

ядерном реакторе, а также определять содержание примесей, используя весь спектр лазерного излучения;

отказаться от отбора пробы теплоносителя и сброса в окружающую среду радиоактивных веществ, оставить в зоне строгого режима только измерительные кюветы, остальные элементы измерительной системы и устройства отображения информации вынести на значительное расстояние от реактора, снизив тем самым радиационные нагрузки на обслуживающий персонал АЭС;

автоматизировать измерения, исключив тем самым случайную погрешность измерений, присущую хемолуминесцентному методу, значительно улучшить метрологические характеристики измерений вследствие отсутствия транспортного запаздывания пробы в длинных импульсных линиях, повысить оперативность измерений, что имеет большое значение для эффективного управления реактором и повышения безопасности работы АЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Марченко З.И.** Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1976.
2. **Кутаев Ю.Ф., Манкевич С.К., Носач О.Ю. и др.** Способ определения характеристик лазерной среды и устройство для его осуществления. Патент РФ № 2248555. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2005, № 8, с. 490—491.
3. **Манкевич С.К., Орлов Е.П.** Система измерения концентрации борной кислоты в первом контуре теплоносителя ядерного энергетического реактора. Патент РФ № 2594364. — Там же, 2016, № 23, с. 321—324.
4. **Манкевич С.К., Орлов Е.П.** Абсорбционно-спектральный метод контроля характеристик теплоносителя в ядерном энергетическом реакторе: Препринт 12 ФИАН, 2015.
5. **Кутаев Ю.Ф., Манкевич С.К., Носач О.Ю. и др.** Способ лазерной локации и лазерное локационное устройство для его осуществления. Патент РФ № 2183841. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2002, № 17, с. 327—329.
6. **Бовин В.П., Чулкин В.Л., Шагов С.В.** Нейтронно-абсорбционный анализатор бора в теплоносителе первого контура ВВЭР. — Атомная энергия, 1976, т. 38, вып. 5, с. 283—286.

Поступила в Редакцию 14.12.15

УДК 621.039.546.536

ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ ИЗ СТАЛИ ЭП-823 В СВИНЦЕ ПРИ 650—720 °С

Борисов В.М., Трофимов В.Н., Кузьменко В.А., Сапожков А.Ю., Михайлов В.Б., Якушкин А.А., Черковец В.Е. (АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», г. Троицк)

Одним из направлений повышения коррозионной стойкости оболочек твэлов является модифицирование ее приповерхностных слоев посредством жидкофазного перемешивания стали с алюминием при использовании высокотемпературной импульсной плазмы [1] или пучков электронов [2]. Другим направлением является нанесение на внешнюю оболочку твэла защитных оксидных слоев методом импульсного лазерного осаждения [3—5], причем пригодными для использования в активной зоне реактора считаются слои из оксидов хрома, циркония, иттрия, кремния и алюминия [6]. В приведенных работах исследована коррозионная стойкость при температуре свинца не более 650 °С. Разработка методов защиты поверхности от коррозии при повышенных температуре >650 °С и содержании кислорода в свинце актуальна для улучшения надежности эксплуатации твэлов реактора БРЕСТ-ОД-300.

Цель настоящей статьи — исследование повышения коррозионной стойкости оболочек твэлов из стали ЭП-823 в свинце при 650—720 °С посредством обработки поверхности мощным импульсно-периодическим ультрафиолетовым лазерным излучением, формирования защитных слоев состава Al, Al+Al₂O₃, Al₂O₃ и обработки металлического алюминиевого покрытия потоком плазмы.

