

ТЕХНИКА ЯДЕРНОГО
ЭКСПЕРИМЕНТА

УДК 621.039

СТОЙКОСТЬ К КОРРОЗИИ ОБОЛОЧЕК ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИХ
ЭЛЕМЕНТОВ
В ПАРОВОДЯНОЙ СМЕСИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ

© 2026 г. В. К. Егоров^а, Е. В. Егоров^{а,б}, Т. В. Сеткова^с

^а *Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов
Российской академии наук*

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

^б *Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”
Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 31*

^с *Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского
Российской академии наук*

Россия, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, 4

Поступила в редакцию 29.04.2026

После доработки 08.07.2026

Принята к публикации 24.08.2026

Методом резерфордского обратного рассеяния ионов изучена коррозионная устойчивость исходной и модифицированной оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов в условиях воздействия пароводяной смеси высоких параметров. Модификация оболочек заключалась в нанесении хромового покрытия 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 до 2 мкм).

Ключевые слова: Оболочка тепловыделяющего элемента, сплав циркония, коррозия, окисление, защитное покрытие, резерфордское обратное рассеяние ионов

1. 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, а с другой стороны, должна обеспечить надежную 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 100 атм 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/м² и в условиях нейтронного флюенса около $1 \cdot 10^{27}$ нейтрон/м² [3]. Помимо нейтронного потока, оболочка бомбардируется еще и осколками продуктов ядерных реакций. Кроме того, существенным фактором при выборе материала для оболочки твэла является сечение поглощения нейтронов ядрами составляющих ее атомов. Комплексный учет параметров дал основание считать, что относительно оптимальными материалами 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], т.е. 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 ч. С целью повышения эффективности работы реакторов за счет увеличения периода коррозионной стабильности циркониевых оболочек делались попытки модификации структуры циркониевых сплавов путем введения в качестве примесей Fe, Sn, Cr, Al и ряда других элементов [8], однако более эффективным оказалось использование внешних пленочных покрытий и, в частности, применение хромовых пленок [9, 10]. При нанесении относительно толстого хромового покрытия было зарегистрировано появление интерметаллида $ZrCr_2$ [11].

В настоящей работе предпринята попытка изучения коррозионной устойчивости исходной оболочки твэла, изготовленной из сплава Э110, содержавшей 1% атомов Nb, и оболочки, модифицированной путем 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 рис. 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.

2. ЯЧЕЙКА, МОДЕЛИРУЮЩАЯ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПАРОВОДЯНОЙ СМЕСИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ОБОЛОЧКУ ТВЭЛОВ

Для моделирования условий воздействия пароводяной смеси высоких параметров на оболочку ТВЭЛА в работе использовалась ячейка из титанового сплава (рис. 1). Ячейка представляет собой герметичный сосуд, в верхней части которого предусмотрено запорное устройство. Рабочий объем ячейки заполнен экспериментальной жидкостью вместе с изучаемым объектом. Схема сборки ячейки позволяет частично моделировать взаимодействие поверхности элементов оболочки ТВЭЛА с пароводяной смесью в выбранных *PT*-условиях, что может представлять значительный научно-технический интерес. Выбранный нами режим частичного моделирования его реального функционирования состоял в сохранении барических условий (давление 100 атм), но с увеличением температуры смеси до 400 °С при уменьшении времени стационарного воздействия пароводяной смесью до 600 ч. В качестве жидкости использовалась дистиллированная вода, ее объем задавался в соответствии с коэффициентом заполнения ячейки по *PVT*-диаграммам [12]. Ячейка нагревалась в электрической печи сопротивления, температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой с точностью ± 3 °С. Воздействию пароводяной смеси подвергались элементы оболочки ТВЭЛА с хромовым покрытием толщиной 20 нм и без него. Покрытие внешней поверхности элемента оболочки осуществлялось по магнетронной технологии.

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

3. 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 Граафа ЭСУ-2. На рис. 2 представлена схема вакуумной камеры, позволяющей проведение исследований методами резерфордовского обратного рассеяния ионов (ROR) [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 ROR-измерений

реализуется путем регистрации рассеянных исследуемой мишенью ионов двухдетекторной системой и фиксации 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 является количественным (или абсолютным) диагностическим методом, поскольку оснащение камеры интегратором тока позволяет измерять флюенс пучка и нормировать зарегистрированные спектры на общее число падающих ионов. В процессе исследований были получены спектры РОР 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 ионно-пучкового аналитического комплекса Сокол-3...

Помимо использования возможностей метода резерфордовского 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 рис. 3 представлена схема спектрометра РФА ПВО. Исследования этим методом не требуют вакуумирования измерительного пространства. В отличие от методов с использованием стандартных РФА-спектрометров, данный метод накладывает жесткие 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 возможными шириной и угловой расходимостью, поверхность изучаемого объекта должна характеризоваться минимальными шероховатостью и волнистостью, а системе позиционирования необходимо обеспечивать возможность юстировки с шагом не хуже 0.01° . Метод позволяет определять усредненный состав тонкого поверхностного слоя по всей облучаемой площади объекта.

