experimental background is discussed for study of inner and external surfaces of the fuel rod cladding without its form variation based on ion beams and X-ray material diagnostic method. Experimental data manifested efficiency of the offered analytical equipment for the cladding characterization is presented.*

Ключевые слова: оболочки тепловыделяющих элементов, водо-водяные энергетические реакторы, методы диагностики материалов.

Key words: water-moderated water-cooled power reactors, fuel rod cladding, material diagnostic method.

### 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 °С. В этих условиях перегретая водо-паровая смесь, с одной стороны, является переносчиком тепловой энергии от тепловыделяющих элементов, расположенных в ядерном реакторе, ко 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 или тория под действием потока тепловых нейтронов. Эта энергия, через оболочку ТВЭЛа, забирается омывающим ее теплоносителем. Принципиально конструкция тепловыделяющего элемента достаточно проста. Он состоит из тонкостенной оболочки, в которую помещается ядерное топливо. Наиболее часто тепловыделяющие элементы имеют цилиндрическую форму небольшого диаметра, в которой в качестве оболочки применяются тонкостенные трубки. 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 подготовительных мероприятий, гарантирующих ее механическую, коррозионную и радиационную устойчивость в процессе длительной эксплуатации в качестве составляющих устройств ядерных реакторов.

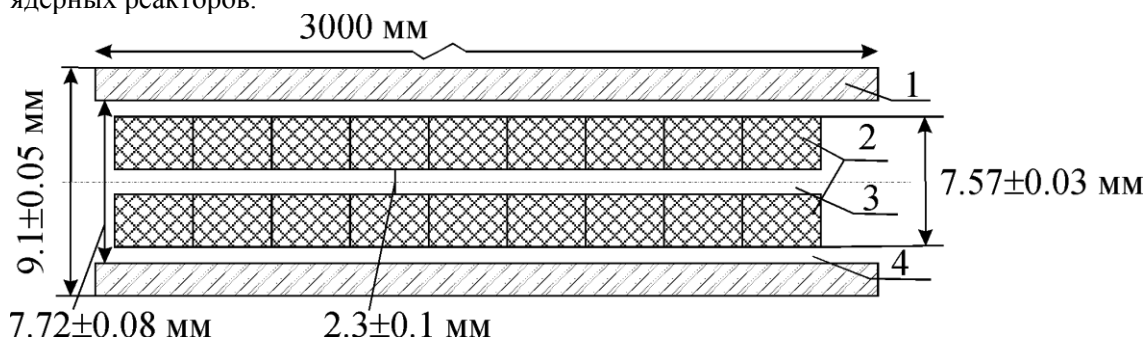


Рис.1. Продольное сечение элемента ТВЭЛа водо-водяного ядерного реактора. 1. Металлическая оболочка ТВЭЛа; 2. Таблетка ядерного топлива; 3. Технологическое отверстие в таблетках; 4. Зазор между оболочкой и топливными таблетками, заполняемый  $^4\text{He}$  под давлением.

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 [1]. Не менее важными факторами является теплопроводность и механическая устойчивость конструкции ТВЭЛа. Степень коррозионной стойкости оболочки тепловыделяющего элемента полностью определяется свойствами ее внешней и внутренней поверхностей. Вследствие широкой номенклатуры требований, предъявляемых к материалу оболочки ТВЭЛов, конкретный выбор оказывается компромиссным. Так оказалось, что по комплексу характеристик наиболее подходящим материалом для производства 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 неизменностью толщины стенок на всей ее длине при гомогенности структуры и состава материала. Далее, в процессе проведения мероприятий по повышению коррозионной устойчивости, внутренней и внешней поверхностей его оболочки, процедура их модификации должна сохранить неизменность свойств по всей длине устройства. 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 технология модификации поверхностей оболочки ТВЭЛов, так и изучение поверхностных слоев оболочек тепловыделяющих элементов, отработавших полный радиационный цикл, требует наличия аналитического сопровождения для их элементной и структурной диагностики без изменения формы элементов оболочки. В работе предполагается методическая база обеспечения такого сопровождения, основанная на комплексном использовании ионно-пучковых и рентгеновских методов исследования материалов.

### **ИОННО-ПУЧКОВЫЕ И РЕНТГЕНОВСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДИАГНОСТИКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛА**

Аналитическая диагностика пленочных покрытий материальных объектов и 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 резерфордского обратного рассеяния (РОР) 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 микрометров с разрешением около 10 нанометров при использовании ионных пучков  ${}^4\text{He}^+$  и до 15 микрометров с разрешением около 30 нанометров в условиях рассеяния потоков ионов водорода. Для диагностики наличия в материалах следовых содержаний примесей параллельно с РОР 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 РОР является неразрушающим, вследствие малых величин аналитических доз облучения. Он является единственным (помимо взвешивания) абсолютным инструментальным методом элементной диагностики материалов. Абсолютность измерений достигается нормированием зарегистрированных спектров рассеяния на общее число ионов, попавших на тестируемый объект к течению сеанса измерений. Все измерения выполняются в условиях среднего вакуума. Полученные экспериментальные спектры аппроксимируются с использованием компьютерной программы RUMPP, которая является модернизированной версией программы RUMP [16].