Экспериментальная установка и методика. Модификация поверхности оболочек твэлов и осаждение на них защитных покрытий осуществлялись на экспериментальной установке, включающей в себя эксимерные лазеры, источник плазмы и вакуумного ультрафиолетового излучения, универсальную камеру взаимодействия, приборы контроля и управления. В экспериментах в основном использовался эксимерный лазер на основе газа KrF с длиной волны

248 нм, длительностью импульса 7 нс, энергией в импульсе до 50 мДж и частотой их следования до 4 кГц. Осажденный алюминий обрабатывали потоком плазмы с помощью источника на основе пинч-эффекта. Плазменный источник позволяет в импульсно-периодическом режиме обрабатывать поверхность материалов с частотой следования импульсов до 2 кГц. При потреблении ~ 19 Дж на импульс около 20% энергии попадает на мишень за время ~ 200 нс, равное длительности разрядного тока. При этом плотность мощности, поступающей на поверхность мишени, может достигать $2 \cdot 10^7$ Вт/см². При таком вводе энергии поверхность металла оплавляется за один импульс [7].

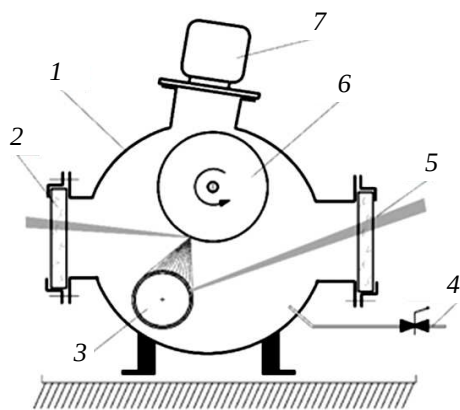
Универсальная камера взаимодействия откачивается турбомолекулярным насосом 7 до давления 0,1 мПа (рис. 1). Корпус камеры 1 имел окна 2, 5 для ввода лазерного излучения. Образец оболочки твэла 3 с помощью двигателя вращается вокруг своей продольной оси и перемещается поступательно относительно луча лазера. Лазерный луч, проходящий через окно 2, фокусируется либо на поверхность образца 3, либо на вращающуюся мишень 6. Окно 5 используется для ввода дополнительного лазерного излучения, в частности, ИК-излучения в целях нагрева образца. С помощью клапана 4 в камеру подают кислород. В качестве мишени в экспериментах использовали диски из алюминия, оксида алюминия или сдвоенную мишень Al с Al₂O₃ для осаждения композитного или двухслойного покрытия. В камере также размещается датчик скорости осаждения КИТП-5 и лазерный пирометр IGA 320.

Для изготовления образцов оболочку твэла из стали ЭП-823 разрезали на трубки длиной 20 мм. В начале эксперимента поверхность об-

разца подвергали абляционной очистке лазерным излучением, затем излучение КгF-лазера фокусировали на поверхность дисковой мишени для создания плазменного (абляционного) факела, направленного по нормали к поверхности мишени. За счет изменения расстояния от фокусирующей линзы до поверхности мишени плотность мощности лазерного излучения можно было изменять в диапазоне 10^8 — 10^{10} Вт/см². В части экспериментов образец не вращался, т.е. алюминий или его оксид осаждались только на половину внешней поверхности образца, как показано на рис. 1. В качестве среды в камере использовали кислород, давление которого поддерживали оптимальным для исследуемых процессов ~ 10 мПа.

Ускоренные коррозионные испытания образцов проводили в контейнере с жидким свинцом в контакте с воздухом при температуре в диапазоне 650—720 °С. Контейнер изготавливали из бруска керамики Al₂O₃ чистотой 99,9% с цилиндрической выемкой диаметром и глубиной по 20 мм, в которую загружали кусочки свинца. Контейнер помещали в муфельную печь ПМ-10, нагретую до 600 °С, затем его извлекали из печи, с поверхности расплавленного свинца снимали шлак и в расплав погружали образец. Контейнер заполняли жидким свинцом таким образом, чтобы треть высоты погруженного в свинец образца находилась на воздухе. Расплавленный свинец при 700 °С имеет равновесную концентрацию кислорода $\sim 10^{-2}\%$ по массе [8]. В экспериментах свинец обогащался не только кислородом, но и другими примесями из воздуха. Длительность нахождения образца в жидком свинце при заданной температуре подбирали таким образом, чтобы толщина сохранившейся стали ЭП-23 незащищенной оболочки составляла 10—30% исходной. Так как в экспериментах защитное покрытие создавалось только на части внешней поверхности образца, то по поперечным шлифам одного образца можно достоверно оценивать эффект защитного покрытия.