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

Уникальность измерений РФА ПВО 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 дает 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, т. е. не требующий применения эталонов и стандартов точно так же, как при выполнении РОР-измерений.

Рис. 4. Схемы модифицированной диагностики РФА ПВО внешней поверхности цилиндрической оболочки твэла:

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

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 5 представлены спектры рентгеновской флуоресценции, полученные для фрагментов внешних поверхностей оболочек твэла, модифицированных тонкопленочным 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 Ag. В спектре, соответствующем немодифицированной оболочке, присутствует линия FeK_α , отражающая присутствие атомов железа в объеме материала оболочки. На спектре модифицированной оболочки эта примесная линия отсутствует, но наблюдаются интенсивные линии CrK_α и CrK_β , отвечающие за присутствие атомов хрома в тонкопленочном покрытии. Наличие в обоих спектрах линий AgK_α является следствием выполнения измерений в условиях воздушной среды.

Рис. 5. Спектры РФА, зарегистрированные для фрагментов исходной (а) и модифицированной

Поскольку представленные на рис. 5 спектры получены в условиях, близких к геометрии полного внешнего отражения потока возбуждения (MoK_α), можно ожидать, что

нанесенное хромовое покрытие действительно имеет наноразмерную ширину. Точная толщина этого покрытия была определена на основании аппроксимации спектра РОР-ионов He^+ , представленного на рис. 6б. Аналогичный спектр, зарегистрированный для фрагмента немодифицированной оболочки (рис. 6а), 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 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 мкм. Поскольку в сравнительных исследованиях влияние подобного воздействия пароводяной смеси высоких параметров на фрагменты поверхности модифицированной и немодифицированной оболочек ожидалось, что толщина поверхностного слоя с искаженным элементным составом будет иметь тот же порядок, они были выполнены с использованием возможностей РОР-ионов водорода. На рис. 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 ($T=400\text{ }^\circ\text{C}$, $P=100\text{ атм}$) в течение 600 ч. 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 табл. 1. Суммарная толщина искаженного поверхностного слоя для исходной оболочки составила 6.85 мкм, в то время как для модифицированного объема она оказалась близкой к 5 мкм. Толщины наиболее искаженного слоя для них составили 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 создает препятствие для проникновения атомов водорода в структуру оболочки. При этом оказывается, что на поверхности модифицированной структуры атомы хрома отсутствуют.

Рис. 6. Теоретические (линия) и экспериментальные (точки) спектры РОР-ионов водорода, полученные для фрагментов поверхностей оболочек твэла, не подвергнутых модификации

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 рис. 8 представлены спектры РОР-ионов He^+ (а) и РФА ПВО (б), полученные для пленки сухого остатка одной капли этой смеси, нанесенной на полированную бериллиевую подложку. Аппроксимация спектра РОР, ориентированная на наличие кислорода в пленке, показала, что ее толщина составляет 5.2 нм и что в ней можно ожидать присутствие малого количества атомов с более высокими в сравнении с кислородом атомными массами. Вполне определенный ответ на этот вопрос удалось получить из данных рентгенофлуоресцентных измерений.

Рис. 7. Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) спектры РОР-ионов водорода, полученные для фрагментов внешних поверхностей

Поскольку толщина пленки сухого остатка пароводяной смеси меньше толщины поверхностного слоя, возбуждаемого в условиях РФА ПВО, на рис. 8б представлен разностный спектр, который является результатом вычитания спектра, полученного для исходной Ве-подложки, из спектра, зарегистрированного для пленочной 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_α .

Наблюдаемые на спектре вычитания линии могут быть предположительно отнесены к наличию в пленке микросодержаний атомов Fe , Au и As . При этом спектр надежно показывает отсутствие в пленке атомов Zr , Nb и Cr . Предположительно атомы железа могли попасть в раствор вследствие их наличия в объеме 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 объеме золота. Однако главным результатом исследований сухого остатка пароводяной смеси методами РОР и РФА ПВО является доказательство отсутствия растворения в ней атомов циркония, хрома и ниобия.

