Федеральное агентство по образованию
Российской Федерации

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В шести томах

Под общей редакцией Б. А. Калина

Том 6

Часть 2. Ядерные топливные материалы

Рекомендовано ИМЕТ РАН в качестве учебника
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению «Ядерные физика и технологии»
Регистрационный номер рецензии 184
от 20 ноября 2008 года МГУП

Москва 2008

УДК 620.22(075)
ББК 30.3я7
К17

ФИЗИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: *Учебник для вузов.*/Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008.

ISBN 978-5-7262-0821-3

Том 6, часть 2. **Ядерные топливные материалы** /Ю.Г. Годин, А.В. Тенишев, В.В. Новиков. – М.: МИФИ, 2008. – 604 с.

Учебник «Физическое материаловедение» представляет собой 6-томное издание учебного материала по всем учебным дисциплинам базовой материаловедческой подготовки, проводимой на 5–8 семестрах обучения студентов по кафедре Физических проблем материаловедения Московского инженерно-физического института (государственного университета).

Том 6, часть 2 содержит описание ядерных топливных материалов, применяемых в ядерных реакторах и перспективных, включая металлическое урановое и плутониевое топливо, диоксидное урановое и смешанное уран-плутониевое топливо, карбидное и нитридное урановое и смешанное уран-плутониевое топливо, дисперсное ядерное топливо и дисперсное ядерное топливо на основе микротвэлов. Подробно рассмотрены структурно-фазовые состояния материалов, свойства и применение.

Учебник предназначен для студентов, обучающихся по специальности «Физика конденсированного состояния», и аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированных сред и материаловедения, и может быть полезен молодым специалистам в области физики металлов, твердого тела и материаловедения.

Учебник подготовлен в рамках Инновационной образовательной программы.

ISBN 978-5-7262-0821-3
ISBN 978-5-7262-1062-9 (т. 6, ч.2)

© *Московский инженерно-физический институт (государственный университет), 2008*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Основные условные обозначения и сокращения 6
Предисловие к части 2 тома 6 9
Глава 24. ЯДЕРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
24.1. Общие сведения о ядерном топливе 12
24.1.1. Состав ядерного топлива и его классификация 15
24.1.2. Выгорание и энергонапряженность ядерного топлива 17
24.1.3. Условия работы топливных материалов 19
24.1.4. Требования к ядерному топливу 20
24.1.5. Особенности ядерного топлива 20
24.1.6. Тепловыделяющие элементы и тепловыделяющие сборки 22
Контрольные вопросы 25
24.2. Металлическое ядерное топливо 26
24.2.1. Уран и его сплавы 26
24.2.2. Плутоний и его сплавы 120
Контрольные вопросы 173
24.3. Оксидное ядерное топливо 175
24.3.1. Технология получения таблетированного оксидного топлива 177
24.3.2.Структурно-фазовое состояние диоксидов 226
24.3.3. Физико-химические свойства диоксидов 234
24.3.4. Механические свойства 265
24.3.5. Совместимость диоксида с конструкционными материалами и теплоносителями 279
24.3.6. Структурные изменения при выгорании 283
24.3.7. Перераспределение кислорода и актиноидов 300
24.3.8. Состояние и поведение твердых продуктов деления 306
24.3.9. Физико-химическое взаимодействие МОХ-топлива и продуктов деления с оболочкой из коррозионно-стойкой стали в твэлах быстрых реакторов 319

24.3.10. Радиационное распухание и выделение газообразных продуктов деления 324
Контрольные вопросы 336
24.4. Карбидное ядерное топливо 339
24.4.1. Диаграммы состояния простых и смешанных карбидов урана и плутония 340
24.4.2. Свойства карбидов урана и плутония 345
24.4.3. Влияние облучения на свойства карбидного топлива 362
24.4.4. Совместимость карбидов урана и плутония с конструкционными материалами 365
24.4.5. Радиационное распухание 377
24.4.6. Перестройка структуры топлива в результате облучения 387
24.4.7. Выделение ГПД из карбидного топлива 388
24.4.8. Поведение твердых продуктов деления и плутония 398
24.4.9. Влияние ПД на взаимодействие топлива с оболочкой твэла 403
Контрольные вопросы 405
24.5. Нитридное ядерное топливо 406
24.5.1. Получение нитридного ядерного топлива 407
24.5.2. Физико-химические свойства нитридов 412
24.5.3. Механические свойства нитридов 414
24.5.4. Теплофизические свойства мононитридов 415
24.5.5. Диффузия компонентов в мононитриде 417
24.5.6. Совместимость мононитридого топлива с материалами оболочек 418
24.5.7. Влияние облучения на свойства мононитрида 421
Контрольные вопросы 429
24.6. Дисперсное ядерное топливо 430
24.6.1. Структура дисперсного ядерного топлива 431
24.6.2. Свойства материалов матрицы и топлива 440
24.6.3. Влияние состава и свойств исходных компонентов на свойства ДЯТ 447
24.6.4. Совместимость компонентов ДЯТ 449
24.6.5. Радиационная стабильность ДЯТ 457
24.6.6. Применение ДЯТ в ядерных реакторах 460
Контрольные вопросы 500

24.7. Дисперсное ядерное топливо на основе микротвэлов 503
24.7.1. Дисперсные твэлы и ТВС ВТГР 505
24.7.2. Микротвэлы и их конструктивные особенности 508
24.7.3. Топливные микросферы 518
24.7.4. Строение и свойства покрытий 523
24.7.5. Выход продуктов деления из топлива ВТГР.....546
24.7.6. Миграция топливных микросфер в микротвэлах.....573
24.7.7. Коррозия покрытий микротвэлов 582
24.7.8. Напряженно-деформированное состояние микротвэлов 588
Контрольные вопросы 593
Список литературы 595
Предметный указатель 596

ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

α – коэффициент поглощения
α – КЛТР
$\cos^2\alpha$ – ориентационный фактор
δ – пластичность, относительное удлинение, ширина зазора
$\dot{\varepsilon}$ – скорость ползучести
ε_0 – максимальная скорость ползучести
η – феноменологический параметр
Λ – интегральная теплопроводность
λ – коэффициент теплопроводности, постоянная распада, длина пробега
λ_e – электронная составляющая теплопроводности;
$\lambda_р$ – составляющая теплопроводности обусловленная излучением
$\lambda_ф$ – фононная составляющая теплопроводности
λ_f – длина пробега продукта деления в частице
λ_m – длина пробега осколка деления в матрице;
λ_m – теплопроводность материала теоретической плотности
ν – коэффициент Пуассона;
ρ – плотность
ρ_0 – исходная (начальная) плотность
ρ_m – теоретическая плотность
ψ – относительное сужение
Ω – атомный объем
σ – электропроводность, прочность, напряжение, проводимость, сечение
σ_0 – модуль ползучести
σ_c – напряжение ползучести
σ_1 – электронная проводимость
σ_2 – дырочная проводимость
σ_f, $\sigma_{дел}$ – сечение деления
$\sigma_{захв}$ – сечение захвата
$\sigma_в$ – предел прочности
$\sigma_{0,01}$, $\sigma_{0,2}$ – предел текучести
A – атомная масса, константа
a – температуропроводность, параметр решетки
B – константа, выгорание, скорость образования изотопа ПД
b – выгорание
C_V – удельная теплоемкость при постоянном объеме
C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении
c – параметра решетки
D – диаметр, коэффициент диффузии
d – диаметр зерна, диаметр поры, расстояние
E – модуль упругости, энергия
E_0 – энергия активации
$E_ш$ – энергия образования дефектов Шотки
$E_ф$ – энергии образования пары анионных дефектов Френкеля
E_c – энергия активации ползучести
$E_{ст}$ – энергия образования ступени
E_U^* – энергия активации движения иона урана
e – заряд электрона

F – выход продуктов деления, равновесная утечка ПД, фактор формы пор

$F()$ – функция

$F(t)$ – относительная утечка ПД

$\dot{F}$ – скорость деления

f, f' – относительная утечка ПД из МТ

G – модуль сдвига

G_i – безразмерный коэффициент радиационного роста

G_t – безразмерный коэффициент термического роста

$\Delta\overline{G}_{O_2}$ – кислородный потенциал

$\Delta\overline{G}^{O}_{ПД}$ – энергия образования оксида продукта деления

$\Delta\overline{H}_{O_2}$ – энтальпия растворения кислорода

K – коэффициент миграции МС

K_a – коэффициент анизотропии (коэффициент Бэкона BAF)

k – постоянная Стефана–Больцмана

k_p – коэффициент, зависящий от относительного объема, размера и распределения пор

l – доля топлива, длина свободного пробега фононов, длина образца

$M(t)$ – количество нуклида в момент времени t

m – масса

$\Delta m/m$ – выгорание, выраженное через количество разделившихся атомов

N – число циклов

n – показатель степени, коэффициент преломления

$P(f)$ – суммарная доля осколков деления, вышедших из области непосредственно под поверхностью частицы

$P(a)$ – доля вылетевших из топливной частицы продуктов деления

p – пористость, давление, вероятность

p_{O_2} – равновесное парциальное давление кислорода

Q – мощность, энергия активации

Q^* – теплота переноса углерода

q_V – тепловой поток, линейная мощность твэла

R – универсальная газовая постоянная, тепловое сопротивление материала, скорость утечки изотопа ПД

r – средний атомный радиус

$\Delta\overline{S}_{O_2}$ – энтропия растворения кислорода

S – скорость распухания, площадь

T – температура

t – время

V – объем, валентность, скорость

V_f – объемная доля топливной фазы

V_m – объемная доля матрицы, которая не повреждается продуктами деления

V_{Pu} – валентность плутония

V_U – валентность урана

$V_{ПД}$ – объем продуктов деления

v – средняя скорость фонона

$v_{выдел}$ – скорость выделения ГПД

$v_{обр}$ – скорость образования ГПД

Y – выход данного изотопа на деление

y_i – атомная доля точечных дефектов

Ф – поток нейтронов

Ф(ε) – поток нейтронов с энергией ε
Γ_i – сечение рассеяния фононов точечными дефектами *i*-ого типа
BISO – см. ПИУ
MATPRO – Material Properties
РуС – пироуглеродный слой
TRISO – см. ПИУК
АЗ – активная зона
АЭС – атомная электростанция
ВЗП – внутризеренные пузырьки
ВПН – выгорающий поглотитель нейтронов
ВТГР – высокотемпературный газографитовый реактор
ВТИ – высокотемпературный изотропный пироуглерод
ГГР – газографитовые реакторы
ГПД – газообразные продукты деления
ИПД – имитаторы продуктов деления
К(Л)ТР – коэффициент (линейного) термического расширения
КВ – коэффициент воспроизводства
КОНПОР – порообразователь
МЗП – межзеренные пузырьки;
МКК – межкристаллитная коррозия
МОХ-топливо – смешанное уран-плутониевое оксидное топливо (Mixed OXides)
МС – топливные микросферы
МТ – микротвэл
МЯТ – модельное ядерное топливо
НДС – напряженно-деформированное состояние
НТИ – низкотемпературный изотропный пироуглерод
ОКСК – относительное количество сажеподобного компонента
ПД – продукты деления
ПИУ – пироуглеродное покрытие
ПИУК – пироуглеродокарбидное покрытие
РЗМ – редкоземельные металлы
сна – смещений на атом
ТВС – тепловыделяющие сборки
ТП – теоретическая плотность
ЦТО – циклическая термическая обработка
ЯЭУ – ядерная энергетическая установка

Предисловие к части 2 тома 6

Часть 2 тома 6 содержит описание ядерных топливных материалов, применяемых в различных ядерных реакторах и перспективных видов топлива, включая металлическое урановое и плутониевое топливо, диоксидное урановое и смешанное уран-плутониевое топливо, карбидное и нитридное урановое и смешанное уран-плутониевое топливо, дисперсное ядерное топливо и дисперсное ядерное топливо на основе микротвэлов. Подробно рассмотрены структурно-фазовые состояния материалов, свойства и применение.