Топографию и структуру поверхности, а также поперечные шлифы образцов исследовали с помощью оптического микроскопа ПОЛАМ Р-312 (Россия), атомно-силового микроскопа СОЛБЕР Р47-PRO (Россия) и растрового электронного микроскопа Zeiss EVO 50 XVP (Германия). Элементный состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с приме-



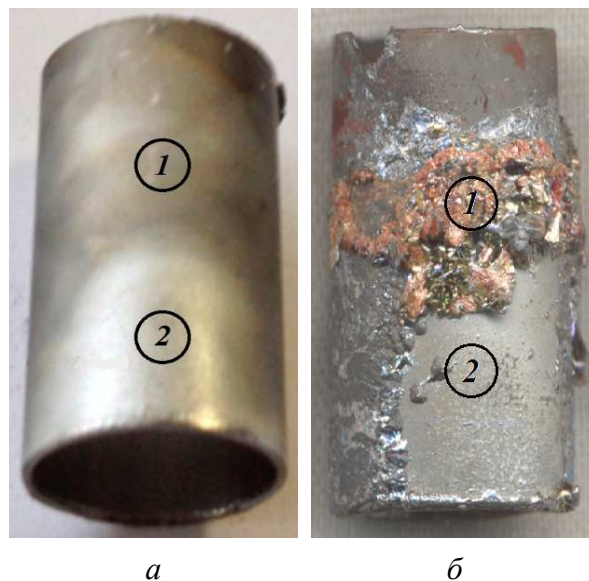
Р и с. 1. Универсальная камера взаимодействия

нением энергодисперсионного анализатора Inca X-act (Германия), установленного в электронном микроскопе. Микротвердость и степень адгезии поверхности измеряли с помощью машины НаноСкан Компакт 2D (Россия).

Результаты и обсуждение. Известно [9], что для эффективной абляции поверхности при обработке концентрированным потоком энергии необходимо максимально быстро повысить температуру в минимальном объеме вещества. Обработка поверхности импульсно-периодическим УФ-излучением KrF-лазера обеспечивает достижение необходимых параметров на высоком уровне, так как глубина поглощения УФ-излучения в металлах не превышает 100 нм, скорость ввода энергии может достигать 10^{13} Вт/см².

На начальном этапе было исследовано воздействие импульсно-периодического излучения KrF-лазера на поверхность образцов. Оказалось, что абляция зависит от материала мишени, длительности лазерного импульса, плотности лазерной мощности на мишени и среды, в которой идет процесс (давление газа, его состав, температура). Полученные с использованием оптического и атомно-силового микроскопов результаты указывают на то, что при определенных условиях происходит сглаживание рельефа поверхности (лазерная полировка) за счет оплавления и абляции. В результате абляции происходит также очищение поверхности от оксидов (активация), что, как показали эксперименты, необходимо для качественного нанесения защитных покрытий. Происходящие наряду с абляцией разогрев и оплавление поверхностного слоя и его быстрое охлаждение (закалка) привели к повышению микротвердости в 1,4—1,7 раза.

Следующий этап работы заключался в импульсном лазерном осаждении алюминиевого слоя толщиной 5—10 мкм на образцы с последующей их обработкой потоком плазмы. На рис. 2 показан образец с алюминиевым покрытием, обработанным потоком плазмы с частотой следования импульсов 20 Гц в течение 5 с (100 импульсов), до и после коррозионных испытаний в свинце при 650 °С в течение 500 ч. Максимальный поток плазмы совпадал с нижней кромкой образца. Видно, что подвергнутая воздействию плазмы часть поверхности образца имеет блестящий вид и подплавлена. Изучение этой области под микроскопом выявило за-