Рис. 8. Спектры РОР (а) и РФА ПВО (б) пленки сухого остатка пароводяной смеси на Ве-подложке, полученные после термобарической обработки исходной и

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные выполненных ионно-пучковых и рентгеновских исследований сухих остатков пароводяной смеси, контактировавшей с фрагментами исходной и модифицированной оболочек 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 пароводяную смесь. Следовательно, экспериментальные данные, представленные на рис. 7, не могут быть интерпретированы как результат частичной потери атомов, составляющих внешнюю поверхность оболочек, вследствие их растворения в пароводяной смеси, т.е. видоизменение спектров РОР представляет собой фактическое увеличение толщины поверхностного слоя оболочек за счет насыщения поверхностных слоев атомами кислорода и водорода. При этом, несмотря на наличие существенной разницы в содержании элементов по толщине поверхностного слоя, в исходной и модифицированной оболочках после их термобарической обработки наблюдается некоторая схожесть этого элементного профиля. В обоих спектрах РОР в их высокоэнергетической области наблюдаются четко выраженные ступенчатые профили. Размеры этих ступенек существенно различаются. Для спектра немодифицированной оболочки размер равен 3.3 мкм, а для спектра, представляющего модифицированную структуру, составляет 0.4 мкм. Элементные составы слоев, соответствующих этим ступеням, оказались похожими, содержание кислорода в этих слоях 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 присутствием атомов хрома. При этом весьма неожиданным оказалось, что на поверхности фрагмента модифицированной оболочки атомы хрома отсутствуют, причем как по данным РОР, так и по измерениям РФА ПВО. Следовательно, есть основания предположить, что в начальный момент термобарического воздействия началось активное взаимодействие между атомами Zr и Cr через насыщение твердого раствора α -Zr с возможным последующим образованием стехиометрического соединения $ZrCr_2$ в соответствии с диаграммой состояния, представленной на рис. 9 [19].

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

Макроструктура материала, из которого изготавливается оболочка твэлов, является поликристаллической с размером зерен α -Zr в интервале 3–4 мкм [20]. Ширина границ зерен 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 (примерно 10%) количество зерен 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 четко 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 формула – $Zr_1Cr_{0.5}O_1$. 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 доли площадей поликристаллических блоков и межблоковых границ обычно равны 95% и 5% соответственно [20, 21].

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 оказываются на несколько порядков выше по границам зерен в сравнении со скоростью диффузии по объему кристаллов [24, 25]. При этом следует заметить, что скорость поверхностной диффузии также значительно превышает скорость диффузии по объему [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 зернограницные объемы и прилегающие к ним области циркониевых кристаллов, формируя в них градиентное распределение атомов хрома. В рамках этого предположения представляется вполне возможным формирование вблизи границ зерен областей с составом, близким к $ZrCr_2$, суммарная площадь которых будет превышать величину, отражающую суммарную площадь границ зерен до термобарической обработки оболочек твэлов. Наличие хрома в этих областях будет препятствовать проникновению атомов кислорода в объем модифицированной оболочки твэла. Таким образом, можно ожидать, что размеры реального канала диффузионного проникновения кислорода в модифицированной структуре оказываются на четверть меньше в сравнении с оболочкой, не имевшей хромового покрытия. Кроме того, в модифицированной структуре оказывается почти полностью блокированной возможность зернограницной диффузии кислорода. В рамках сделанного предположения можно было

ожидать, что формы распределения кислорода по глубине в исходной и модифицированной оболочках будут если не идентичными, то, по крайней мере, похожими со снижением приблизительно на четверть содержанием атомов кислорода. Прямое количественное совпадение для распределения атомов кислорода по глубине на основании данных, представленных в табл. 1, не наблюдается, но прослеживается их похожесть для углубленных слоев этих оболочек. Само проникновение кислорода в материал циркония на основании представленных в таблице данных предположительно имеет последовательный многостадийный характер, как это предполагалось в работах, посвященных 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 атм [27–29].

Таблица 1. Результаты аппроксимации спектров РОР-ионов H^+ , полученных для внешних поверхностей фрагментов исходной и модифицированной оболочек твэлов

Исходная оболочка				Модифицированная оболочка			
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

Весьма существенным фактором модификации внешней поверхности оболочки твэла тонкопленочным хромовым покрытием явилась блокировка проникновения в материал атомов водорода. Размеры 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 зерен с окончательным образованием гидрида циркония ZrH_2 через