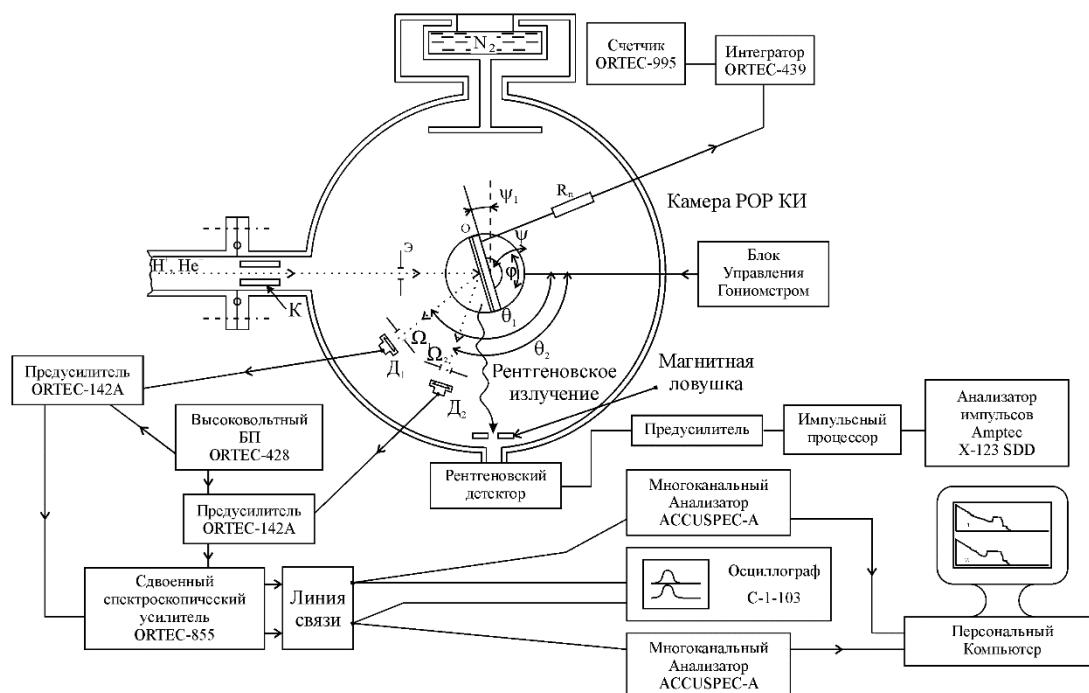


Рис.2. Схема вакуумной камеры POP и РФА диагностики изучаемых объектов аналитического комплекса Сокол-3 и системы регистрации рассеянных ионов и выхода характеристической рентгеновской радиации.

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

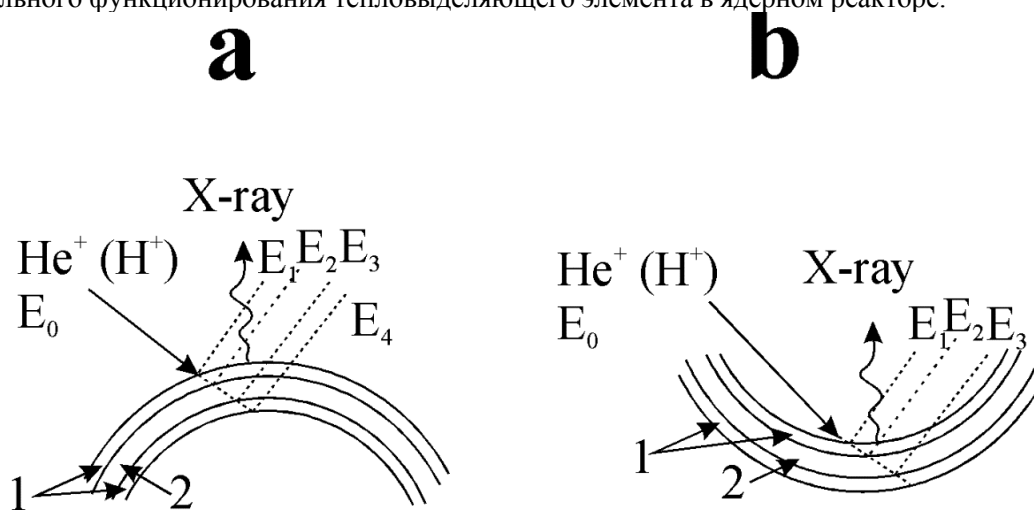


Рис.3. Схемы POP исследований распределения элементов по толщине поверхностных слоев внешней (а) и внутренней (б) поверхностей фрагментов цилиндрической оболочки ТВЭЛа. 1. Поверхностные модифицированные слои; 2. Объем цилиндрической оболочки.

В качестве рентгенодиагностического подхода к изучению изменения элементного состава по толщине поверхностных слоев внутренней и внешней поверхностей ТВЭЛов была использована модифицированная концепция метода рентгенофлуоресцентного анализа в условиях полного внешнего отражения потока возбуждающего жесткого рентгеновского излучения на изучаемой поверхности (РФА ПВО) [17]. Важнейшей особенностью РФА ПВО измерений является использование явления полного внешнего отражения потока возбуждения, в рамках которого выход характеристической рентгеновской флуоресценции формируется приповерхностным слоем изучаемого объекта толщиной 3-5 нанометра. 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 РФА ПВО спектрометрии оказываются свободными от влияния матричного эффекта. Идею модифицированного РФА ПВО подхода иллюстрирует схема измерений, представленная на рис. 4.