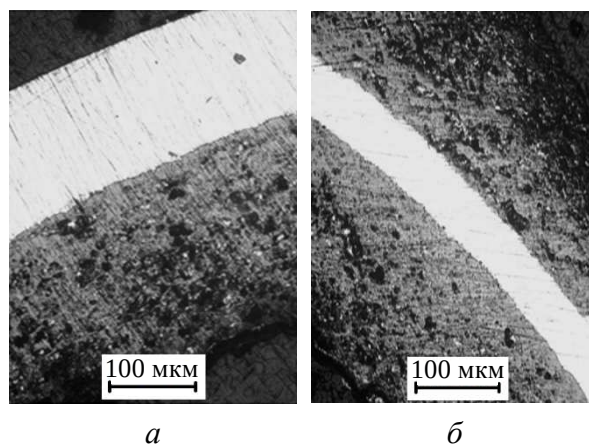


Р и с. 2. Образец с алюминиевым покрытием, обработанным потоками плазмы, до (а) и после коррозионного испытания (б): 1, 2 — область, покрытая алюминием без обработки и обработанная плазмой соответственно

плавление пор и других дефектов исходного алюминиевого покрытия после плазменной обработки. Сравнение показывает, что именно подвергнутый воздействию плазмы алюминиевый слой является защитным, препятствующим возникновению коррозии.

Изучение поперечных шлифов образцов после коррозионных испытаний показало, что толщина незащищенной стенки образца уменьшилась с 500 до 170 мкм, защищенной — до 365 мкм за счет коррозии внутренней поверхности (рис. 3).

Дальнейшие эксперименты показали, что при повышении температуры свинца более температуры плавления алюминия 660 °С нанесенный слой утрачивает защитные свойства. В свя-



Р и с. 3. Поперечный шлиф образца в области с алюминиевым покрытием, обработанным (а) и необработанным потоком плазмы (б), после коррозионного испытания

зи с этим были предложены два подхода к созданию коррозионной защиты при температуре свинца выше 650 °С: нанесение на алюминиевое покрытие дополнительного слоя Al_2O_3 и формирование на поверхности образца композитного или двухслойного слоя $Al+Al_2O_3$. Обработку плазмой в этих случаях не проводили. Для исследования коррозионной стойкости образцы выдерживали в жидком свинце при 720 °С в течение 48 ч. В условиях контакта свинца с воздухом при ~720 °С образец оболочки твэла в состоянии поставки почти полностью разрушается вследствие коррозии за 55–60 ч.

Анализ поперечных шлифов показал, что коррозия внешней защищенной поверхности образца полностью отсутствует, в то время как внутренняя покрыта оксидным слоем толщиной 600–860 мкм (рис. 4, а). Элементный анализ показал, что поверхностный слой стали толщиной ~30 мкм легирован алюминием, причем содержание алюминия возле поверхности составляет ~10% (рис. 4, б). Над легированным слоем стали имеется пленка Al_2O_3 стехиометрического состава толщиной ~3 мкм.

При некоторых режимах осажденный слой Al_2O_3 после коррозионных испытаний растрескивается и отслаивается, тем не менее оставляет под собой поверхность стали без следов коррозии. Исследование элементного состава поверхности таких образцов указывает на образование нового адгезионно связанного слоя Al_2O_3 на стали, т.е. на наличие эффекта залечивания пленки.

Подобные результаты отсутствия коррозии на поверхности образца были получены и при

нанесении композитного покрытия $Al+Al_2O_3$. В этих экспериментах лазерное излучение в нужной последовательности фокусировали на вращающиеся дисковые мишени из алюминия и Al_2O_3 . Одним из преимуществ такого металл-керамического покрытия является возможность изменения в защитном слое концентрации алюминия и Al_2O_3 и их распределение по глубине покрытия.

Таким образом, нанесение двухслойного и композитного покрытий из $Al+Al_2O_3$ защищает сталь от коррозии в жидком свинце при повышенной температуре (720 °С). Легирование поверхности стали обусловлено, по-видимому, диффузией алюминия из защитного слоя в сталь во время коррозионных испытаний. Именно легирование обеспечивает высокую эксплуатационную надежность при работе в жестких реакторных условиях.