последовательное образование целого ряда гидридных фаз Zr_xH [30, 31]. Проникновение в зернограницные области атомов хрома приводит к образованию интерметаллида $ZrCr_2$, структура которого характеризуется существенно более высокой плотностью атомной упаковки в сравнении с α -Zr [32]. Возникновение интерметаллоидной структуры в зернограницных областях материала затрудняет диффузию атомов водорода через эти области, что активно блокирует проникновение этих атомов в объем материала. Таким образом, модификация внешней поверхности оболочки твэла тонкопленочным хромовым покрытием позволяет повысить их коррозионную устойчивость как к окислению, так и к наводороживанию материала.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные в работе исследования по повышению стойкости к коррозии оболочки твэла, изготовленной из материала Э110, модифицированного путем нанесения на внешнюю поверхность тонкопленочного Cr-покрытия, действительно показали определенное улучшение этого параметра в условиях, частично моделирующих рабочие условия функционирования ВВЭР. Используемые в работе термобарические условия не включают 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 [11] и применение хрома в качестве модифицирующей структурной добавки [8] позволяют сделать полезное заключение. Модифицирование поверхности тонкопленочным покрытием определенной толщины способно образовать в термобарических условиях области с содержанием интерметаллида $ZrCr_2$ такого размера, который будет в состоянии создать эффективный коррозионный барьер, существенно повышающий время стабильной работы твэлов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за постановку задачи и эффективное руководство исследованиями на их начальном этапе Б.А. Калина, а также коллектив кафедры радиационного материаловедения № 9 МИФИ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00296-26-00 в лаборатории рентгеновской кристаллооптики Института проблем технологии микроэлектроники РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Дементьев Б.А.* Ядерные энергетические реакторы. Москва: Энергоатомиздат, 1990.
2. *Самойлов А.Г., Волков В.С., Солонин М.И.* Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. Москва: Энергоатомиздат, 1996.
3. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов, кн. 1, под ред. Решетникова Ф.Г. Москва: Энергоатомиздат, 1995.
4. *Бескорвайный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А., Чернов И.И.* Конструкционные материалы ядерных реакторов. Москва: Энергоатомиздат, 1995.
5. *Чернов И.И., Углов В.В., Калинин Б.А. и др.* Конструкционные и функциональные материалы ядерных энергетических установок. Минск: Вышэйшая школа, 2021.
6. *Кравченко В.В., Циганкова С.Д.* Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энерг. объединений СНГ. 2020. Т. 63. № 1. С. 89.
<https://doi.org/10.21122/1029-7448-2020-63-1-89-98>
7. *Мелеховец А.Ю., Пышин И.В.* ВАНТ. Серия. Физика ядерных реакторов. 2019. № 3. С. 67.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=41338406>.
8. *Азаренко Н.А., Кириченко В.Г., Коваленко О.В., Нестаренко Р.С.* ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2016. № 4. С. 42.
9. *Петельгузов И.А.* ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2012. № 2. С. 114.
10. *Kim H.G., Kim I.H., Jung Y.I. et al.* J. Nucl. Mater. 2016. V. 465. P. 531.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.030>
11. *Егоров В.К., Егоров Е.В., Калинин Б.А., Сафонов Д.А.* ПТЭ. 2021. № 1. С. 172.
<https://doi.org/10.31857/S0032816221010092>
12. *Wagner W., Pruss A.* J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 387.
<https://doi.org/10.1063/1.1461829>
13. *Nastasi M., Mayer J.M., Wang Y.* Ion Beam Analysis, Fundamentals and Application. Boca Raton: CRC Press, 2015. <https://doi.org/10.1201/b17310>
14. *Johanson S.A.E., Campbell J.L., Malquist K.G.* Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE). / New York: Wiley, 1995.
15. *Doolittle L.R.* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1985. V. 9. № 3. P. 344.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(85\)90762-1](https://doi.org/10.1016/0168-583X(85)90762-1)
16. *Klockenkamper R., Von Bohlen A.* Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods. New York: Wiley, 2015.

17. *Егоров Е.В., Егоров В.К., Котова А.А., Борисов С.А.* Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. №4. С. 401. <https://elibrary.ru/item.asp?id=39387139>
18. *Bertin E.P.* Principles and practice of X-Ray Spectrometric analysis. New York: Plenum Press, 1975.
19. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под ред. Н.П. Лякишева. Москва: Машиностроение, 1996.
20. *Вахрушева В.С., Сухомлин Г.Д., Дергач Т.А.* ВАНТ. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1999. № 2. С. 27
21. *Никулин С.А.* Циркониевые сплавы для ядерных энергетических реакторов (жаропрочные и радиационностойкие материалы). Москва: изд. “Учеба”, 2007.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=19576038>
22. *Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V.* Ceram. Int. 2001. V. 27. P. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00071-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00071-7)
23. *Yang J., Youssel M., Yildiz B.* Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 3869.
<https://doi.org/10.1039/c6cp04997d>
24. *Arroyave R., Kaufman L., Eagar T.E.* Calphad. 2002. V. 26. № 1. P. 95.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00027-5](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00027-5)
25. *Mehrer H.* Diffusion in Solids. Berlin: Springer, 2007.
26. Общая и неорганическая химия, приложение. Под ред. Ю.А. Цивадзе, Москва: изд. МГУ, 2022.
27. *Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М.* ВАНТ. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2000. № 2. С. 71.
28. *Молодец А.М., Гольишев А.А., Шахрай Д.В., Ковалев Д.Ю.* Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 1. С. 59. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48734.564>
29. *Greeff G.W., Brown J., Velisavljevic N., Rigg P.A.* Phys. Rev. B. 2022. V. 105. P. 184102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.184102>
30. *Zuzek E., Abriata J.P., San-Martin A., Manchester F.D.* Bull. Alloy Phase Diagrams. V. 11. № 4. P. 385. <https://doi.org/10.1007/bf02843318>
31. *Wang F., Gong H.R.* Int. J. of Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 12393.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.037>
32. *Кириченко В.Г.* Ядерно-физическое материаловедение. Харьков: изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2015.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