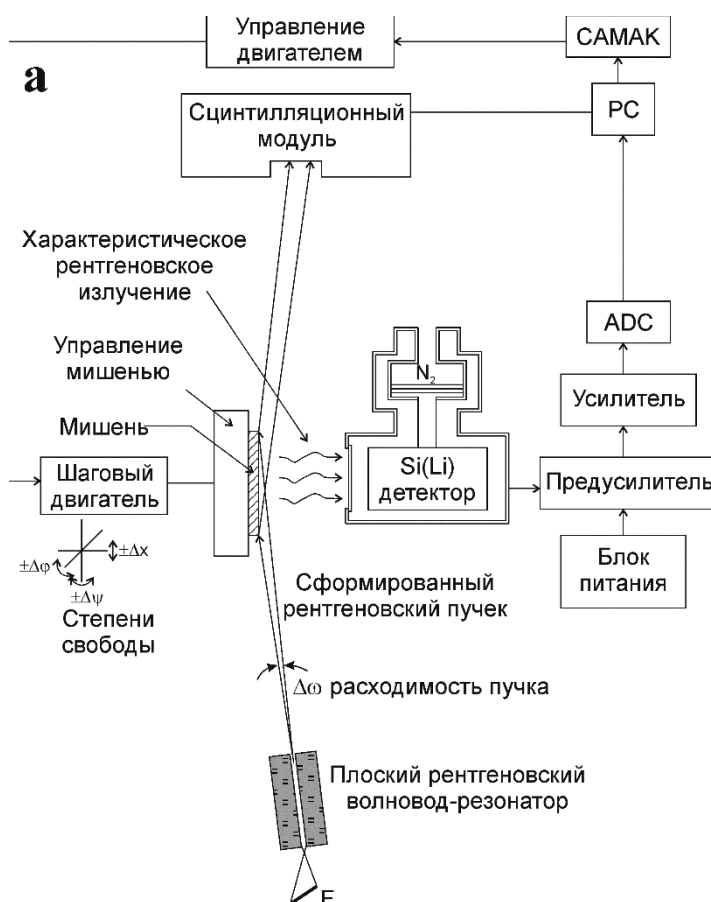


Рис.4. Схемы модифицированной РФА ПВО диагностики внешней поверхности цилиндрической оболочки ТВЭЛа. а. в условиях неискаженной РФА ПВО геометрии; б. в условиях полного перекрытия потока возбуждения фрагментом исследуемой оболочки.

На схеме изображен источник излучения (рентгеновская трубка БСВ-28 (Ag)), формирователь потока, представляющий собой сборку из двух вертикальных взаимно сьюстированных обрезаяющих щелей шириной 6 микрометров и высотой 10 мм, расположенных друг от друга на расстоянии 100 мм [18], сцинтилляционного детектора со своей щелевой системой, образцедержателя, снабженного системой микрогоризонтальной

подачи и полупроводникового регистратора выхода характеристической рентгеновской флуоресценции. В верхней части рисунка поток возбуждения лишь касается вершины внешней поверхности образца диагностируемой трубки, в нижней – проиллюстрирована ситуация, когда образец полностью перекрывает возбуждающий рентгеновский микропучок. Поскольку его ширина в этой позиции нахождения образца составляет 15 микрон, полупроводниковый детектор регистрирует выход рентгеновского возбуждения со всего объема образца, возбуждаемого этим пучком. 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.

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, регистрируемом сцинтилляционным детектором.

## **ДИАГНОСТИКА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОБОЛОЧКИ ТВЭЛА**

Применение циркониевых сплавов с небольшим содержанием ниобия, например, материала Э-110, легированного 1% ат. ниобия, в качестве материала оболочек ТВЭЛов показало его высокопрочную 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 паро-водяной смеси. Поэтому повышение эксплуатационных свойств ТВЭЛов оказалось напрямую 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 внешней поверхности оболочки ТВЭЛа на ее внешнюю поверхность нами было нанесено хромовое покрытие. Оно было исследовано с помощью РОР измерений одновременно с зондированием внешней поверхностью оболочки без хромового покрытия. На рис. 5 представлены экспериментальные и теоретические спектры, полученные в течение этих измерений, а также спектр толстой пленки окиси циркония, которая также рассматривается в качестве возможного протектора от коррозионного воздействия высокотемпературной паро-водяной смеси. Теоретическая аппроксимация спектров РОР соединений, содержащих атомы циркония, связана с определенными трудностями, поскольку этот элемент, в отличие от элементов, расположенных рядом в периодической таблице (Y и Nb), характеризуется наличием целого ряда стабильных изотопов ( $Zr^{90}$  – 52%,  $Zr^{91}$  – 11%,  $Zr^{92}$  – 17%,  $Zr^{94}$  – 17%,  $Zr^{96}$  – 3%). Спектр РОР ионов  $H^+$  ( $E_0=1.186$  МэВ) внешней поверхности образца немодифицированной оболочки, показанный на рис. 5а, представляет собой относительно однородную спектрограмму с резким подъемом в районе 545 канала. На спектре наблюдается едва заметная ступенька в районе 436 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  $Zr_{0.986}Nb_{0.01}Fe_{0.004}$  при наличии в объеме малого содержания кислорода, можно ожидать, что во внешнем поверхностном слое не модифицированной оболочки появился оксид циркония.