Алюминий в двухслойном и композитном покрытиях:

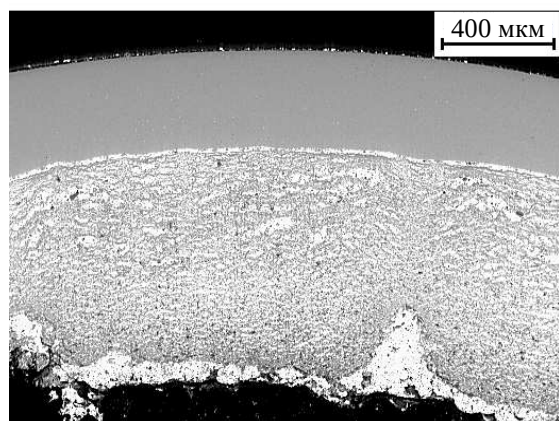
повышает адгезию между покрытием и сталью за счет создания пластичного промежуточного слоя между керамическим покрытием и материалом оболочки;

обеспечивает дополнительную коррозионную защиту в местах растрескивания керамического слоя покрытия;

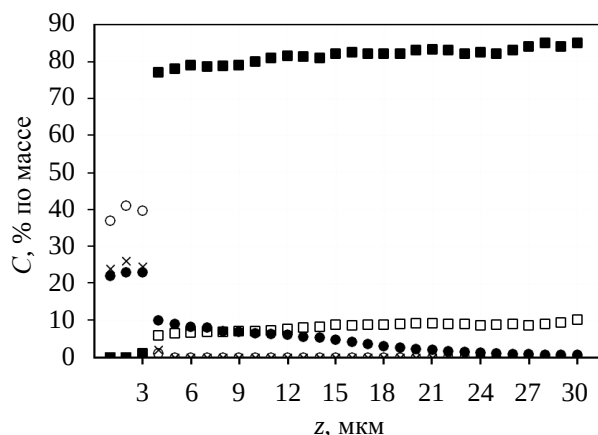
модифицирует структурно-фазовое состояние в приповерхностном слое стали за счет его легирования.

Слой оксида алюминия в покрытии:

повышает твердость и другие трибологические характеристики поверхности оболочки твэла;

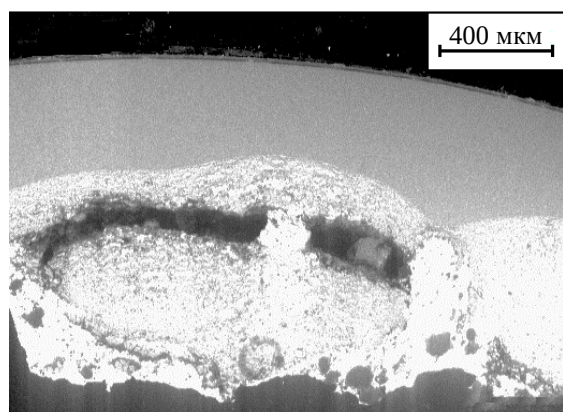


а

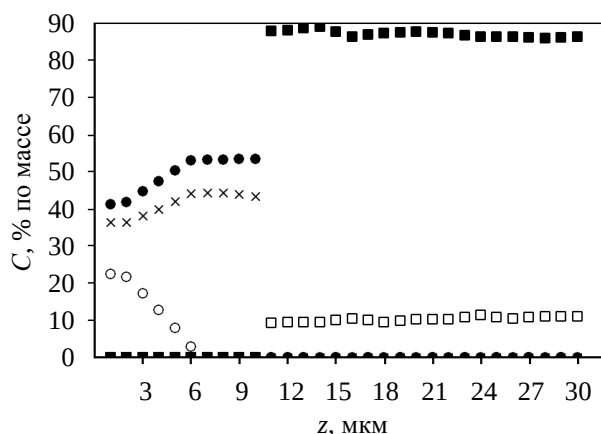


б

Р и с. 4. Поперечный шлиф образца с двухслойным покрытием $Al+Al_2O_3$ после коррозионного испытания при 720 °С в течение 48 ч (а) и распределение Fe (■), Cr (□), Al (●), Pb (○), O (×) в приповерхностном слое (б)



а



б

Р и с. 5. То же, что на рис. 4, для образца с покрытием Al_2O_3

защищает алюминий от взаимодействия со свинцом.