- Рис. 1.** Схема термобарической ячейки высоких параметров для изучения взаимодействия поверхности материалов с жидкостями при различных PT -параметрах среды
- Рис. 2.** Схема вакуумной экспериментальной камеры ионно-пучкового аналитического комплекса Сокол-3, оснащенной двухдетекторной системой регистрации рассеянных ионов, регистратором рентгеновского излучения, фиксатором полного числа ионов, рассеянных в течение сеанса измерений, и азотной ловушкой для вымораживания остаточных газов
- Рис. 3.** Схематическое устройство спектрометра РФА ПВО, построенного по общепринятой рентгенооптической схеме
- Рис. 4.** Схемы модифицированной диагностики методом РФА ПВО внешней поверхности цилиндрической оболочки твэла в условиях неискаженной геометрии (**а**) и в условиях полного перекрытия потока возбуждения фрагментом исследуемой оболочки (**б**); F – фокус источника излучения, 1 – внутренний и внешний поверхностные слои оболочки твэла, 2 – объем оболочки
- Рис. 5.** Спектры РФА, зарегистрированные для фрагментов исходной (**а**) и модифицированной (**б**) оболочек твэла в условиях, близких к геометрии РФА ПВО
- Рис. 6.** Теоретические (линия) и экспериментальные (точки) спектры РОР-ионов водорода, полученные для фрагментов поверхностей оболочек твэла, не подвергнутых модификации (**а**) и модифицированных путем нанесения тонкого поверхностного хромового покрытия (**б**). Стрелками указана энергия, соответствующая рассеянию на ядрах атомов, расположенных на поверхности оболочек. Геометрия измерений представлена на врезках. Энергетическая цена канала 1.9 кэВ/канал
- Рис. 7.** Экспериментальные (точки) и теоретические (линии) спектры РОР-ионов водорода, полученные для фрагментов внешних поверхностей немодифицированной (**а**) и модифицированной (**б**) оболочек твэла после их термобарической обработки, а также теоретические спектры их исходных состояний. Энергетическая цена канала 1.4 кэВ/канал
- Рис. 8.** Спектры РОР (**а**) и РФА ПВО (**б**) пленки сухого остатка пароводяной смеси на Ве-подложке, полученные после термобарической обработки исходной и модифицированной оболочек твэла. Цена канала РОР-измерений – 1.4 кэВ/канал, диагностики РФА ПВО – 20 эВ/канал. Представленный спектр РФА ПВО получен в результате вычитания спектра, ранее полученного для чистой Ве-подложки, из спектра с пленкой сухого остатка

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

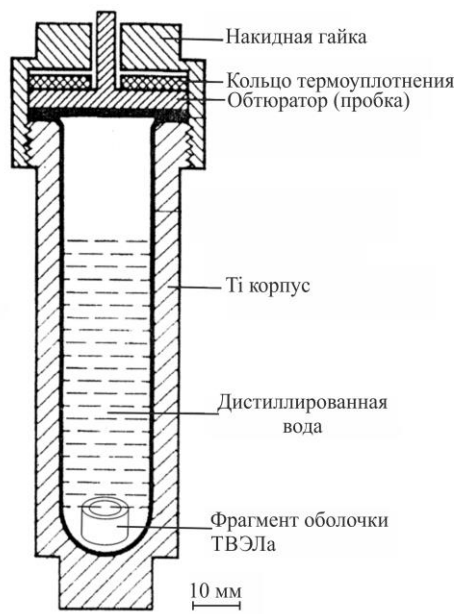


Рис. 1.

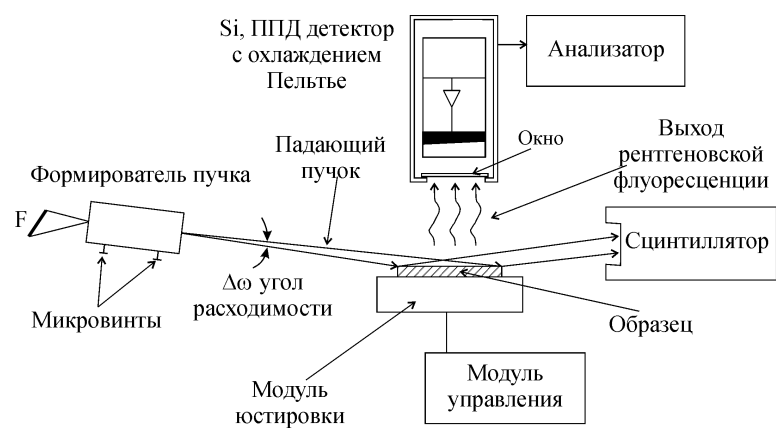


Рис. 3.