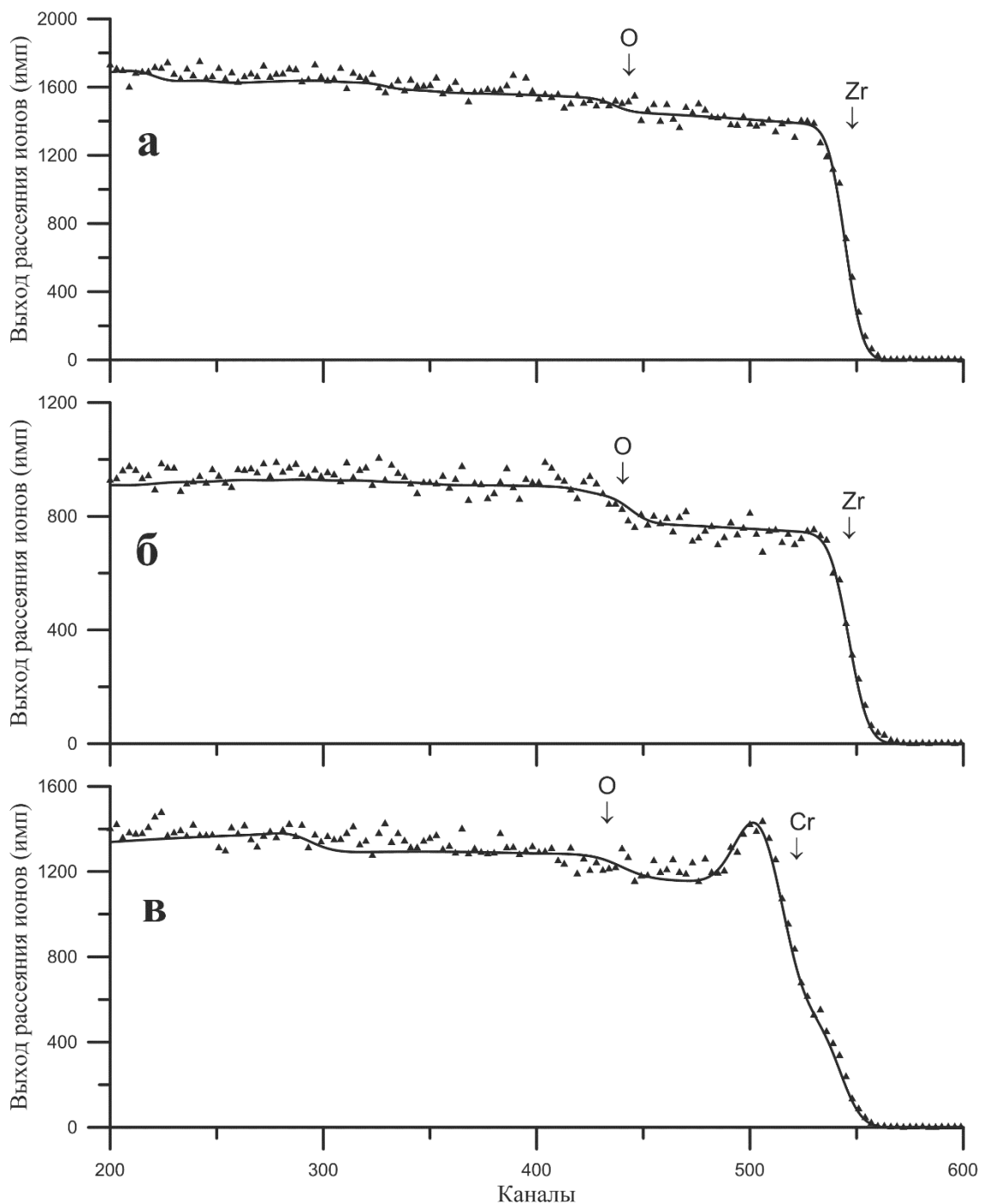


Рис.5. Спектры ROP ионов  $H^+$  ( $E=1.18$  МэВ), полученные для внешней поверхности оболочки ТВЭЛа с не модифицированной структурой (а), оболочки с окисью циркония на внешней поверхности (б) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромового покрытия (в). Стрелками отмечены энергии рассеяния ионов водорода на ядрах атомов, находящихся на поверхности образцов. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал.

Экспериментальный и теоретический спектры ионов  $H^+$  ( $E_0=1.187$  МэВ), показанные на рисунке 5б, получены для пленки оксида циркония ( $ZrO_2$ ). Аппроксимация экспериментального спектра показала, что толщина оксидного слоя превышает 10 микрон, 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 РОР 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 хрома толщиной 5.7 микронметра, содержащая около 10% ат. атомов кислорода и характеризуется наличием в структуре до 10% ат. либо атомов водорода, либо структурных вакансий. 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 представлены на рис. 6. Спектры представлены в логарифмическом масштабе, поскольку интенсивность выхода характеристической рентгенофлуоресценции линий циркония и хрома существенно превышает интенсивность примесных и легирующих элементов. Спектр протон индуцированной рентгеновской эмиссии (PIXE), полученный для внешней поверхности не модифицированной оболочки ТВЭЛа (рис. 6а), демонстрирует наблюдаемое отсутствие линий примесных и легирующих компонентов, и это при том, что пределы обнаружения, демонстрируемые этим методом, близки к 1 ppb [20]. В то же время, в соответствии с исходными данными, в материале оболочки кроме атомов циркония присутствуют атомы ниобия в количестве 1% ат., атомы железа с содержанием около 0.04% ат. и некоторое количество атомов кислорода. К сожалению, диагностика присутствия или отсутствия атомов кислорода в изучаемом материале не представляется возможным по техническим причинам. Дело в том, что рентгеновский детектор, встроенный в экспериментальную камеру комплекса Сокол-3, оснащен входным Ве окном толщиной 8 микронметров, которое полностью поглощает характеристическое излучения  $OK\alpha$  ( $E=0.523$  кэВ). Линия  $NbL\alpha$ , положение которой соответствует 220 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 канала. При этом следует иметь в виду, что ионно-пучковая диагностика имеет локальный характер. Диаметр ионного зонда составляет 1 мм. Малая интенсивность выхода линии  $FeK\alpha$ , по-видимому, свидетельствует о неравномерном распределении атомов железа в материале оболочке ТВЭЛа.

Спектр PIXE, полученный для образца окиси циркония, показанный на рисунке 6б, демонстрирует большее элементное разнообразие. В материале на уровне нескольких ppb присутствуют атомы Cu, Ti, S и Sr. Линия  $NbL\alpha$  оказывается также замаскированной интенсивным пиком  $ZrL\alpha\beta\gamma$ . В спектре присутствуют линии неопознанных элементов. Как и в случае предыдущего спектра, на диаграмме отсутствуют линии  $ZrK\alpha$  ( $E=15.77$  кэВ) и  $ZrK\beta$  ( $E=1.767$  кэВ), поскольку регистрируемый энергетический интервал ограничен 10 кэВ.