Весь материал изложен в главе 24 по разделам.

В разд. 24.1 (авт.: профессор Ю.Г. Годин и доцент А.В. Тенишев) рассмотрены состав ядерного топлива и его классификация, представление и оценки выгорания и энергонапряженности ядерного топлива, условия работы топливных материалов в ядерных реакторах и требования, предъявляемые к ядерному топливу, тепловыделяющие элементы (твэлы) и тепловыделяющие сборки (ТВС).

В разд. 24.2. (авт.: профессор Ю.Г. Годин и доцент А.В. Тенишев) рассмотрены уран и плутоний, их сплавы, получение металлов и сплавов, макро- и микроструктура, физические и механические свойства сплавов, поведение урана и плутония при циклических изменениях температуры, их термическая обработка, коррозия урана и плутония в различных средах и в теплоносителях, совместимость урана и его сплавов с конструкционными материалами оболочек твэлов, влияние облучения на уран, плутоний и их сплавы, кинетика фазовых превращений в уране и плутонии, перспективные сплавы урана и плутония, самооблучение плутония и его сплавов.

В разд. 24.3. (авт.: профессор Ю.Г. Годин, профессор В.В. Новиков и доцент А.В. Тенишев) описано оксидное ядерное топливо, технология получения таблетированного оксидного топлива, включая получение порошков UO_2 ,PuO_2 и $(U,Pu)O_2$ и таблеток, получение и использование гранулированного топлива. Рассмотрены физико-химические свойства оксидов, включая диаграммы состояния систем уран–кислород, плутоний–кислород и уран–плутоний–кислород, кислородный потенциал и испарение оксидного топлива. Описаны теплофизические и механические свойства, включая радиационную ползучесть. Рассмотрены совместимость

оксидов с конструкционными материалами и теплоносителями, структурные изменения при выгорании и радиационное доспекание оксидов, диффузия и перераспределение кислорода и актиноидов, состояние и поведение твердых продуктов деления, радиационное распухание и выделение газообразных продуктов деления.

В разд. 24.4 (авт.: профессор Ю.Г. Годин и доцент А.В. Тенишев) описано карбидное ядерное топливо, диаграммы состояния простых и смешанных карбидов урана и плутония с углеродом и тройная ДСС уран–плутоний–углерод, свойства карбидов урана и плутония, включая механические, теплофизические и диффузию компонентов. Рассмотрена совместимость карбидов урана и плутония с конструкционными материалами и оболочками твэлов, влияние облучения на свойства карбидного топлива, в том числе радиационная ползучесть и распухание, влияние облучения на диффузионные процессы, выделение газообразных продуктов деления из карбидного топлива, поведение твердых продуктов деления и плутония.

В разд. 24.5 (авт.: профессор Ю.Г. Годин, профессор В.В. Новиков и доцент А.В. Тенишев) описано нитридное ядерное топливо, технология его получения, физико-химические свойства, включая диаграммы состояния систем уран-плутоний-азот, теплофизические свойства, диффузия урана, плутония и азота в нитриде урана, совместимость мононитридого топлива с материалами оболочек твэлов, влияние облучения на свойства, радиационная ползучесть и распухание, выход газообразных продуктов деления из топлива.

В разд. 24.6 (авт.: профессор Ю.Г. Годин и доцент А.В. Тенишев) рассмотрено дисперсное ядерное топливо (ДЯТ), дана его характеристика, структура, материалы ядерного топлива кернов и матрицы из алюминия, магния, коррозионно-стойкой стали, никеля, тугоплавких металлов (вольфрам, молибден) и оксидной керамики. Описаны связи свойств ДЯТ со структурой и составом, совместимость компонентов ДЯТ, радиационная стойкость некоторых дисперсных композиций, влияние температуры, выгорания и некоторых других факторов на радиационную стабильность ДЯТ.

В разд. 24.7 (авт.: профессор Ю.Г. Годин и доцент А.В. Тенишев) большое внимание уделено дисперсному ядерному топливу на основе микротвэлов, дано описание конструктивных особенностей микротвэлов, твэлов и ТВС высокотемпературных реакторов; подробно рассмотрены топливные керны микротвэлов, типы покрытий и функциональное назначение входящих в них слоев, выход осколочных элементов при делении ядер урана и их свойства, химическое состояние продуктов деления в топливных микросферах, утечка и выход газообразных и легколетучих продуктов деления из микротвэлов, миграция топливных кернов в микротвэ-

лах, коррозия карбидного слоя покрытия микротвэлов и их радиационная стойкость..

В основу учебника положены учебные пособия, изданные Ю.Г. Годиным в последние годы: «Физическое металловедение урана и его сплавов» (МИФИ, 1997), «Физическое материаловедение и технология МОХ топлива» (МИФИ, 2001) и «Физическое металловедение плутония и его сплавов» (МИФИ, 2004).

Учебный материал в главах учебника представлен с учетом уровня физико-математической подготовки студентов в соответствии с Государственным образовательным стандартом по специальности «Физика металлов».

Книга снабжена списком условных обозначений и сокращений в тексте и предметным указателем. Каждый раздел главы содержит контрольные вопросы, в конце главы помещен список литературы, использованной авторами и рекомендуемой студентам для более детального изучения материала.

24.1. Общие сведения о ядерном топливе

Ядерное топливо – это вещество, которое используется в ядерных реакторах для осуществления ядерной цепной реакции деления. Существует только одно природное ядерное топливо – урановое, которое содержит делящиеся нуклиды ^{235}U, обеспечивающие поддержание цепной реакции (ядерное горючее), и так называемые «воспроизводящие» или «сырьевые» нуклиды ^{238}U, способные, захватывая нейтроны, превращаться в новые делящиеся ядра ^{239}Pu, не существующие в природе (вторичное горючее):

$$^{238}U(n,\gamma)^{239}U \xrightarrow[28,5\text{ мин}]{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow[2,3\text{ дня}]{\beta^-} {}^{239}Pu \xrightarrow[2{,}4\cdot10^4\text{ лет}]{\alpha}$$

Вторичным горючим являются также не встречающиеся в природе ядра ^{233}U, образующиеся в результате захвата нейтронов сырьевыми ядрами ^{232}Th:

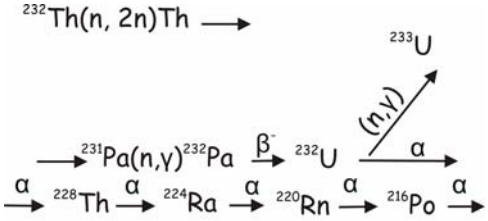
$$^{232}Th(n,\gamma)^{233}Th \xrightarrow[23,5\text{ мин}]{\beta^-} {}^{233}Pa \xrightarrow[27,4\text{ дня}]{\beta^-} {}^{233}U \xrightarrow[1{,}6\cdot10^5\text{ лет}]{\alpha}$$

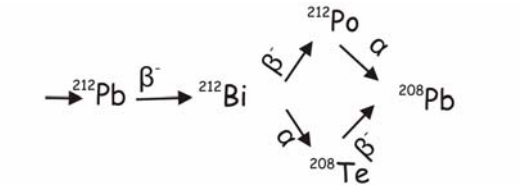
Торий как сырьевой материал для получения делящихся ядер ^{233}U не нашел широкого применения по ряду причин:

1) разведанные запасы U в состояния обеспечить ядерную энергетику ядерным топливом на многие десятилетия;

2) Th не образует богатых месторождений, и технология его извлечения из руд сложнее;

3) наряду с ^{233}U образуется ^{232}U, который, распадаясь, образует γ-активные ядра (^{212}Bi, ^{208}Te), затрудняющие обращение с таким ядерным топливом:





4) переработка облученного ториевого топлива с целью извлечения из них ^{233}U является более трудной и дорогостоящей операцией по сравнению с переработкой уранового топлива.

Топливо на основе урана для ядерных реакторов на тепловых нейтронах, составляющих основу ядерной энергетики, имеет обычно повышенное содержание изотопа ^{235}U (2 – 4 % по массе вместо 0,718 % в естественном (природном) уране). Существенный недостаток реакторов на тепловых нейтронах – низкий коэффициент использования природного урана. Несравнимо более высокий коэффициент использования урана может быть достигнут в реакторах-размножителях на быстрых нейтронах. В них используется уран с более высоким содержанием нуклида ^{235}U (до 30 %), а также возможно использовать смешанное уран-плутониевое ядерное топливо с 15 – 20 % Pu. В этом случае вместо обогащенного урана может быть использован природный и даже обедненный ^{235}U уран, которого накопилось в мире уже достаточно большое количество. Обедненный уран (без Pu) используется также в экранной зоне реактора-размножителя (зоне воспроизводства), по весу превышающей в несколько раз активную зону. В реакторах на быстрых нейтронах, работающих на уран-плутониевом ядерном топливе, количество накапливающегося ^{239}Pu может существенно превышать количество сгораемого, т. е. имеет место расширенное воспроизводство ядерного топлива.

Производство уранового ядерного топлива (рис. 24.1.) начинается с переработки руд с целью извлечения из них урана. При предварительной сортировке руды по γ-излучению в отвал удаляют 20 – 30 % породы с содержанием урана 0,01 % (применяются и обычные методы обогащения). Гидрометаллургическая переработка руды состоит в ее дроблении, кислотном выщелачивании, сорбционном или экстракционном извлечении U из осветленных растворов или пульп и получении очищенной закиси-окиси урана U_3O_8. Для руд, бедных ураном и легких для выщелачивания (осо-

бенно в трудных для горных работ условиях), применяют подземное выщелачивание в самом месторождении (для пластовых месторождений – через систему скважин, для жильных – в подземных камерах с предварительной отбойкой и дроблением руды взрывными методами). Далее U_3O_8 переводят или в тетрафторид UF_4 для последующего получения металлического урана, или в гексафторид UF_6 – единственное устойчивое газообразное соединение урана, используемое для обогащения урана изотопом ^{235}U. Обогащение осуществляется методом газовой термодиффузии или центрифугированием. Далее UF_6 переводят в диоксид урана, который используется для изготовления топливных сердечников или для получения других соединений урана с той же целью.

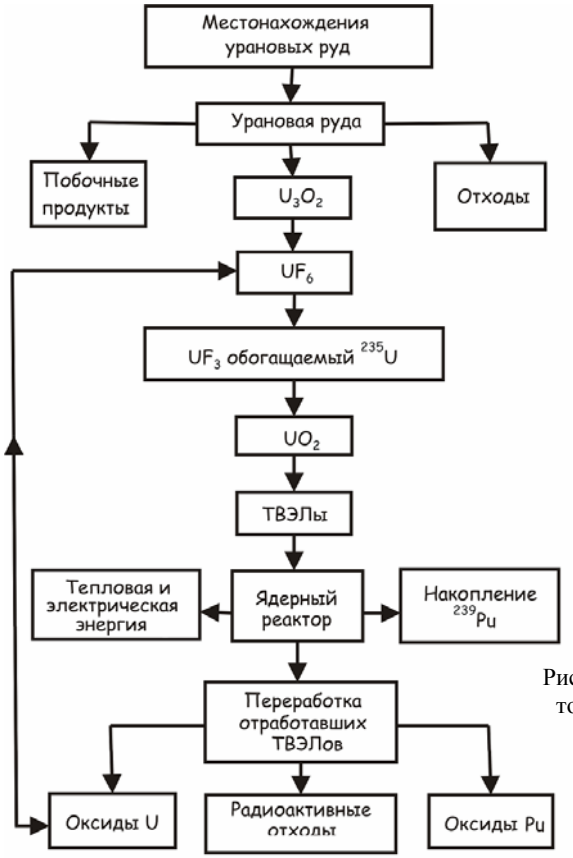


Рис. 24.1. Ядерный топливный цикл

Ядерное топливо в большинстве случаев содержит легирующие элементы (O, C, N, Al, Fe, Cr, Mo, Si), придающие ему необходимые физические, химические и механические свойства, а так же повышающие радиационную стойкость. Под радиационной стойкостью понимается минимально возможное изменение формы, объема и свойств исходной топливной композиции под действием нейтронного облучения и радиационного воздействия осколков деления.