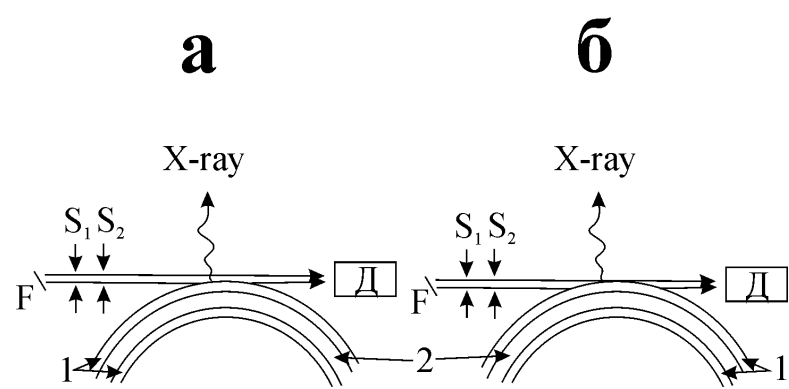


Рис. 4.

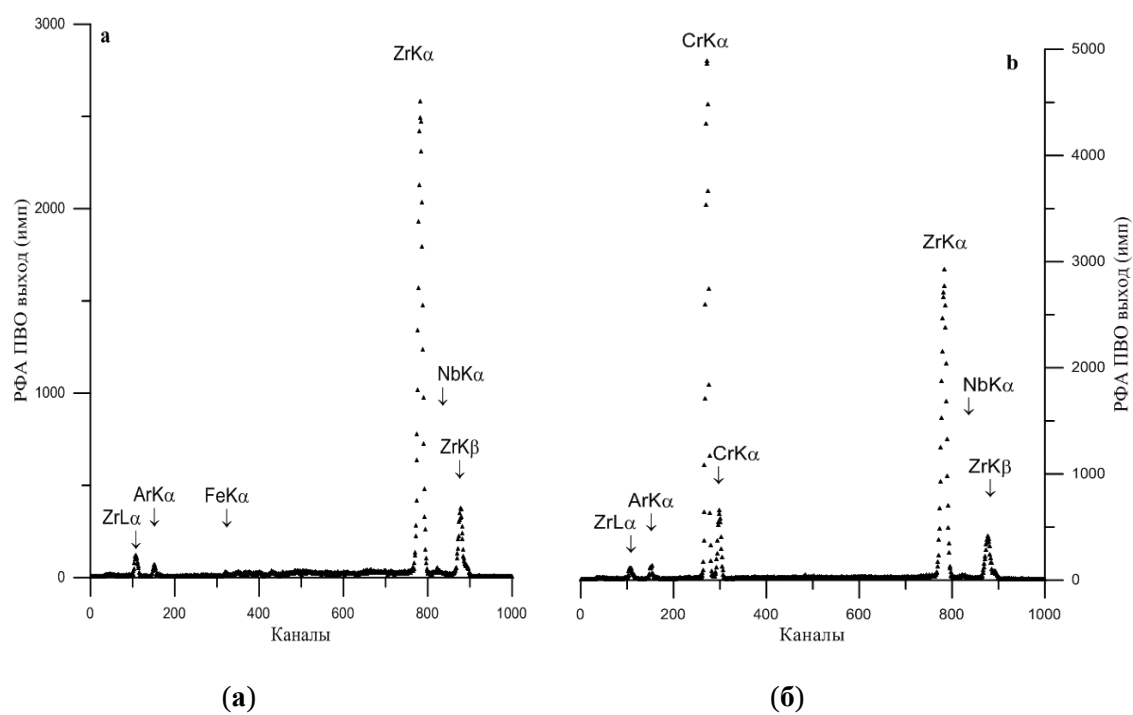


Рис. 5.