Спектр PIXE, полученный для внешней поверхности оболочки ТВЭЛа, модифицированной нанесением хромового покрытия, показанный на рисунке 6в, демонстрирует две интенсивные линии  $ZrL\alpha\beta\gamma$  и  $CrK\alpha\beta$ . Кроме этих линий в спектре присутствуют линии  $CuK\alpha$ ,  $SrL\alpha$ ,  $AgL\alpha$  и  $CuL\alpha$ . Возможное присутствие в материале атомов Fe маскируется вследствие высокой интенсивности выхода флуоресценции  $CrK\alpha\beta$ . Осложнение в спектре, наблюдаемое в районе 597 канала, по-видимому, связаны с проблемами функционирования рентгеновского детектора, установленного в аналитической камере ионно-пучкового комплекса, и не имеют отношения к результатам элементной диагностики.



В дополнение к ионно-пучковым исследованиям поверхностных слоев оболочек ТВЭЛов комплекс аналитического сопровождения технологии их изготовления и модификации предполагает использовать рентгеновские измерения.

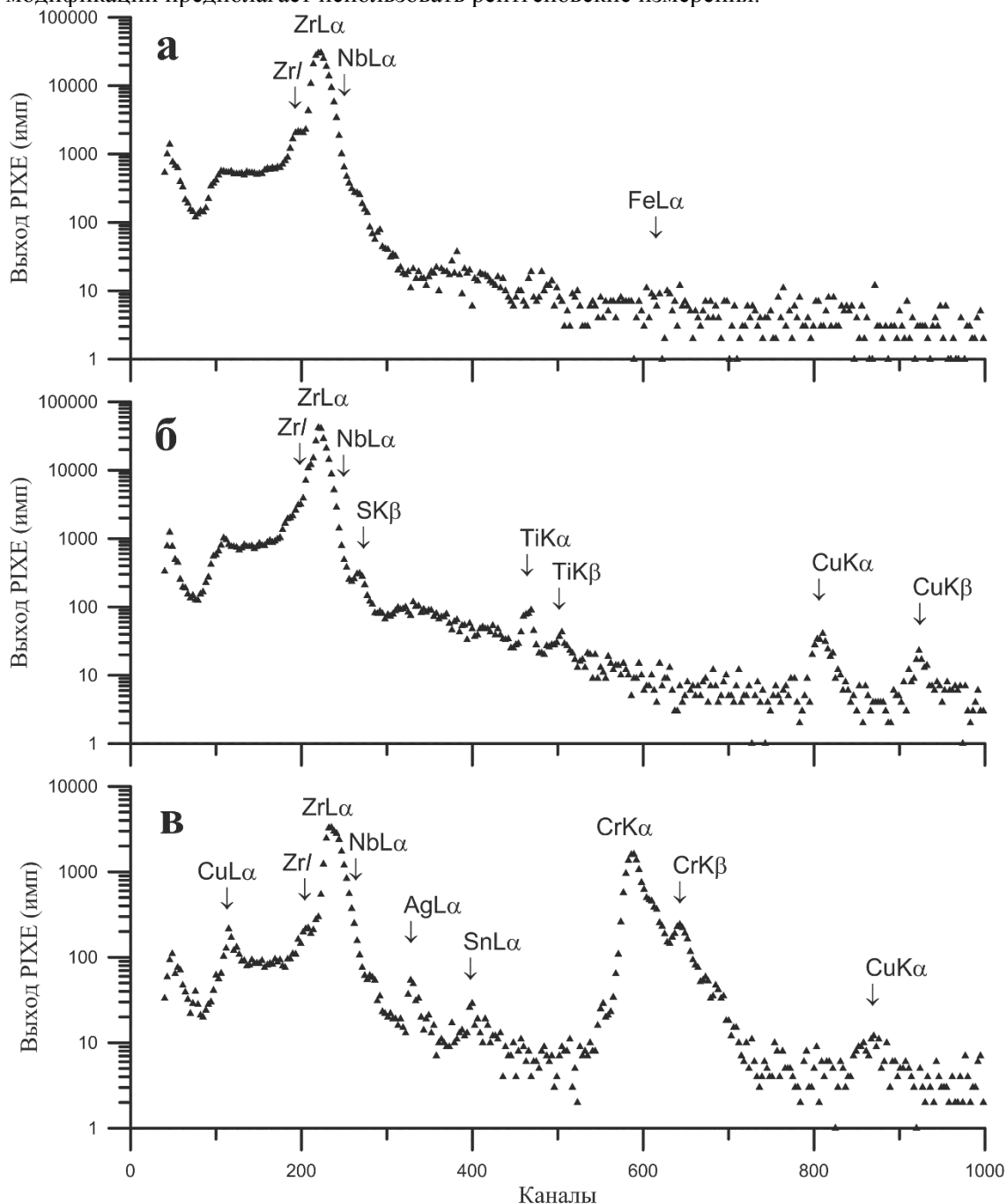


Рис.6. Спектры протон индуцированной рентгеновской эмиссии, полученные для внешней поверхности оболочки ТВЭЛа с не модифицированной структурой (а), с окисью циркония на внешней поверхности (б) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромового покрытия (в). Энергетическая цена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

На рис. 7 представлены спектры РФА ПВО, полученные для внешней поверхности исходной и модифицированной оболочек ТВЭЛов. Спектры получены в геометрии полного внешнего отражения при нулевом угле падения потока возбуждения AgK $\alpha$  в

условиях касания пучка внешней поверхности анализируемого объекта (рис. 4а). Существенным отличием данных, получаемых в рамках РФА ПВО измерений от РИХЕ элементной диагностики, является то, что эти данные являются усредненными сведениями для всего возбуждаемого поверхностного слоя этого объекта. В то же время, они не позволяют судить о степени равномерности распределении элементов в этом слое.