В последнее время в топливо вводят выгорающий поглотитель нейтронов (ВПН), который расходуется в процессе эксплуатации реактора (B, Gd, Er). Принцип работы ВПН состоит в том, что его нуклиды, имея высокое сечение захвата нейтронов, после захвата нейтрона превращаются в изотопы с малым сечением захвата нейтронов и в дальнейшем перестают поглощать нейтроны (выгорают). Причем скорость убыли ядер поглотителей в результате поглощения нейтронов, меньше или равна скорости убыли ядер топлива в результате деления. Если в активную зону (АЗ) реактора загружается топливо, рассчитанное на работу в течение года, то очевидно, что количество ядер делящегося топлива в начале работы будет больше чем в конце, и необходимо скомпенсировать избыточную реактивность, поместив в АЗ поглотители. Избыточная реактивность необходима для обеспечения требуемого выгорания топлива в активной зоне реактора. Если для этой цели использовать регулирующие стержни, то необходимо постоянно перемещать их, по мере того как количество ядер топлива уменьшается. Использование выгорающих поглотителей позволяет уменьшить использование движущихся стержней. В прошлом в качестве ВПН использовались неподвижные поглотители, выгружаемые из активной зоны вместе с топливом в процессе перегрузки. В настоящее время выгорающие поглотители часто помешают непосредственно в топливные таблетки, при их изготовлении (интегрированные ВПН).

24.1.1. Состав ядерного топлива и его классификация

В зависимости от вида делящихся и воспроизводящих нуклидов ядерное топливо можно разделить на:

- топливо на основе урана природного изотопного состава; данный вид топлива используется редко, так как не позволяет достигать больших глубин выгорания;

- топливо на обогащенном уране; на данный момент это основной вид ядерного топлива, типичное обогащение для реакторов на тепловых нейтронах составляет 1,8 – 4,2 мас. %, а для реакторов на быстрых нейтронах 15 – 30 мас. %;

- уран-плутониевое топливо; в этом виде топлива делящимся изотопом является ^{239}Pu и его содержание составляет 15 – 30 мас. %, а в качестве воспроизводящего нуклида используется ^{238}U либо из урана природного изотопного состава, либо из отвалов обогатительного производства, либо полученный при регенерации отработавшего ядерного топлива; оно является основным видом топлива для реакторов на быстрых нейтронах, так как в этом случае осуществляется расширенное воспроизводство ядерного топлива, в последнее время так же используется в тепловых реакторах с целью сжигания запасов оружейного плутония, в этом случае содержание ^{239}Pu составляет до 5 мас. % и расширенного воспроизводства не происходит;

- уран-ториевое топливо, делящийся нуклид ^{233}U или ^{235}U для наработки ^{233}U в начале топливного цикла, воспроизводящий нуклид ^{232}Th; как было сказано выше, редко используется в связи с жестким γ-излучением продуктов распада ^{232}U.

По химическому составу ядерное топливо может быть: металлическим (включая сплавы), оксидным, карбидным, нитридным, силицидным и др.

По агрегатному состоянию топливо может быть: твердым, жидким, газообразным, дисперсным и микротвэльным.

В качестве жидкого топлива рассматриваются сплавы плутония ($T_{пл} \approx 440$ ºС) и его соли, которые планируется использовать в жидком виде в гомогенных реакторах, что позволяет существенно улучшить радиационную стойкость топлива, однако эти расплавы являются химически агрессивными, что сдерживает их использование.

В качестве газообразного топлива основным соединением является UF_6. Оно переходит в газообразное состояние при температуре 56,5ºС и используется для обогащения, хранения и транспортиров-

ки перед производством твердых видов топлива. Непосредственно в реакторах не используется из-за высокой химической активности.

Дисперсное топливо представляет собой композиционный материал, в котором топливные частицы размещаются в металлической или керамической матрице, не содержащей делящихся нуклидов. Такой вид топлива обладает очень высокой надежностью, применяется в исследовательских и транспортных реакторах и работает до очень больших выгораний в связи с чем, обогащение по делящемуся изотопу в нем может достигать 90 %.

Микротвэльное топливо представляет собой микросферы из топливного материала диаметром ~ 500 мкм, на которые наносятся слои защитных покрытий из пироуглерода, предотвращающие выход продуктов деления из топливной частицы и обеспечивающие механическую прочность, и предназначено для высокотемпературных газографитовых реакторов.

24.1.2. Выгорание и энергонапряженность ядерного топлива

Выгорание ядерного топлива – это снижение концентрации любого нуклида в ядерном топливе, вследствие ядерных превращений этого нуклида при работе реактора. Наиболее точно выгорание характеризуется полным количеством делений в единице объема топлива за все время облучения [дел./см^3].

Выгорание ядерного топлива характеризуют суммарной энергией, выделившейся в ядерном реакторе на 1 т топлива. Для реакторов, работающих на естественном уране, максимальное выгорание ~10 ГВт·сут/т U (тяжело-водные реакторы). В реакторах со слабо обогащенным ураном (2–3% ^{235}U) достигается выгорание ~20–30 ГВт·сут/т U. В реакторах на быстрых нейтронах – до 100 ГВт·сут/т U. Выгорание 1 ГВт·сут/т U соответствует сгоранию ~ 0,1 % ядерного топлива. Выгорание так же может измеряться в процентах тяжелых атомов (% т.а. или ат. %), которые испытали акт деления, или в количестве продуктов деления на единицу объема топливного материала (г/см^3). Соотношение между различными единицами измерения глубины выгорания топлива для некоторых топливных материалов теоретической плотности представлены в табл. 24.1.

Таблица 24.1

Соотношение между различными единицами измерения глубины выгорания топлива

Топливо	Глубина выгорания		
	10^{20}, дел./см^3	% т.а.	МВт·сут/т U
U (тв.)	1 4,71	0,213 1	2040 9600
Pu (ж.)	1 1,03	0,967 1	9280 9600
UO_2	1 2,49	0,401 1	3860 9600
UC	1 3,34	0,299 1	2880 9600
UC_2	1 2,75	0,363 1	3490 9600
UN	1 3,48	0,287 1	2760 9600

При выгорании ядерного топлива реактивность уменьшается (в реакторах на естественном уране при малых выгораниях происходит некоторый рост реактивности). Замена выгоревшего топлива может производиться сразу из всей активной зоны или постепенно по твэлам (ТВС) так, чтобы в активной зоне находились твэлы всех кампаний – режим непрерывной перегрузки (возможны промежуточные варианты). В первом случае реактор со свежим топливом имеет избыточную реактивность, которую необходимо компенсировать. Во втором случае такая компенсация нужна только при первоначальном запуске, до выхода в режим непрерывной перегрузки. Непрерывная перегрузка позволяет увеличить глубину выгорания, поскольку реактивность определяется средними концентрациями делящихся нуклидов (выгружаются твэлы с минимальной концентрацией делящихся нуклидов).

Энергонапряженность ядерного топлива – это количество тепла, выделяющегося в единице объема топливного материала в процессе его работы в ядерном реакторе. Удельное тепловыделение в активной зоне достигает $10^8 – 10^9$ Вт/м^3, т.е. ядерное топливо работает в условиях высокой энергонапряженности. Энергонапряженность зависит от типа и режима работы реактора. Она определяет уровень температур компонентов активной зоны.

24.1.3. Условия работы топливных материалов

В процессе работы ядерное топливо подвергается воздействию высоких температур, что снижает его механические свойства и увеличивает степень физико-химического взаимодействия как с оболочкой твэла, так и с теплоносителем в случае разгерметизации твэла. Термические градиенты в топливе могут приводить к перераспределению его компонентов и продуктов деления, а так же к изменению структуры ядерного топлива. Кроме того, за счет разницы коэффициентов линейного термического расширения топлива и оболочки изменение температуры приводит к их физико-механическому взаимодействию.

На свойства топливных материалов существенное влияние оказывает облучение нейтронами и радиационное повреждение осколками деления. Такого рода воздействие может приводить к изменению размеров и деформации некоторых топливных материалов, называемой радиационным ростом. Так же облучение приводит к появлению радиационной ползучести, не зависящей от температуры при низких температурах и ускоряющей термическую ползучесть в области высоких температур.

В результате выгорания образуются продукты деления, которые оказывают отрицательное воздействие на свойства топлива (снижение теплопроводности, температуры плавления, изменение коэффициентов диффузии и т.д.). Под действием продуктов деления происходит твердое и газовое распухание топливных материалов. Накопление продуктов деления с высоким сечением захвата тепловых нейтронов приводит к зашлаковыванию ядерного топлива. При остановке реактора происходит «отравление ксеноном» (это явление так же называют «йодной ямой»), оно заключается в накоплении большого количества изотопа ^{135}Xe с высоким сечением захвата тепловых нейтронов и осложняет повторный запуск реактора. Продукты деления приводят к возрастанию физико-химического взаимодействия топлива с оболочкой твэла, а так же участвуют в процессе коррозии оболочки, что может приводить к ее разрушению.

24.1.4. Требования к ядерному топливу

Основными требованиями к ядерному топливу являются:

1. Высокие ядерно-физические свойства, т.е. минимальное паразитное сечение захвата тепловых нейтронов.

2. Высокая радиационная стабильность, т.е. максимальное сопротивление изменению формы и объема в процессе эксплуатации.

3. Высокая теплопроводность, что позволяет увеличить диаметр топливных сердечников, снизить объемную долю конструкционных материалов в АЗ и увеличить КПД реактора.

4. Высокая температура плавления, что обеспечивает повышенную безопасность работы реактора в переходных режимах и в аварийных условиях.

5. Отсутствие фазовых переходов в области рабочих температур, так как они обычно сопровождаются изменением размеров (формы) топливных сердечников, а так же при этом изменяются исходные свойства топлива.

6. Хорошая совместимость с материалом оболочки, т.е. отсутствие физико-химического взаимодействия в рабочих условиях в течение кампании топлива.

7. Высокая коррозионная стойкость в теплоносителе.

8. Высокая плотность, что позволяет повысить КВ, и высокое удельное содержание делящихся нуклидов в единице объема, а так же сократить размер АЗ.

9. Высокая теплоемкость, что определяет скорости изменения температуры в АЗ при переходных режимах.

10. Технологичность производства и минимальная стоимость.

24.1.5. Особенности ядерного топлива

1. Чрезвычайно высокая калорийность. По тепловыделению 1 г ^{235}U эквивалентен 3 т антрацита.