Следует отметить, что окончательной модели влияния легирования алюминием на коррозионные свойства стали нет [10, 11].

Для сравнения было проведено осаждение керамического слоя Al_2O_3 (без алюминия) на стальной образец. Коррозионные испытания таких образцов также были проведены в жидком свинце в течение 48 ч при 720 °С. Исследование поперечных шлифов образцов с керамическим покрытием показало отсутствие окисления поверхности стали, покрытой слоем Al_2O_3 толщиной ~10 мкм (рис. 5, а). Легирование поверхности стали отсутствует — под керамическим слоем Al_2O_3 находится сталь исходного состава (рис. 5, б). Следует отметить, что оптимизацией условий осаждения Al_2O_3 можно добиться защитного эффекта от покрытия и при толщине менее 3 мкм.

Механические свойства слоя Al_2O_3 во многом зависят не только от давления кислорода в камере и расстояния между мишенью и подложкой, но и от угла между нормалью мишени и подложки, толщины осажденного слоя. Исследование микротвердости и адгезии показало, что слой Al_2O_3 имеет микротвердость 13 ГПа, начинает трескаться при нагрузке индентора ~10 Н, отслаиваться при ~40 Н. Рентгеноспектральный анализ показал, что осажденный слой Al_2O_3 является аморфным (размер зерна, по крайней мере, менее 2 нм). Такое покрытие должно обладать высокой радиационной стойкостью вследствие отсутствия в аморфной структуре дислокаций и точечных дефектов [6]. Однако вопрос о сохранении в пленке аморфной струк-

туры под действием нейтронного облучения остается открытым.

Закключение. Таким образом, обработка поверхности импульсно-периодическим лазерным УФ-излучением приводит к ее очистке от оксидов, снижению шероховатости и повышению твердости. При 720 °С и контакте свинца с воздухом отмечается полное разрушение оболочки твэлов из стали ЭП-823 в состоянии поставки из-за двухстороннего окисления за 55—60 ч. Импульсное лазерное осаждение слоя 5—10 мкм металлического алюминия с последующей его обработкой потоком плазмы обеспечивает коррозионную защиту поверхности оболочки твэла из стали ЭП-823 в свинце до температуры плавления алюминия 660 °С, по крайней мере, в течение 500 ч. Импульсное лазерное осаждение на поверхность стали двухслойного или композитного покрытия $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$ толщиной 3 мкм приводит к подавлению коррозии по крайней мере до 720 °С в течение 48 ч. Защитный эффект от таких покрытий обусловлен не только созданием барьера в виде Al_2O_3 , но и легированием поверхности стали алюминием. Найдены режимы осаждения керамического слоя Al_2O_3 с аморфной структурой и адгезией 40 Н. Осаждение такого слоя толщиной более 5 мкм также приводит к подавлению коррозии, по крайней мере, до 720 °С в течение 48 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Якушин В.Л., Калинин Б.А., Джумаев П.С. и др. Влияние обработки потоками высокотемпературной импульсной плазмы на коррозионную стойкость стали в различных агрессивных средах. — Инж. физика, 2007, № 4, с. 49—57.