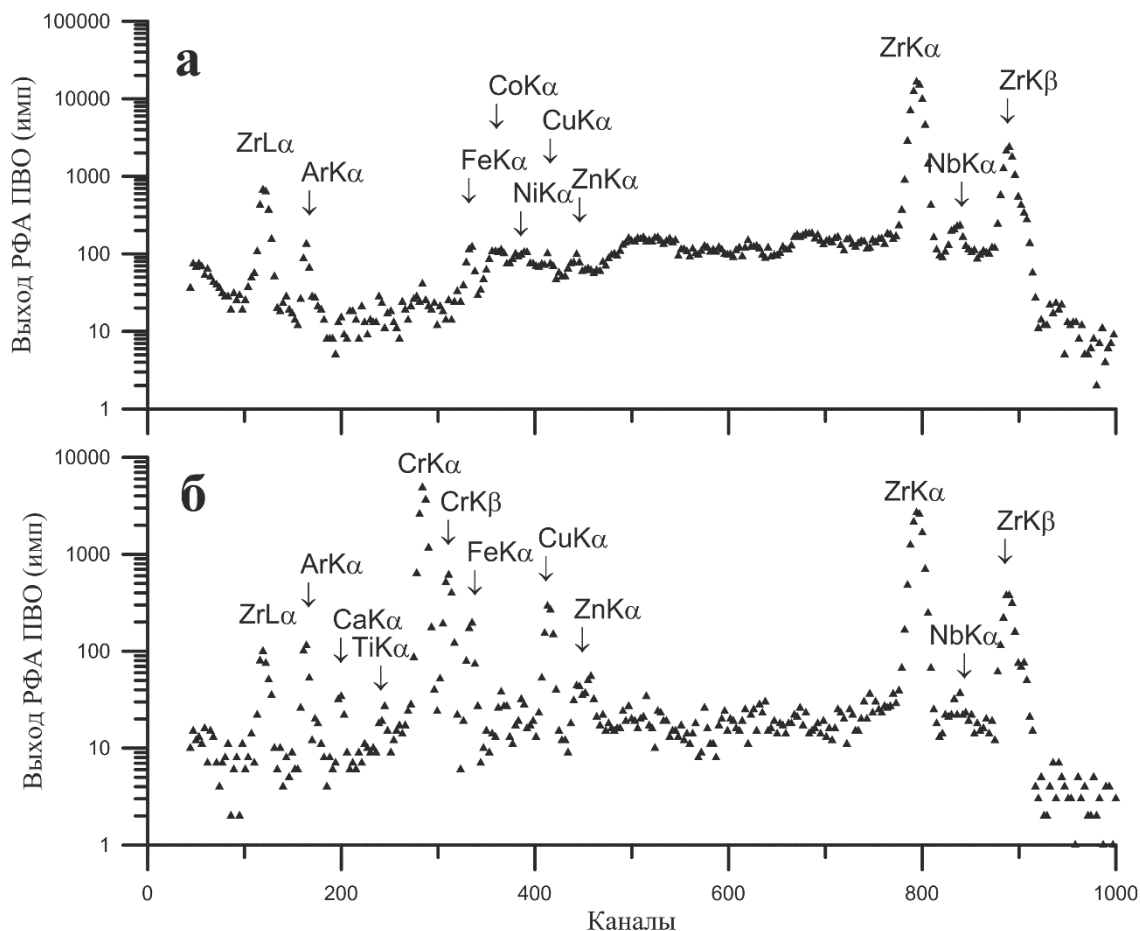


Рис.7. Спектры РФА ПВО, полученные для внешней поверхности оболочки ТВЭЛа с не модифицированной структурой (а) и оболочки с модифицированной внешней поверхностью путем нанесения хромированного покрытия (б). Энергетическая цена канала 20 эВ/канал.

Спектр рентгеновской флуоресценции, характеризующий элементный состав внешнего поверхностного слоя не модифицированной оболочки ТВЭЛа, приведенный на рисунке 7а, показывает, что основным элементом, формирующим этот слой толщиной около 5 нанометров, является цирконий. Поскольку матричный эффект и эффект влияния поглощения выхода характеристической рентгенофлуоресценции в материале изучаемого объекта отсутствуют, а сечения возбуждения флуоресценции потоком  $AgK\alpha$  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 РИХЕ измерений, причем время регистрации РИХЕ спектров на порядок меньше в сравнении с периодом набора РФА ПВО

спектров. Кроме того, в спектре присутствует линия  $ArK\alpha$  ( $E=2.957$  кэВ), отражающий факт выполнения измерений в воздушной среде, и ряд линий, характеризующих наличие примесей в материале оболочки ( $FeK\alpha$ ,  $CoK$ ,  $NiK\alpha$ ,  $CuK\alpha$ ,  $ZnK\alpha$ ). Содержание атомов Fe близко к 0.08% ат. концентрация остальных примесей не превышает 0.05% ат.

Спектр РФА ПВО, полученный для поверхности модифицированной оболочки ТВЭЛа (рисунок 7б), демонстрирует существенные изменения в сравнении со спектром, характеризующим не модифицированную поверхность. На спектре наблюдаются два интенсивных дублета  $CrK\alpha$ ,  $K\beta$  и  $ZrK\alpha$ ,  $K\beta$ , линии  $ZrLa\beta\gamma$ ,  $ArK\alpha$ , а также ряд линий легирующих ( $FeK\alpha$ ,  $CuK\alpha$ ) и примесных ( $CaK\alpha$ ,  $TiK\alpha$ ,  $ZnK\alpha$ ,  $GaK\alpha$ ) элементов. Весь этот набор элементов характеризует внешний поверхностный слой оболочки, модифицированной нанесением хромового покрытия. Его оценочная толщина по данным РОР измерений составила 5.7 микронметра. Представленный РФА ПВО 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 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 РОР этого образца.