2. При выгорании ядерного топлива происходит его воспроизводство. Этот процесс обычно характеризуется коэффициентом воспроизводства (КВ), который определяется как

$$\text{КВ} = \frac{\text{количество образовавшихся нуклидов}}{\text{количество разделившихся нуклидов}}$$

и зависит от типа реактора и используемого топливного цикла. В реакторах на тепловых нейтронах и в реакторах на быстрых нейтронах в случае использования топлива на обогащенном уране КВ обычно не превышает 1, а в реакторах на быстрых нейтронах при использовании уран-плутониевого топливного цикла КВ может достигать значения 1,5, т.е. при выгорании в реакторе 1 т ^{239}Pu в зоне воспроизводства на ^{238}U образуется 1,5 т ^{239}Pu. В этом случае говорят о расширенном воспроизводстве ядерного топлива.

3. Ядерное топливо выгорает до размеров критической массы, которая представляет собой минимальную массу делящегося вещества, при которой в нем может происходить самоподдерживающаяся ядерная реакция деления. Если масса вещества ниже критической, то слишком много нейтронов, необходимых для реакции деления, теряется, и цепная реакция не идет. При массе больше критической цепная реакция может лавинообразно ускоряться, что приводит к ядерному взрыву. Критическая масса зависит от размеров и формы делящегося материала, так как они определяют утечку нейтронов через его поверхность. Минимальную критическую массу имеет образец сферической формы, так как площадь его поверхности наименьшая. Критическая масса чистого металлического ^{239}Pu сферической формы 11 кг (диаметр такой сферы 10 см), ^{235}U – 50 кг (диаметр сферы 17 см). Критическая масса также зависит от химического состава топлива, наличия конструкционных материалов, окружающих ядерное топливо, отражателей и замедлителей нейтронов и их пространственного расположения в АЗ реактора. Так же необходимо учитывать, что в процессе эксплуатации ядерное топливо не выгорает до критической массы, что связано уже не с физикой нейтронов, а с радиационной стойкостью топлива и конструкционных материалов.

4. Ядерное топливо обладает очень высокой чистотой по примесям, что необходимо для снижения бесполезного захвата тепловых нейтронов.

5. Ядерное топливо можно использовать многократно, подвергая его процессу регенерации. В процессе регенерации U и Pu очищают от продуктов деления. Затем Pu в виде PuO_2 направляют для изготовления сердечников, а U, в зависимости от его изотопного состава, или также направляют для изготовления сердечников, или переводят в UF_6 с целью обогащения ^{235}U. Регенерация ядерного

топлива – сложный и дорогостоящий процесс переработки высокорадиоактивных веществ, требующий защиты от радиоактивных излучений и дистанционного управления всеми операциями даже после длительной выдержки отработавшего топлива в специальных хранилищах. При этом в каждом аппарате ограничивается допустимое количество делящихся веществ, чтобы предупредить возникновение самопроизвольной цепной реакции. Большие трудности связаны с переработкой и захоронением радиоактивных отходов. Разрабатываются методы остекловывания и битумирования отходов, «закачка» слабоактивных растворов в глубокие горизонты Земли. Стоимость процессов регенерации ядерного топлива и переработки радиоактивных отходов оказывает существенное влияние на экономические показатели атомных электростанций.

6. Ядерное топливо радиоактивно и требует особого обращения при производстве, хранении и транспортировке.

7. При выгорании ядерного топлива не происходит потребления кислорода, что является его существенным преимуществом при создании энергетических установок для космических аппаратов и подводных лодок.

24.1.6. Тепловыделяющие элементы и тепловыделяющие сборки

Основной конструктивной деталью гетерогенной активной зоны ядерного реактора является тепловыделяющий элемент (твэл), в значительной мере определяющий ее надежность, размеры и стоимость. Твэл представляет собой конструкцию правильной геометрической формы, в которой герметично заключено ядерное топливо. В энергетических реакторах, как правило, используются стержневые твэлы с топливом в виде прессованных таблеток диоксида урана, заключенных в оболочку из стали или циркониевого сплава (рис. 24.2).

Твэлы для удобства управления реактором собираются в тепловыделяющие сборки (ТВС), которые устанавливаются в активной зоне ядерного реактора. Необходимое пространственное расположение твэлов в ТВС обеспечивается с помощью дистанционирую-

щих решеток или проволоки. В отечественных энергетических реакторах ТВС имеют преимущественно шестигранную форму, а в зарубежных – квадратную (рис. 24.3).

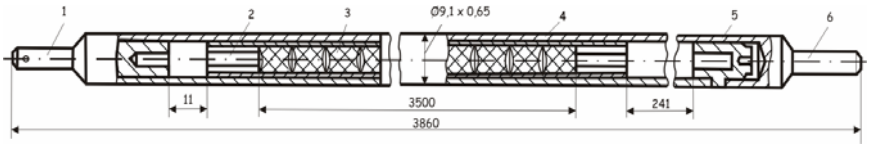


Рис. 24.2. Конструкционная схема твэла реактора типа ВВЭР:
1 – нижняя заглушка; *2* – разрезная втулка; *3* – топливная таблетка; *4* – оболочка; *5* – втулка; *6* – наконечник

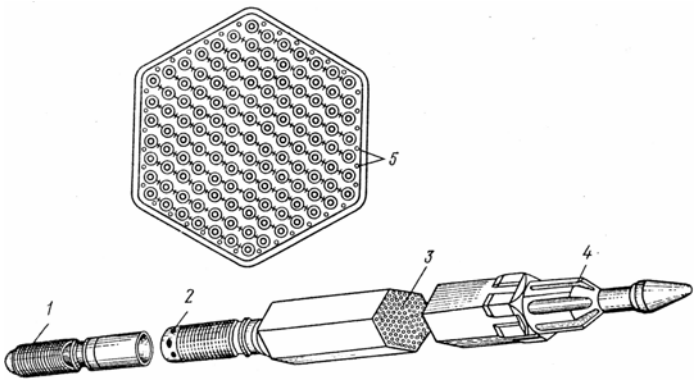


Рис. 24.3. Схема сборки твэлов в шестигранный чехол и общий вид ТВС:
1 – хвостовик; *2* – калиброванные отверстия; *3* – пучок твэлов; *4* – головка; *5* – проволочные вытеснители

В твэлах происходит генерация основной доли тепловой энергии и передача ее теплоносителю. Более 90 % всей энергии, освобождающейся при делении тяжелых ядер, выделяется внутрь твэлов и отводится обтекающим твэлы теплоносителем. Твэлы работают в очень тяжелых тепловых режимах: максимальная плотность теплового потока от твэла к теплоносителю достигает $(1 – 2)\cdot 10^6$ Вт/м^2.

Большие тепловые потоки, проходящие через поверхность твэлов, и значительная энергонапряженность топлива требуют исключительно высокой стойкости и надежности твэлов. Помимо этого,

условия работы твэлов осложняются высокой рабочей температурой, достигающей 300 – 800 °С на наружной поверхности оболочки, возможностью тепловых ударов, вибрацией, наличием потока нейтронов (флюенс достигает 10^{27} нейтр./м^2).

К твэлам предъявляются высокие технические требования: простота конструкции; механическая устойчивость и прочность в потоке теплоносителя, обеспечивающая сохранение размеров и герметичности; малое поглощение нейтронов конструкционным материалом твэла и минимум конструкционного материла в активной зоне; отсутствие взаимодействие ядерного топлива и продуктов деления с оболочкой твэлов, теплоносителем и замедлителем при рабочих температурах.

Геометрическая форма твэла должна обеспечивать требуемое соотношение площади поверхности и объема и максимальную интенсивность отвода теплоты теплоносителем от всей поверхности твэла, а также гарантировать большую глубину выгорания ядерного топлива и высокую степень удержания продуктов деления.

Твэлы должны обладать радиационной стойкостью, иметь требуемые размеры и конструкцию, обеспечивающие возможность быстрого проведения перегрузочных операций; обладать простотой и экономичностью регенерации ядерного топлива и низкой стоимостью. В целях безопасности надежная герметичность оболочек твэлов должна сохраняться в течение всего срока работы активной зоны (3 – 5 лет) и последующего хранения отработавших твэлов до отправки на переработку (1 – 3 года).

При проектировании активной зоны необходимо заранее установить и обосновать допустимые пределы повреждения твэлов (количество и степень повреждения). Активная зона проектируется таким образом, чтобы при работе на протяжении всего ее расчетного срока службы не превышались установленные пределы повреждения твэлов. Выполнение указанных требований обеспечивается конструкцией активной зоны, качеством теплоносителем, характеристиками и надежностью системы теплоотвода. В процессе эксплуатации возможно нарушение герметичности оболочек отдельных твэлов. Различают два вида такого нарушения: образование микротрещин, через которые газообразные продукты деления выходят из твэла в теплоноситель (дефект типа газовой плотности); возникновение дефектов, при которых возможен прямой контакт

топлива с теплоносителем. Условия работы твэлов в значительной мере определяются конструкцией активной зоны, которая должна обеспечивать проектную геометрию размещения твэлов и необходимое с точки зрения температурных условий распределение теплоносителя.

Контрольные вопросы

1. Что такое ядерное топливо?
2. Назовите основные делящиеся и воспроизводящие нуклиды.
3. Назовите основные возможные ядерные топливные циклы.
4. Почему торий мало применяется в ядерной энергетике?
5. Каков изотопный состав природного урана?
6. Что такое обогащение ядерного топлива?
7. Назовите основные этапы производства уранового ядерного топлива.
8. Что такое выгорающий поглотитель нейтронов и каков принцип его работы?
9. Какие задачи решают легирующие элементы в ядерном топливе?
10. Что понимают под радиационной стойкостью материала?
11. По каким критериям проводят классификацию ядерного топлива?
12. Назовите типичное обогащение ядерного топлива для разных типов реакторов.
13. Что такое дисперсное ядерное топливо?
14. Дайте понятие глубины выгорания ядерного топлива и назовите основные единицы ее измерения.
15. Зачем производится перегрузка ядерного топлива в процессе его работы?
16. Что такое энергонапряженность ядерного топлива?
17. Дайте характеристику рабочих условий ядерного топлива.
18. Какие требования предъявляются к материалу ядерного топлива и почему?
19. Назовите основные особенности ядерного топлива.
20. Что понимается под регенерацией ядерного топлива?
21. Что такое тепловыделяющий элемент ядерного реактора?
22. Опишите конструкцию тепловыделяющей сборки ядерного реактора.
23. Какие задачи выполняют твэлы и ТВС?

24.2. Металлическое ядерное топливо

24.2.1. Уран и его сплавы

Уран был открыт в 1789 г., а его радиоактивный распад – в 1896 г. В течение длительного времени уран использовали в ограниченных масштабах для производства специальных сортов стекла и легирования стали. Перерабатывали урановую руду в основном для получения радия.

Интерес к урану резко возрос после открытия в 1939 г. деления нуклида ^{235}U и установления в 1942 г. возможности использования урана для производства атомных бомб, а также в качестве топлива для ядерных реакторов. В течение короткого времени были выполнены экспериментальные и теоретические работы по глубокому и всестороннему исследованию свойств урана и его сплавов, установлены основные закономерности их поведения под облучением, освоено промышленное производство высококачественных урановых изделий для атомной техники. Все эти меры позволили создать ряд сплавов урана, успешно используемых в некоторых типах ядерных реакторов.

Уран является плотным, твердым и малопластичным металлом. Многие его свойства и особенно такие важные, как нейтронно-физические, сильно зависят от наличия в нем примесей, поэтому к чистоте урана предъявляются особо высокие требования.