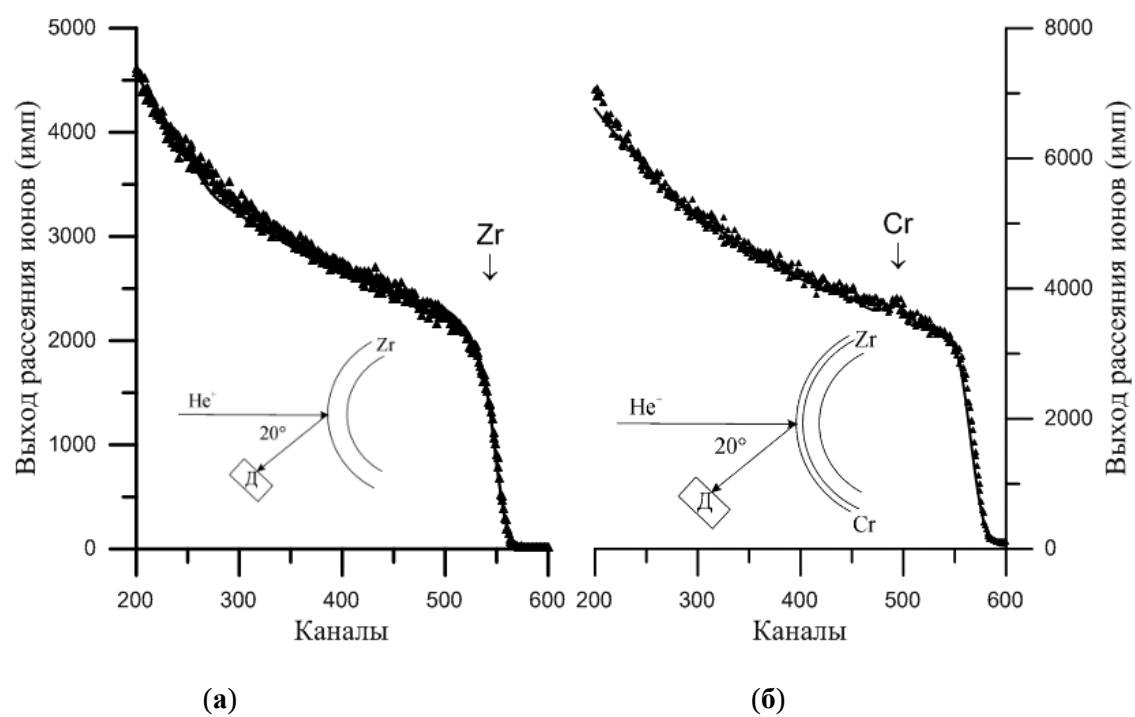


Рис. 6.

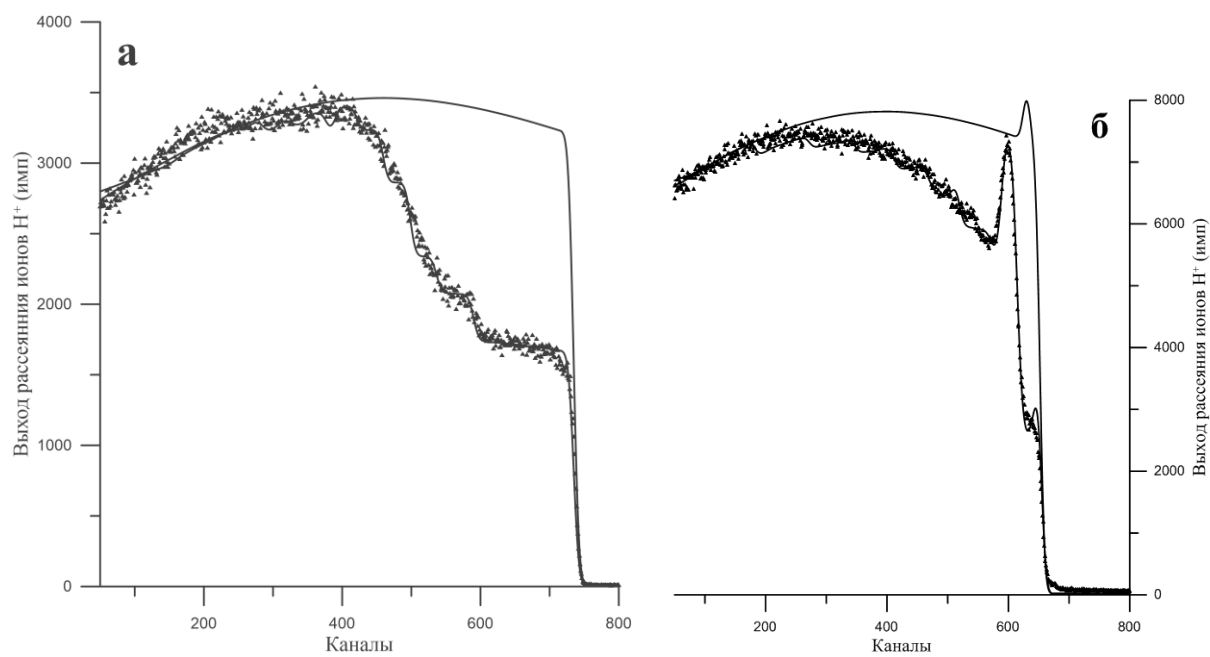


Рис. 7.