Дальнейшие исследования внешней поверхности оболочки ТВЭЛа, модифицированной нанесением на нее хромового покрытия, выполненные с применением рентгеновского излучения, были проведены методом оригинально модифицированной спектрометрии в условиях полного внешнего отражения потока возбуждения. На рис. 8 показана геометрия измерений и экспериментальные данные, полученные в результате изменения положения изучаемого образца модифицированной оболочки ТВЭЛа относительно потока возбуждающего рентгеновского излучения вдоль направления оси X.

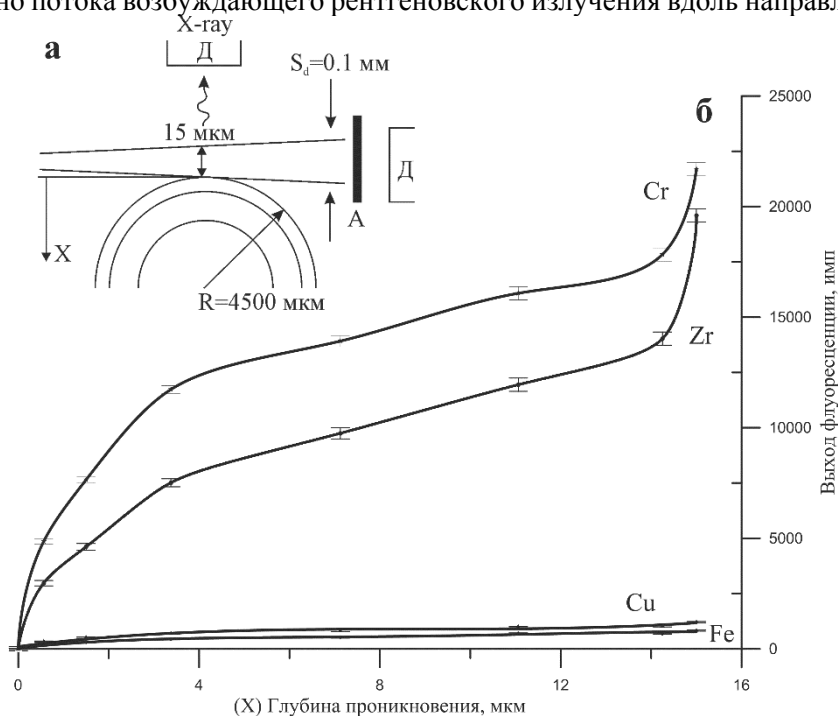


Рис.8. Схема измерений выхода характеристической рентгеновской флуоресценции, представляющая собой специфическую модификацию РФА ПВО измерений (а) и диаграмма зависимостей выхода рентгеновской флуоресценции для внешней модифицированной поверхности оболочки ТВЭЛа от глубины проникновения в объем оболочки потока возбуждения ( $AgK\alpha$ ). А – ослабитель потока.

На полученной экспериментальной диаграмме представлены зависимости интегральных интенсивностей выхода рентгенофлуоресценции 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  $FeK\alpha$  и  $CuK\alpha$  не наблюдается. Это дает основание утверждать, что атомы меди и железа в основном сосредоточены в тонком приповерхностном слое полученного покрытия толщиной до 10 нанометров, значительный объем которого составляет интерметаллид  $ZrCr_2$ . По мере углубления потока соотношение между интенсивностями выхода линий  $ZrK\alpha$  и  $CrK\alpha$  начинает меняться от 1:2 к 1:1. Это дает основание предполагать, что защитное хромовое покрытие представляет собой смесь интерметаллида и  $\alpha$ -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 комплекс аналитического сопровождения технологии изготовления и модификации поверхностей оболочки ТВЭЛа, а также изучения последствий их применения в реальных ядерных реакторах, был использован для изучения элементного состава внешней поверхности оболочек ТВЭЛа до после ее модификации путем нанесения хромового пленочного покрытия. Сравнительные исследования модифицированной и не модифицированной внешней поверхности оболочки ТВЭЛа методом резерфордовского обратного рассеяния показали, что толщина хромового покрытия составляет 5.7 микрометра и оно содержит некоторое количество кислорода и предположительно, водорода. В качестве основного легирующего элемента в объеме материала оболочки использован ниобий с содержанием 1.25% ат. и Fe с содержанием 0.04% ат. в качестве дополнительного легирующего элемента. Модифицированная РФА ПВО методика изучения элементного состава материала позволила определить, что хромовое покрытие на поверхности в основном представляет собой интерметаллид  $ZrCr_2$ , и в этом поверхностном слое сосредоточены элементы легирования Cu и Fe. В покрытии концентрация хрома по мере роста глубины уменьшается и в районе интерфейса падает до содержания в твердом растворе  $\alpha$ -Zr. В свете этих результатов необходимо выполнить повторное исследование методом резерфордовского обратного рассеяния ионов с использованием не только потоков ионов водорода, но и пучков ионов гелия, рассеяние которых характеризуется лучшим разрешением по глубине. Также, вероятно, необходимо выполнить модельное, последовательно хромирование оболочек ТВЭЛов с целью получения набора толщин 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  $OK\alpha$ .