Содержание отдельных примесей с большим сечением захвата нейтронов (гафний, бор, кадмий, РЗМ и др.) в ядерно-чистом уране не должно превышать стотысячные или даже миллионные доли процента, а примесей с невысоким сечением захвата тепловых нейронов (железо, ванадий, кремний, алюминий и др.) – $10^{-3} \div 10^{-4}$ %. Допустимыми примесями в уране считаются только немногие трудноудаляемые элементы с малым сечением захвата нейтронов, такие, как углерод и кислород, суммарное содержание которых может доходить до 0,1 – 0,3 %.

Промышленный уран, используемый в атомной энергетике, обычно имеет чистоту 99,9 % и суммарное содержание примесей – 0,1 %.

Получение металлического урана.
Макро- и микроструктура

Получение урана. В промышленном масштабе высокочистый металлический уран производят восстановлением тетрафторида урана кальцием или магнием. При кальциетермическом методе получают черновые слитки массой до 160 кг, загрязненные шлаковыми включениями, кислородом, углеродом, азотом и водородом, а также другими неизбежными технологическими примесями. Слитки подвергают вакуумной рафинировочной плавке, в процессе которой неметаллические примеси переходят в шлак, а некоторые металлические примеси удаляются за счет испарения.

Магниетермическим восстановлением тетрофторида урана получают крупные слитки до 1650 кг, которые содержат малое количество примесей и, вследствие этого, не требуют рафинировочной переплавки.

Изделия из урана и его сплавов производят литьем, различными видами горячей и холодной обработки давлением, а также механической обработкой резанием. Для получения необходимых структуры и свойств, снятия или уменьшения уровня напряжений, измельчения зерна и разрушения текстуры их подвергают термической обработке.

Структура урана. Литой металл имеет неоднородную структуру, состоящую из крупных резко отличающихся по ориентировке кристаллов, достигающих в массивных слитках в поперечном сечении несколько десятков миллиметров. Они содержат, как правило, более мелкие кристаллы с близкой ориентировкой.

Одним из важных элементов микроструктуры урана ядерной чистоты являются включения примесных фаз. При малой концентрации примесей они могут иметь большую объемную долю, так как атомная масса урана обычно намного превышает атомные массы примесных элементов.

Идентификацию примесных включений в уране осуществляют с помощью металлографических исследований и рентгенографического (фазового) анализа. Типичные изображения включений в загрязненном и высокочастотном уране показаны на рис. 24.4.

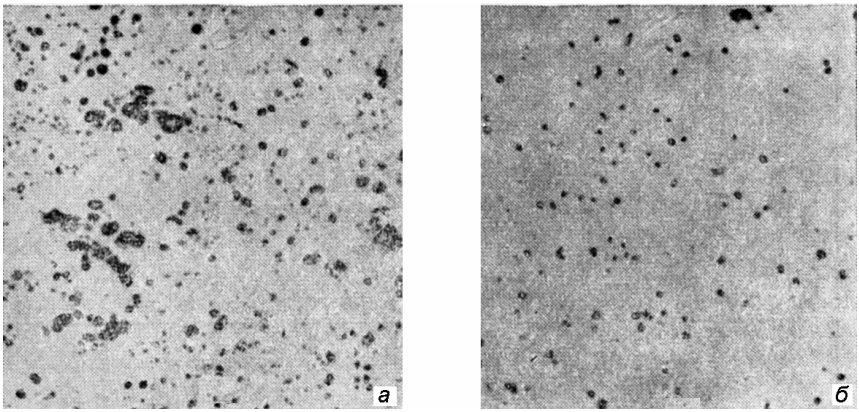


Рис. 24.4. Типичные включения в уране (светлое поле), ×100: отожженном с повышенным количеством загрязнений (*а*) и в высокочистом уране (*б*)

Неметаллические примеси в уране присутствуют в виде включений оксидов, нитридов и карбидов, а также оксикарбонитридов и карбонитридов. Другими видами включений являются фториды, гидриды, силициды и интерметаллические соединения. Форма и расположение включений зависят от их природы, скорости кристаллизации отливок, термической и термомеханической обработок. Некоторые типичные микрофотографии включений различных видов представлены на рис. 24.5.

Особенности микроструктуры урана чаще всего выявляют в поляризованном свете, что обусловлено его сильной анизотропией. Микроструктурные исследования литого урана в поляризованном свете показали, что он состоит из крупных зерен размером 1500 ÷ 2000 мкм, которые в свою очередь содержат слаборазориентированные субзерна размером 200 ÷ 300 мкм. В структуре урана также наблюдается большое количество двойников, форма и количество которых зависят от скорости охлаждения металла. Термическая и термомеханическая обработки, а также облучение существенным образом изменяют структуру урана. Некоторые типичные виды микроструктуры урана в различном состоянии показаны на рис. 24.6.

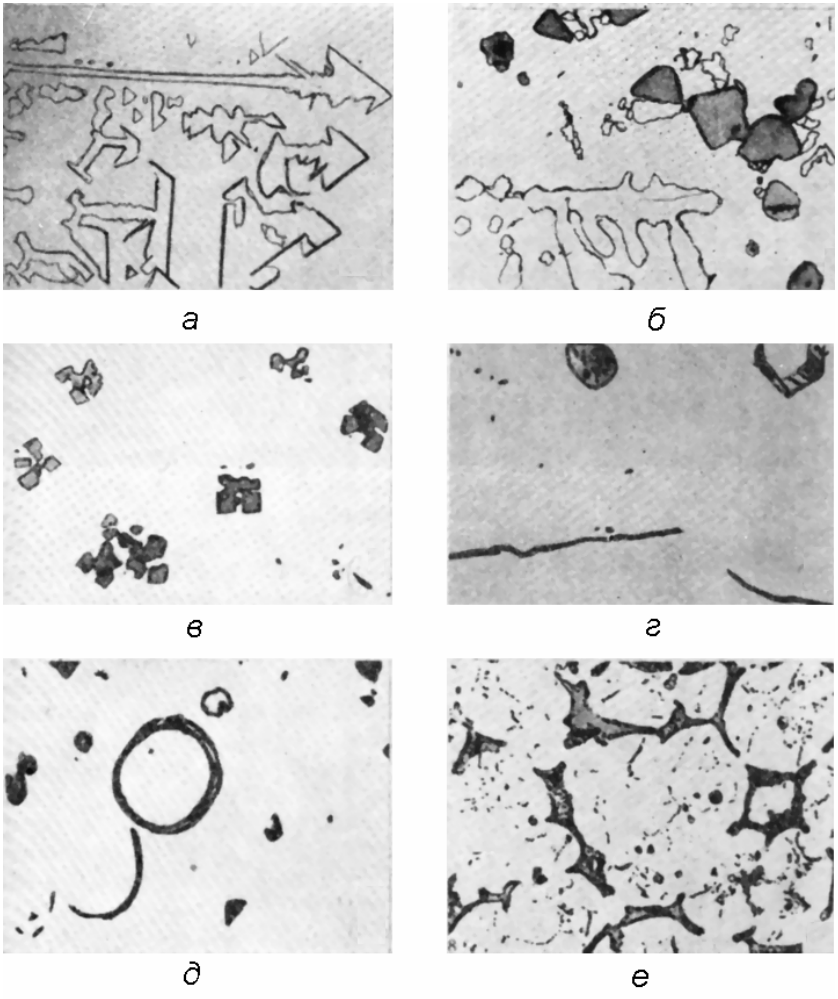


Рис. 24.5. Включения в уране:
а – мононитрид урана, дендритная форма (×200);
б – промежуточная фаза U(C,N) – светлые включения; более темные включения – диоксид урана (×200); *в* – монокарбид урана (×500); *г* – гидрид урана (×200);
д – монооксид урана (точнее, фаза U(C,N,O) с высоким содержанием кислорода); характерно частичное слияние с матрицей, обрамляющая фаза UC;
е – интерметаллическое соединение U_6Fe (×200)

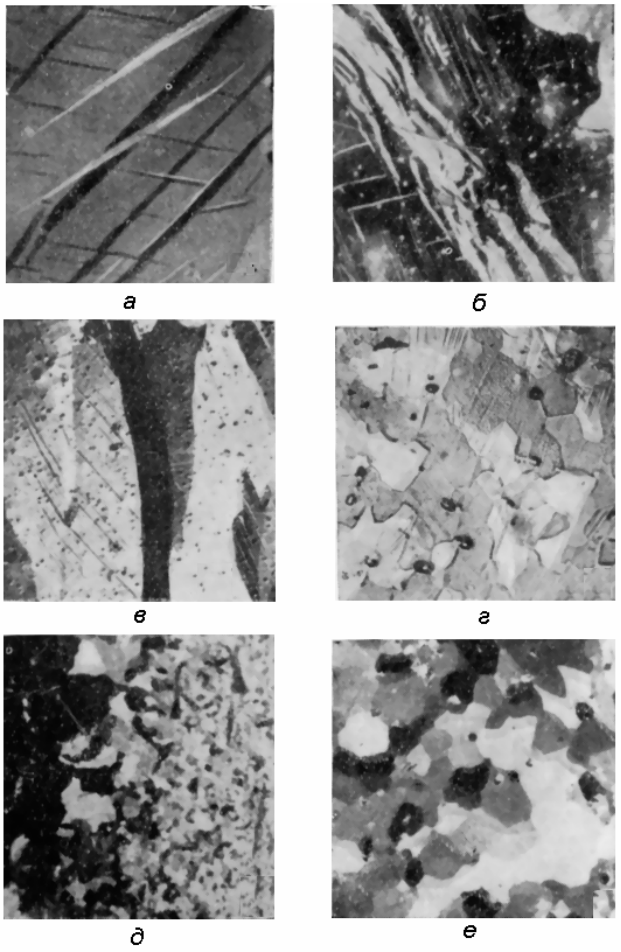


Рис. 24.6. Типичные микроструктуры урана:
а – четыре типа двойников (×750); *б* – искривленные двойники (×200);
в – рекристаллизация литого урана, отжиг и течение 250 ч при 650 °С (×100);
г – рекристаллизация литого урана после циклической термической обработки в α-фазе (900 циклов в интервале 100-550 °С) (×200); *д* – рекристаллизация в процессе деформации при верхней температуре α-фазы (×100); *е* – деформация на 35 % при низких температурах α-фазы, отжиг при 650 °С в течение 1 ч, полная рекристаллизация (×175)

Физические свойства урана

Природный уран содержит три нуклида ^{238}U (99,276 %), ^{235}U (0,718 %) и ^{234}U (0,0056 %). Искусственным путем получено одиннадцать нуклидов урана с массовыми числами от 227 до 240.

Ядерно-физические свойства естественного урана и некоторых его нуклидов при взаимодействии с тепловыми и быстрыми нейтронами приведены в табл. 24.2.

Таблица 24.2

Ядерно-физические свойства урана

Нуклид	Период полураспада	Сечения реакций, барн					
		Тепловые нейтроны с E = 0,025 эВ			Быстрые нейтроны с E = 1,8 МэВ		
		деления	захвата	поглощения	деления	захвата	поглощения
^{233}U	$1{,}62\cdot10^{5}$	531,1	47,7	578,8	1,902	0,0951	1,9971
^{235}U	$7{,}13\cdot10^{8}$	582,2	98,6	680,8	1,274	0,0764	1,3504
^{238}U	$4{,}51\cdot10^{9}$	0	2,71	2,71	0,535	0,0428	0,5778
Естественный U	-	4,18	3,51	7,69	0,535	0,0428	0,5778

Из табл. 24.2 видно, что ^{238}U не способен к делению под действием тепловых нейтронов. С увеличением их энергии сечения деления и захвата нейтронов нуклидами урана существенно уменьшаются. При высоких энергиях нейтронов, превышающих 0,6 МэВ, ^{238}U способен делиться, что дает положительный вклад в баланс нейтронов в активной зоне быстрого реактора.