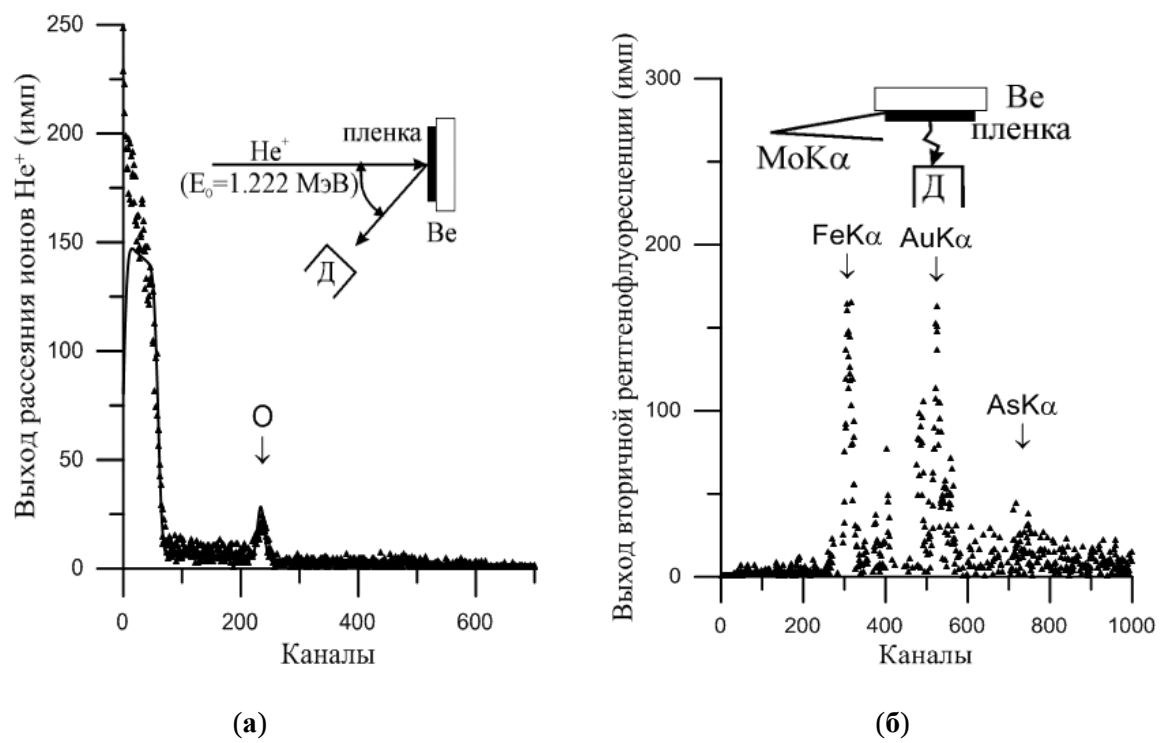


Рис. 8.

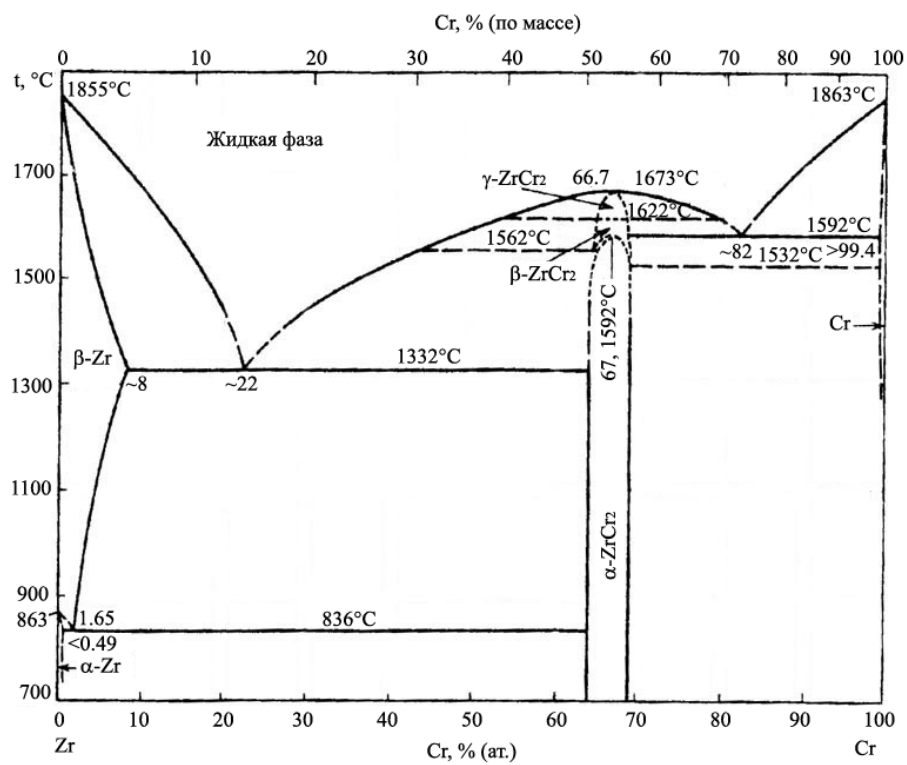


Рис. 9.