Вопрос возможного нахождения водорода в поверхностных слоях оболочки может быть решен в рамках спектрометрии ядер отдачи [21], которая, в частности, с успехом применялась в процессе исследований перовскитов с применением установки Сокол-3 [22]. Предложенный в работе методический комплекс может быть расширен путем введения в его программу дифрактометрических исследований внутренней и внешней поверхностей оболочек. 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 эффективного аналитического сопровождения технологии изготовления и модификации поверхности оболочки ТВЭЛа без изменения формы этой оболочки. Приготовление таких оболочек является тонким, многостадийным процессом, в котором играет роль не только элементный состав материала в объеме оболочки, но и ее поверхностей. Изменение формы для выполнения аналитических мероприятий может повлиять на результаты диагностики. Работа, выполненная нами в данном направлении, является пионерской и поэтому не лишена недостатков, за которые в равной степени несут ответственность все авторы работы.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Н.Н. Бескорвайный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов, И.И. Чернов. Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995, 704 стр.
2. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Ф.Г. Решетников. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоатомиздат, 1994, 253 стр.
3. Ф.Г. Решетников, Ю.К. Бибилашвили, И.С. Головин и др. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов: в 2х книгах, книга 1. М.: Энергоатомиздат, 1995, 320 стр.
4. A. Wu, J. Ribis, J.C. Brachet and all. HRTEM and chemical study of an ion-irradiated chromium/Zircaloy-4 interface // J. of Nucl. Mat. V504, 2018, pp. 289-299.
5. А.В. Матвеев, Т.А. Белых, В.И. Перехожев и др. Способ обработки циркониевых сплавов // Российский патент RU№2199607C2 от 07.07.2000.
6. С.В. Иванова, Э.М. Глаговский, И.А. Хазов и др. Модификация поверхности циркониевых компонентов ТВС реакторов на тепловых нейтронах с целью повышения их эксплуатационных свойств // Физ. Хим. Обработка материалов, 2009, №3, стр. 5-17.
7. Д. Вудраф, Т. Делгач. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989, 568 стр.
8. А.И. Потапов, В.а. Сясько. Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий. СПб: изд. Гуманистка, 2009, 903 стр.
9. Л. Фельдман, Д. Майер. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989, 342 стр.
10. B. Schmidt, K. Wetzig. Ion beams in material processing and analysis. Wein: Springer, 2013, 418 p.
11. M. Birkholz. Thin film analysis by X-ray scattering, Wienheim: Wiley, 2006, 356 p.
12. X-ray spectrometry, recent technological advances. Ed. by K. Tsuji, J. Injuk, R. Van Grieken // Wiley, 2004, 603 pages.
13. В.К. Егоров, Е.В. Егоров, М.С. Афанасьев. Возможности ионно-пучковых методов диагностики планарных наноструктур // Поверхность (рентг., синх. и нейтр. исследования). 2013, №7. С. 40-49.
14. В.К. Егоров, Е.В. Егоров. Ионно-пучковая диагностика легких элементов в материалах (обзор) // НБИКС, Наука, Технология. 2013, Т3(7), С. 29-48.
15. V. Egorov, E. Egorov, M. Afanas'ef. TXRF spectrometry at ion beam excitation // IOP Conf. Series, J. of Phys. Conf. Ser. 808, 2017, 012002.
16. L.R. Doolittle. Algorithm for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra // NIM. V9, 1985, P. 344-351.
17. R. Klockenkamper, A. von Bohlen. Total X-ray Fluorescence analysis and related methods. New York: Wiley, 2015, 519 p.

18. В.А. Быков, В.К. Егоров, Е.В. Егоров. Формирователь малорасходящихся потоков излучения // Российский патент RU№2486626 с приоритетом от 29.04.2010.
19. А.С. Куприн, В.А. Белоус, В.в. Брык и др. Вакуумно-дуговые хромовые покрытия для защиты сплава Zr1Nb от высокотемпературного окисления на воздухе // Вопросы атомной науки и техники. №2(96), 2015, С. 111-118.
20. S.A. Johanson, J.L. Campbell, K.G. Malquist. Principles particle induced X-ray emission spectrometry (PIXE). New York: Wiley, 1995, 451 p.
21. H. Hofsas. Forward Recoil spectrometry. New York: Plenum, 1996, 278 p.
22. В.К. Егоров, Е.В. Егоров, М.С. Афанасьев. Возможности ионно-пучковой диагностики тонкопленочных эпитаксиальных и неориентированных структур // Изв. РАН, Серия физическая. Т78(6), 2014, С. 700-704.

## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВЫРАБОТКИ МИШЕНИ ПЛАНАРНЫХ МРС**

### **PREDICTION OF TARGET EROSION OF PLANAR MSS**

**А.Г Колесников<sup>1</sup>**, / [torgcentr2004@mail.ru](mailto:torgcentr2004@mail.ru)  
**Т.А Смолянин<sup>1</sup>, Н.В Горбунов<sup>2</sup>, Ю.А. Крюков<sup>1</sup>**

**A. G Kolesnikov, T. A. Smolyanin, N. V. Gorbunov, Yu. A. Kryukov**

<sup>1</sup>ГБОУ ВО Московской области «Университет «Дубна», Московская обл.

<sup>2</sup>Международная межправительственная научно-исследовательская организация «Объединенный институт ядерных исследований», г. Дубна, Московская обл.

*Предложена упрощённая модель магнетронного разряда с выводом полуэмпирических формул, позволяющих, зная или вычисляя распределение магнитного поля над поверхностью мишени с помощью программы ELCUT для расчёта полей, прогнозировать форму эрозии мишени МРС. Разработана программа вычисления Pretarger на основе MATLAB. Необходима обкатка программы на сравнение прогнозируемой эрозии с выработанными мишенями для разнообразных магнетронов.*

*A simplified model of the magnetron discharge is proposed with the output of semi-empirical formulas that allow, knowing or calculating the distribution of the magnetic field over the target surface using the ELCUT program for calculating fields, to predict the shape of the MSS target erosion. A calculation program called Pretarger based on MATLAB has been developed. It is necessary to run the program to compare the predicted erosion with the developed targets for various magnetrons.*

**Ключевые слова:** *магнетронная распылительная система, эрозия мишени, магнетронный разряд, магнитная система магнетрона.*

**Keywords:** *magnetron sputtering system, target erosion, magnetron discharge, magnetic system of the magnetron.*

## **ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время использование магнетронных распылительных систем (МРС) находит всё более расширяющиеся области применения. Конструкционная особенность магнитной системы магнетронов является причиной неоднородного распыления материала с поверхности мишени, характеризующегося неоднородной эрозией мишени.