Особую роль среди нуклидов урана играет искусственный неделящийся нуклид ^{236}U. Он образуется в результате радиационного захвата нейтронов нуклидом ^{235}U. Количество ядер ^{235}U, превращающихся в тепловых реакторах в ^{236}U, составляет ~ 1,5 %. Часть образовавшегося ^{236}U за счет захвата нейтронов превращается в ценные нуклиды ^{237}Np и ^{238}Pu. В процессе выгорания топлива в некоторый момент времени достигается равновесная концентрация ^{236}U вследствие того, что количество образующегося ^{236}U становится равным его убыли.

Накопление ^{236}U в ядерном топливе приводит к снижению глубины выгорания и уменьшению эффективности обогащения регенерированного урана, что в целом увеличивает стоимость топливного цикла на обогащенном уране.

Электронная структура. Уран по числу и строению электронных оболочек его атомов относится к группе актиноидных элементов, аналогов группы лантаноидов. В атоме урана полностью заполнены *K*-, *L*-, *M*- и *N*-оболочки. Целиком заполнены подуровни 5*s*, 5*p*, 5*d*, 6*s* и 6*p*. Валентные электроны атомов урана имеют конфигурацию $7s^2 6d^1 5f^3$. Первыми возбужденными состояниями атома являются (в порядке роста энергии): $f^3 d^2 s$; $f^4 d^2 s^2$; $f^3 s^2 p$; $f^3 dsp$; $f^4 ds$; $f^4 sp$ и так далее.

Аллотропические превращения. Температура плавления высокочистого урана составляет 1130°С. Ниже этой температуры уран существует в трех аллотропических модификациях: α, β и γ. Температура фазовых превращений составляет для α↔β-превращения 667 °С и для β↔γ-превращения 775 °С. Для урана с различным содержанием примесей они могут иметь несколько отличные значения. Аллотропические превращения сопровождаются значительными объемными изменениями, которые составляют при α↔β-превращении ~ 1,05 %, при β↔γ-превращении ~ 0,7 % и при переходе из твердого в жидкое состояние ~ 7,6 %.

Кристаллическая структура модификаций урана. Данные о кристаллической структуре урана приведены в табл. 24.3.

Таблица 24.3

Кристаллическая структура урана

Фаза	Температурная область существования, °С	Элементарная ячейка		
		Тип решетки	Параметры, нм	Число атомов в ячейке
α	Ниже 667	Орторомбическая	a = 0,28539 b = 0,58691 c = 0,49554	4
β	667 – 775	Тетрагональная	a_0 = 1,0759 b_0 = 0,5656 при 720 °С	30
γ	775 – 1130	ОЦК	c_0 = 0,3538 при 850 °С	2

Орторомбическая структура α-урана может быть представлена в виде гофрированных слоев атомов, параллельных плоскости (010) (рис. 24.7, *а*). Связь между атомами в гофрированных слоях является ковалентной, что обусловлено гибридизацией четырех электронов 5*f*- и 6*d*-подуровней и одного электрона на 7*s*-уровне.

Между слоями связь имеет металлический характер и является более слабой. Вследствие такой структуры α-уран обладает большой анизотропностью. Сложная тетрагональная решетка β-фазы является слоистой (рис. 24.7, *б*). Она состоит из гладких слоев, перпендикулярных направлению [001]. Слои двух типов *B* и *C* с плотной упаковкой атомов, подобной гексагональной, связаны между собой волнистыми слоями *A* с малой плотностью упаковки.

β-Фаза урана обладает анизотропией свойств, которая, однако, не является такой сильной, как в α-уране. Кристаллическая структура γ-урана, имеющего ОЦК решетку, типична для металлов и обладает высокой изотропностью.

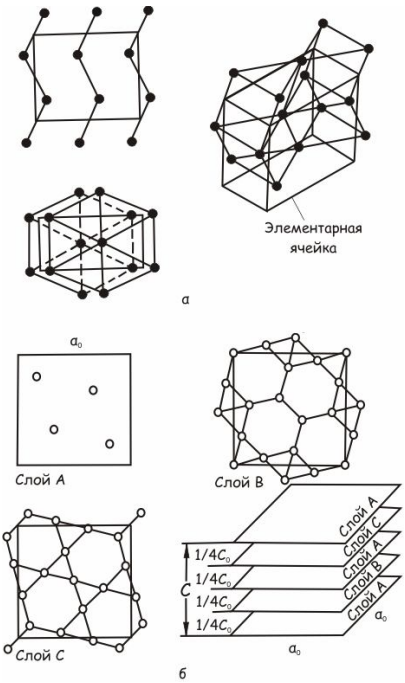


Рис. 24.7. Схемы кристаллической решетки α-фазы (*а*) и β-фазы (*б*) урана

Плотность. Фазы урана имеют различную плотность. Ее значения при разных температурах, вычисленные по рентгенографическим данным, приведены в табл. 24.4.

Из данных табл. 24.4 видно, что с повышением температуры плотность модификаций урана уменьшается. При температурах фазовых переходов она изменяется скачкообразно. Экспериментальные значения плотности зависят от технологии изготовления и могут заметно отличаться от теоретических. Плотность жидкого урана при температуре плавления составляет 16,63 г/см^3.

Таблица 24.4

Температурная зависимость плотности урана

Температура, °С	Плотность, г/см^3	Температура, °С	Плотность, г/см^3
α-Фаза		β-Фаза	
25	19,070	667	18,176
100	19,012	700	18,132
200	18,921	775	18,073
300	18,820	γ-Фаза	
400	18,704	775	17,941
500	18,586	800	17,910
667	18,369	1100	17,563

Удельная теплоемкость. В области низких температур удельная теплоемкость урана быстро растет при нагреве до 200 К, а затем медленно увеличивается до температуры α→β-перехода. При аллотропических превращениях теплоемкость скачкообразно падает (рис. 24.8).

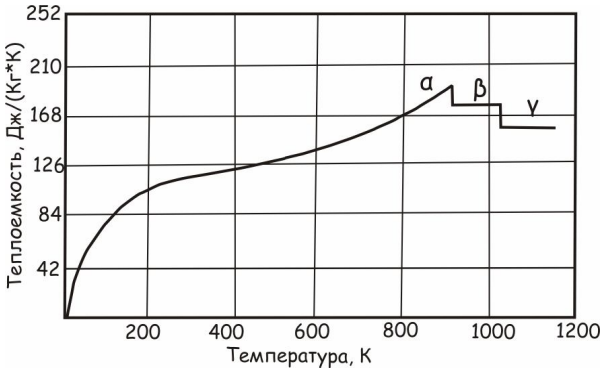


Рис. 24.8. Температурная зависимость атомной теплоемкости урана (по данным различных исследований)

Теплопроводность. Коэффициент теплопроводности урана невелик, и при комнатной температуре он равен ~ 27 Вт/(м·К), что ниже, чем у железа. С ростом температуры коэффициент теплопроводности урана повышается (рис. 24.9) и при 600 °С он составляет

~ 41 Вт/(м·К). На температурной кривой теплопроводности можно отметить два перегиба. Один из них при 213 °С обусловлен, по-видимому, переходом от электронной теплопроводности к решеточной, а другой – при 227 °С – сильным ослаблением ковалентных связей урана.

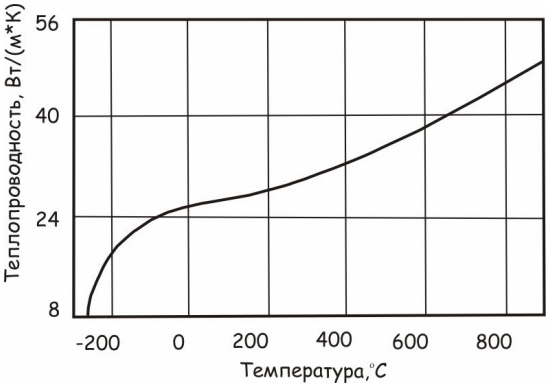


Рис. 24.9. Зависимость теплопроводности урана от температуры

Имеются данные, что в направлении деформации теплопроводность урана выше, чем в перпендикулярном направлении, т.е. она имеет анизотропный характер. Вместе с тем при температуре фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ скачкообразное изменение теплопроводности отсутствует. Установлено, что величина коэффициента теплопроводности урана мало зависит от содержания таких примесей, как железо, алюминий и углерод.

Термическое расширение. Монокристаллический α-уран, имеющий орторомбичекую решетку, характеризуется сильной анизотропией термического расширения по осям [100], [010] и [001], обозначаемым соответственно a_0, b_0 и c_0. Из рис. 24.10, где представлена температурная зависимость параметров решетки, видно, что при нагревании решетка α-урана расширяется по осям a_0 и c_0 мало изменяясь и даже сжимаясь при высоких температурах по оси b_0. Значения коэффициентов термического расширения по трем кристаллографическим направлениям, а также величины объемного и линейного коэффициентов термического расширения α-урана представлены в табл. 24.5.

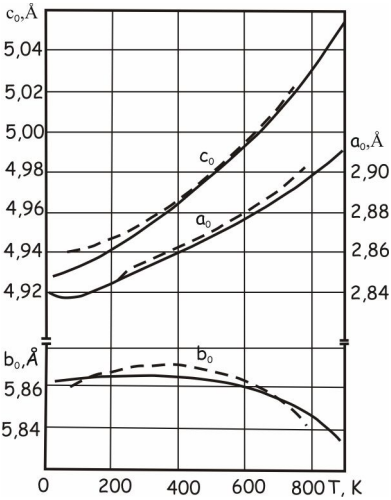


Рис. 24.10. Зависимость параметров решетки α-урана от температуры

В интервале температур 43–20 К происходит аномальное изменение параметров решетки α-урана: по осям a_0 и b_0 они резко увеличиваются, а по оси c_0 – уменьшаются. Температурный коэффициент термического расширения α_V становится отрицательным. Это изменение α_V сопровождается аномальным изменением других физических свойств.

В случае поликристаллического α-урана значения коэффициента линейного расширения α_l, сильно зависят от предшествующей обработки образцов. Отклонение α_l от величины, присущей изотропному образцу, может характеризовать наличие в нем текстуры.

Введение и α-уран легирующих добавок в виде Al, Mo, V и Cr несколько снижает коэффициент термического расширения. Монокристаллический β-уран также обладает анизотропией коэффициента линейного расширения по кристаллографическим осям:

$$\alpha_a = \alpha_b = (23{,}4 \pm 1{,}5)\cdot 10^{-6}\ \text{К}^{-1} \text{ и } \alpha_c = (6{,}0 \pm 2)\cdot 10^{-6}\ \text{К}^{-1}.$$

Изотропный γ-уран с ОЦК решеткой имеет коэффициент линейного расширения $(22{,}5 \pm 1{,}3)\cdot 10^{-6}\ \text{К}^{-1}$.

Таблица 24.5

Термическое расширение урана

Температурный интервал, °С	Коэффициент термического расширения, $\cdot 10^{-6}$, К^{-1}				
	по кристаллографическим осям			объемный	линейный
	α_{a_0} [100]	α_{b_0} °[010]	α_{c_0} [001]	α_V	α_l
20 – 100	23,9 ± 1,0	-5,4	19,5	48,8	16,3
20 – 300	29,8 ± 1,0	-0,4	23,5	51,7	17,2
20 – 500	39,2 ± 1,0	-6,3	27,6	54,2	18,1
20 – 600	43,0 ± 1,0	-16,2	33,6	63,6	21,2

Сильная анизотропия коэффициента линейного расширения монокристаллов β- и особенно α-урана приводит к тому, что в поликристаллическом уране, имеющем квазиизотропную структуру, при нагреве или охлаждении могут возникать значительные внутренние напряжения, превышающие предел текучести. Они являются причиной сдвигов и двойникования в зернах урана.