2. **Энгелько В.И.** Модификация материалов импульсными электронными пучками. — В сб.: Атомтех-2013. Москва, 3—4 апреля 2013 г., с. 63—67.
3. **Di Fonzo F.** Growth regimes in pulsed laser deposition of aluminum oxide films. — Appl. Phys. A, 2008, v. 93, p. 765—769.
4. **Ferré F.** The mechanical properties of a nanocrystalline $\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy. — Acta Mater., 2013, v. 61, p. 2662—2670.
5. **Ferré F., Ormellese M., Di Fonzo F., Beghi M.** Advanced Al_2O_3 coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study. — Corrosion Sci., 2013, v. 77, p. 375—378.
6. **Физическое материаловедение.** Т. 6. Ч. 1. Учебник для вузов. Под общ. ред. Б.А. Калина. М., МИФИ, 2008. 672 с.
7. **Борисов В.М., Кузьменко В.А., Христофоров О.Б.** Импульсно-периодический источник высокотемпературной плазмы и коротковолнового излучения для технологических применений. — Инж. физика, 2014, № 4, с. 34—43.
8. **Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Material Compability, Thermal-Hydraulics and Technologies.** OECD NEA, 2007. 691 p.
9. **Phipps C.** Laser ablation and its application. Sante Fe, New Mexico: Springer Sci. & Business Media, 2007. 586 p.
10. **Hou P., Stringer J.** The effect of reactive element additions on the selective oxidation, growth and adhesion of chromia scales. — Mat. Sci. Engng, 1995, v. 202, p. 1—10.
11. **Masahashi N., Kimura G., Oku M., Hanada S.** Corrosion behaviour of pre-treated Fe—Al alloys in aqueous acid solutions. — Solid State Phenomena, 2007, v. 127, p. 233—238.

Поступила в Редакцию 26.10.15

УДК 574:539.1.04+621.039.7

СТИМУЛЫ И ПРЕДПОСЫЛКИ МОДЕРНИЗАЦИИ СИСТЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ АЭС

Винницкий В.А., Нечаев А.Ф., Чугунов А.С. (Санкт-Петербургский гос. технологический ин-т, г. Санкт-Петербург), Перегуда В.И. (Ленинградская АЭС, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.), Рыжов И.В. (Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина, г. Санкт-Петербург)

На этапе становления ядерной энергетики в отсутствие критериев приемлемости, лицензированных пунктов захоронения радиоактивных отходов и законодательно подкрепленных директив о заключительной стадии их жизненного цикла единственная, по существу, задача проектных и эксплуатирующих организаций состояла в создании условий их безопасного компактного хранения на промышленных площадках АЭС, а основным критерием оценки эффективности принятой стратегии обращения с отходами была устойчивая эксплуатация энергоблоков в течение проектного срока их службы. Следует признать, что в целом эта задача решена успешно. За историю развития отечественной ядерной энергетики, которая насчитывает около 1240 реакторо-лет, ни один блок АЭС не был остановлен из-за проблем, связанных с радиоактивными отходами. В немалой степени этому способствовало эволюционное совершенствование общей схемы управления отходами на АЭС. Так, с начала 2000-х гг. АЭС оснащаются комплексами по сортировке, переработке и кондиционированию в целях сокращения объема накапливаемых радиоактивных отходов [1]. За счет повышения уровня культуры эксплу-

атации существенно снижены и темпы накопления радиоактивных отходов [2].

Тем не менее необходимость совершенствования технологической платформы обращения с радиоактивными отходами АЭС в последние годы обсуждается с разных позиций и в разных ракурсах [3—14]. Особую актуальность дискуссия приобрела в связи с началом активной стадии вывода АЭС из эксплуатации, а также принятием закона [15] и пакета подзаконных актов, призванных конкретизировать и детализировать предписания закона [16—21].

В соответствии с законом [15] радиоактивные отходы подлежат обязательному захоронению. Сроки промежуточного хранения отходов на АЭС и их объем могут быть ограничены, как это уже реализовано в законе для организаций, не относящихся к операторам особо опасных производств и объектов. Ответственность за безопасность при обращении с радиоактивными отходами до их передачи национальному оператору, включая приведение в соответствие с критериями приемлемости [19], возложена на организации, в результате осуществления деятельности которых они образуются. Таким образом, введение в действие закона [15] привело к изме-