Электрические свойства урана. Уран имеет весьма высокое электрическое сопротивление, которое на порядок и более выше, чем у меди и алюминия. Низкая симметрия кристаллической структуры α-урана обусловливает анизотропию его удельного электросопротивления. Так, при комнатной температуре электросопротивление монокристалла урана по осям [100], [010] и [001] составляет соответственно 40,2; 28,2 и 40,2 мкОм·см.

Электросопротивление поликристаллического урана плавно растет с температурой, резко снижаясь при фазовых переходах. В области низких температур на температурной кривой электросопротивления наблюдается излом, соответствующий аномалии коэффициента термического расширения. Примеси увеличивают электросопротивление урана.

Самодиффузия. Коэффициент самодиффузии урана имеет минимальные значения в α-области. В β-области он несколько выше, а в γ-области коэффициент самодиффузии приблизительно в 150 раз больше значений, полученных в β-области. Энергия активации самодиффузии в α-, β- и γ-областях составляет соответственно 167,2, 184,8 и 111,6 кДж/г·атом. В областях существования β- и α-фаз существует анизотропия самодиффузии. В α-уране минимальное значение коэффициента самодиффузии получено для направления [010].

В области α-фазы урана самодиффузия проходит главным образом по границам зерен и субзерен; объемная самодиффузия протекает со значительно меньшей скоростью (на 4 – 5 порядков). Энергии активации объемной и граничной самодиффузии приблизительно одинаковы и близки к энергии активации миграции вакансий. Наиболее достоверное значение энергии активации самодиффузии α-урана составляет ~250,8 кДж/г-атом.

Механические свойства урана

Металлический уран обладает невысокими механическими свойствами. В α-фазе он малопластичен, сравнительно трудно обрабатывается и на его механические свойства сильно влияют температура, предшествующая обработка, а также наличие примесей. β-Фаза урана имеет низкую пластичность, тогда как в γ-фазе уран весьма пластичен и легко деформируется. Однако Высокая химическая активность урана при температурах существования γ-фазы сильно затрудняет все виды его обработки давлением.

Упругие свойства. Монокристаллический уран обладает сильной анизотропией упругих свойств. Для него модуль Юнга максимален в плоскости (100) в направлении, составляющем угол ~3 ºС направлением [001], и минимален в направлении [010]. При нагреве монокристалла выше 575 ºС минимальное значение модуля Юнга имеет другое направление, лежащее в плоскости (010) и составляющее угол в 45° с направлением [100].

В области температур (37 ± 2 К), где имеется аномальное изменение других свойств, обнаружено также аномальное изменение упругих постоянных монокристаллического α-U. Предполагается, что это явление обусловлено аллотропическим превращением α-фазы в фазу α_0. Структура этих фаз различается незначительно, а зерна фазы α_0 когерентны матричной фазе.

Упругие характеристики поликристаллического α-урана зависят от предшествующей обработки образцов. Для любого урана при комнатной температуре средние значения модуля Юнга E и модуля сдвига G равны соответственно 205 и 83,4 ГПа, а коэффициент Пуассона μ составляет 0,23. В то же время для закаленного из β-фазы урана эти значения равны E = 175 ГПа, G = 70 ГПа, μ = 0,25.

Температурная зависимость модуля Юнга для поликристаллического урана показана на рис. 24.11. С ростом температуры он уменьшается почти пропорционально температуре, а выше ~ 650 С резко убывает, что связано, по-видимому, с вязко-пластичным поведением урана.

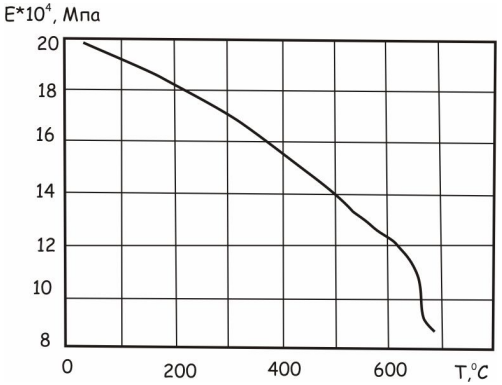


Рис. 24.11. Зависимость модуля упругости поликристаллического урана от температуры

Механические свойства урана зависят от чистоты, содержания и характера примесей, а также состояния металла. При комнатной температуре существенное влияние на механические свойства оказывает углерод, изменение содержания которого от 0,01 до 0,2 % приводит к увеличению пределов прочности и текучести урана при комнатной температуре на 40 – 50 %. Значительно повышают прочность урана также примеси железа, кремния и алюминия.

Механические свойства урана в различном состоянии при комнатной температуре приведены в табл. 24.6. Литой уран обладает низкими прочностными и пластическими характеристиками. Подобные характеристики имеет уран после прокатки в γ-области с быстрым охлаждением, а также в α-области и отожженный в γ-области. Прочность и пластичность существенно повышаются в результате закалки из γ- или β-фаз, а также обработки давлением в α-фазе. Отжиг в α-фазе несколько снижает прочность. Механические свойства сильно деформированного урана (листовой, кованый) анизотропны. Так, в случае листового урана прочность вдоль направления прокатки выше, чем поперек.

Особенностью урана, как и металлов с ОЦК решеткой, является переход из пластичного состояния в хрупкое (резкое снижение пластичности) при понижении температуры в интервале от +100 до –196 С. При этом уменьшается также предел прочности, а разру-

шение из интеркристаллитного становится транскристаллитным. Температура перехода зависит от содержания примесей, формы и размера зерна.

Таблица 24.6

Механические свойства урана

Вид обработки	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$ МПа	ψ, %	δ, %
Литье	190 290	370 480	10 11	4 6
Горячая прокатка в γ-области с быстрым охлаждением	250	400	-	≥ 5
Отжиг в γ-области (после прокатки в α-области)	180	390	10	5
Закалка: из γ-области после литья из β-области после прокатки в α-области из β-области после литья	 460 250 460	 600 580 580	 6 12 8	 4 9 4
Прокатка в α-области: при 500 °С с обжатием на 25 % при 500 °С с обжатием па 50 % при 300 °С с обжатием на 28 % с отжигом при 550 °С при 500 °С с обжатием 50 % и отжигом при 600 °С	 540 600 - 220 43	 630 710 980 620 600	 3 3 27 12 4	 9 7 35 12 7

Примеси повышают температуру хрупко-вязкого перехода: примеси железа (до 0,1 мас.%) и алюминия (до $5 \cdot 10^{-2}$ мас.%) увеличивают её почти на 200 °С. Особенно сильно влияет на механические свойства урана присутствие в нем водорода. Уран, содержащий $(0,3 \div 0,8) \cdot 10^{-4}$ мас.% водорода, переходит в хрупкое состояние при комнатной температуре. Наиболее сильное охрупчивание отмечено при содержании в нем $2,5 \cdot 10^{-4}$ мас.% водорода. Вместе с тем, количество водорода, вызывающего охрупчивание урана, зависит от содержания в последнем примесей, технологии изготовления и других факторов. Повышение содержания водорода до $(12 \div 15) \cdot 10^{-4}$ мас.% не приводит к дальнейшему понижению свойств. Основной причиной охрупчивания урана является, по-видимому, образование сетки выделений гидрида. Отжиг в вакууме

(350–400 °С в течение 24 ч) способствует снижению содержания водорода и повышает пластичность урана.

Влияние температуры, скорости деформации и размеров зерен на механические свойства урана показано на рис. 24.12. С ростом температуры пластичность урана возрастает. При температуре ~350 °С и относительно высокой скорости деформации (~1 см/мин) наблюдается минимум пластичности, что связано с переходом от деформации преимущественно двойникованием к деформации преимущественно скольжением. Уменьшение скорости деформации до ~0,1 ÷ 0,003 см/мин смещает минимум пластичности в сторону более низких температур (~ 200 °С). Увеличение размеров зерен уменьшает пластичность и сдвигает ее минимум в сторону более высоких температур. В области β-фазы пластичность резко падает, а в области γ-фазы сильно возрастает.

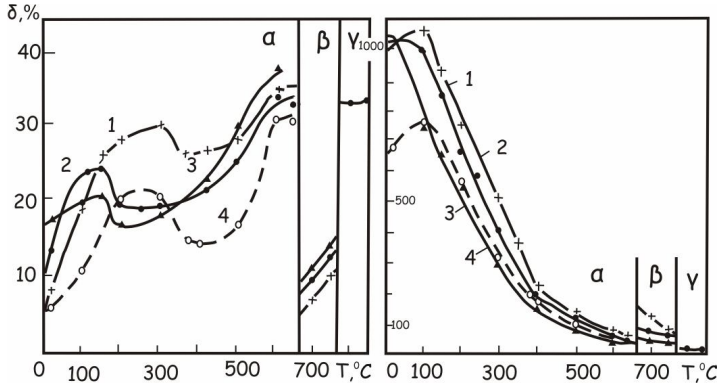


Рис. 24.12. Влияние температуры на механические свойства урана:
1 – зерно 20 мкм, скорость деформации 1 см/мин; *2* – зерно 20 мкм, скорость деформации 0,1 см/мин; *3* – зерно 20 мкм, скорость деформации 0,003 см/мин; *4* – зерно 130 мкм, скорость деформации 0,1 см/мин

Предел прочности на растяжение в интервале температур 20 – 150 °С, в котором происходит переход их хрупкого состояния в пластичное, слегка возрастает, а затем уменьшается с некоторым изломом при ~350 °С. В β-области предел прочности несколько увеличивается, а в γ-области становится весьма низким.

В хрупкой области деформация урана осуществляется главным образом двойникованием. Разрушение металла идет в основном по телу зерна: по границам двойник – матрица. Это обусловлено, по-видимому, скоплениями дислокаций у заостренных концов двойников, что приводит к образованию в этих местах трещин. С повышением температуры происходит переход от транскристаллитного разрушения к разрушению по границам зерен. Выше температуры хрупко-вязкого перехода разрушение становится вязким. Оно сопровождается образованием шейки, поверхность разрушения часто имеет V-образную форму и состоит из участков либо перпендикулярных к направлению приложенного напряжения, либо составляющих с ним угол ~45°. Форма и величина зерна не оказывают существенного влияния ни характер разрушения урана.

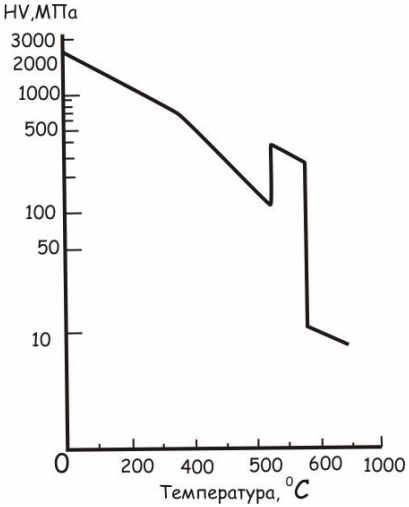


Рис. 24.13. Влияние температуры на твердость урана

Твердость урана. С повышением температуры твердость урана быстро падает (рис. 24.13). Излом на кривой при 300–400 °С связан, по-видимому, с изменением характера деформации в этом температурном интервале. При переходе в β-область твердость резко возрастает, а при переходе в γ-область – сильно падает и остается незначительной. Деформация и легирование увеличивают твердость урана. Закалка урана повышает его твердость, а высокотемпературный отжиг – снижает.

Термическая ползучесть урана. Ползучесть урана зависит от многих факторов, таких, как температура, напряжение, термическая обработка, вид пластической деформации, размер зерен, текстура и т.п. Было показано, что скорость ползучести урана резко возрастает с повышением температуры (выше 400 °С), что связано с разупрочнением границ зерен. Скорость установившейся ползучести можно определить по формуле:

$$\dot{\varepsilon} = A_i \cdot F_i(\sigma) \cdot \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right), \qquad (24.1)$$

где Q_i – энергия активации; A_i – константа; $F_i(\sigma)$ – функция, выражающая зависимость $\dot{\varepsilon}$ от напряжения, которая имеет вид σ^n при низких напряжениях и $\exp(n\sigma)$ – при высоких.

В зависимости от температуры и приложенного напряжения можно предположить существование четырех различных механизмов ползучести урана, области действий которых показаны на рис. 24.14. В области I деформация вызывается двойникованием и поперечным скольжением, в области II механизм деформации является более сложным, а в области III он не ясен. В области IV деформация контролируется, по-видимому, неконсервативным движением дислокаций со ступеньками или переползанием дислокаций. При температурах выше 400 °С мелкокристаллический закаленный уран деформируется легче, чем крупнозернистый литой или горячекатанный. При более низких температурах наблюдается обратная картина, связанная с тем, что деформация идет по телу зерен, упрочненных закалкой.

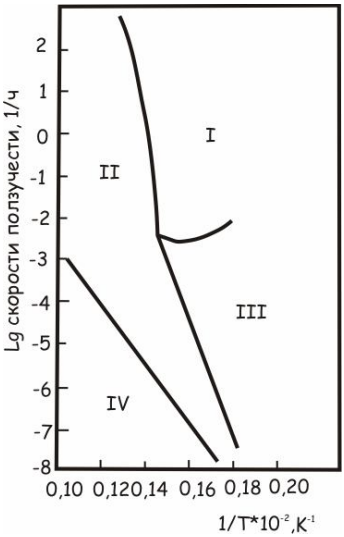


Рис. 24.14. Границы областей, в которых проявляются различные механизмы ползучести в α-уране

Температурный интервал для горячекатаного урана, в котором наблюдается резкое увеличение ползучести, повышается в результате закалки с 300 – 350 до 350 – 375 °С. Наименьшую температуру начала ускоренной ползучести (~225 – 275 °С) имеет рекристаллизованный уран. Легирование урана заметно снижает скорость ползучести. Особенно эффективными в этом случае являются добавки молибдена и хрома.

Механизмы деформации в α-уране. Пластическая деформация в α-уране осуществляется за счет двойникования, скольжения и

сброса. Однако эти механизмы доминируют в разных температурных областях.

Основным механизмом деформации α-урана при температурах ниже 350 – 400 °С является двойникование[1]. Двойникование урана в указанной температурной области обусловлено существованием сильных ковалентных связей, которые при двойниковании не рвутся, что имеет место при скольжении, а перестраиваются. Согласно теоретическим расчетам в α-уране возможно существование 61 системы двойникования. Однако экспериментальными исследованиями таких систем обнаружено значительно меньше.

Наиболее часто в α-уране встречаются двойники, имеющие плоскость двойникования (130) и направление двойникования [310]. Во многих случаях они являются тонкими и имеют чечевицеобразную форму. С ростом температуры двойники становятся более широкими.

Двойники в уране образуются не только вследствие деформации металла, но и при его нагревании и охлаждении. Их появление является следствием релаксации внутренних напряжений в смежных различно ориентированных кристаллах, возникающих и результате большой анизотропии коэффициента термического расширения кристаллов α-урана.

Двойники в уране могут иметь различный вид (рис. 24.15): короткие двойники, возникающие при одновременном действии двух систем двойникования, пересекающиеся двойники, двойники, образующиеся между двумя параллельными пластинками других двойников и др.

При температуре деформации урана выше 350 – 400 °С роль двойникования падает, и начинает преобладать скольжение, что связано с быстрым снижением скалывающего критического напряжения с ростом температуры. Переходная температура, т.е. температура изменения механизма пластической деформации, не является постоянной и повышается с увеличением скорости деформации.

[1] Физическое материаловедение. Т. 4. – М.: МИФИ, 2008, П. 11.3.11.

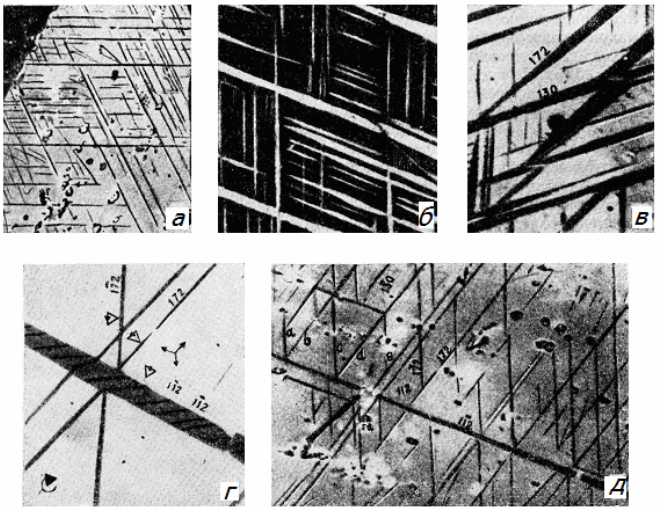


Рис. 24.15. Двойники в уране:
а – микроструктура образца с большим количеством двойников (×200);
б – две системы двойников, образовавшихся при сжатии (×1200);
в – пересечение двойников (172) и (130) (×240);
г – тройное пересечение двойников (X1050);
д – пересечение двойников (172) и ($1\,\bar{7}\,2$) между двойниками ($1\,\bar{1}\,2$) (×200)

При 500 °С и выше деформация идет только за счет скольжения. При скольжении движение ограничено одной плоскостью или тонким слоем, параллельным этой плоскости. В α-уране основной системой скольжения является система (010) [100]. Скольжение происходит по плотноупакованным гофрированным слоям параллельно плоскости (010) в направлении плотной упаковки вдоль гофр. Легкость такого вида скольжения объясняется тем, что силы связи между атомами, расположенными в смежных плотноупакованных слоях, малы, и они слабее, чем в гофрированных слоях. Эта система скольжения является доминирующей в интервале температуры от –196 до 600 °С. Менее важные плоскости скольжения (001), (110) и (011) требуют разрыва ковалентных связей. При 600 °С основной системой скольжения, которое идет с очень малым скалывающим напряжением, становится система (001) [100]. Изменение

действующей системы скольжения связано с аномальной зависимостью упругих констант α-урана от температуры, обусловленной усилением металлического характера связи с ростом температуры.

В интервале температур $-196 \div 600$ °С также наблюдается скольжение по плоскости {110}. Оно отвечает, как и скольжение по плоскости (010), взаимному пересечению гофрированных плоскостей. При низких температурах скольжение идет вдоль направления [001], а при высоких – по <110>. В деформации α-урана также определенную роль играет поперечное скольжение по нескольким системам скольжения. Вначале оно проявляется в виде огрубленных следов скольжения, а затем становятся отчетливо видны зигзагообразные линии (рис. 24.16).

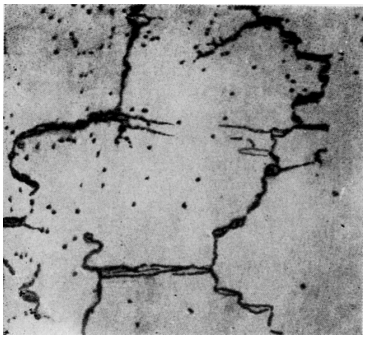


Рис. 24.16. Поперечное скольжение в уране (×250)

Сброс в α-уране. Под сбросом понимают сильно локализованное скольжение в слое, нормальном к направлению скольжения. При сбросе решетка вращается вокруг оси, которая лежит в плоскости скольжения и нормальна к направлению скольжения. В монокристаллах α-урана сброс имеет место, когда нагрузка приложена к ним в направлении, неблагоприятном для скольжении и двойникования. На микрошлифах он проявляется в виде широких полос, пересекающих линии скольжения. Последние, проходя через полосу сброса, слегка изменяют свою ориентировку (рис. 24.17).

Полосы сброса могут образовываться как при сжатии, так и при растяжении. В случае благоприятной для скольжения ориентации зерен полосы сброса не возникают.

Изучение деформации урана на сплавах системы U-Cr, в которых β-фаза фиксируется при комнатной температуре, показало, что кристаллы β-фазы обладают некоторой пластичностью, которая осуществляется только за счет скольжения (деформация двойникованием отсутствует).

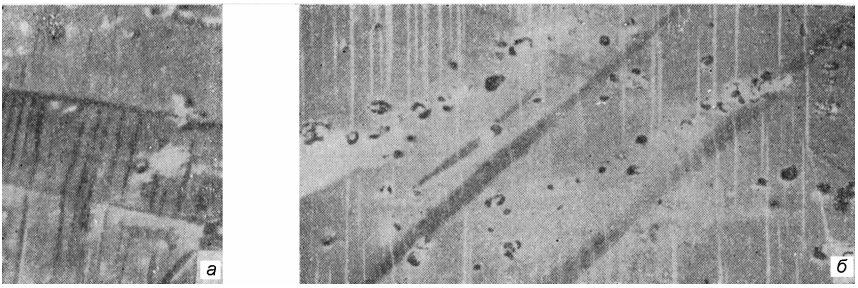


Рис. 24.17. Полосы излома в уране:
а – линии скольжения плоскости (010), проходящие через полосу излома (×680);
б – полосы излома в растянутом образце (образец переполирован) (×230)

Из всех фаз урана γ-фаза наиболее пластична. Она, по-видимому, имеет все системы деформации, встречающиеся у металлов с ОЦК структурой.

Текстура деформации. Деформация поликристаллического α-урана при обработке давлением (ковка, прессование, прокатка, молочение и т.п.), а также некоторые виды термической обработки (резкая закалка) приводят к образованию в нем текстуры, т.е. преимущественной ориентации зерен. Наличие текстуры в урановых сердечниках твэлов отрицательно сказывается на их радиационной стабильности, что требует детального изучения условий ее образования и разрушения. Текстура в уране зависит от вида обработки и предшествующего состояния металла, степени и температуры деформации, а также от вида и концентрации легирующих элементов. Характер текстуры осложняется также неоднородной степенью деформации по сечению обрабатываемого изделия: поверхностные слои обычно деформируются больше, чем внутренние области. Все это может приводить к образованию многокомпонентной текстуры с несколькими видами ориентации.

Рассмотрим некоторые примеры формирования текстуры в уране. При ковке прутков урана в интервале температур 20 – 600 °С вдоль оси прутка образуется двойная текстура (010) – (110). С увеличением температуры ковки первая компонента текстуры ослабевает, а вторая усиливается.

Текстура прессованного уранового стержня сильно изменяется по его длине из-за изменений температуры и деформации при прессовании. Так, на начальной стадии прессования, когда температура стержня достаточно низкая, образуется двойная текстура (010) и (110), характерная для умеренных температур прессования. Середина стержня, находящаяся при более высокой температуре, имела текстуру (131) и (130), а на наиболее горячем конце стержня (~620 °С) возникала текстура (100), причем одновременно проходила рекристаллизация.

Прокатка урановых прутков при 300 °С приводит к формированию в направлении, близком к направлению прокатки, сильно выраженной двойной текстуры (010) и (041), а также более слабой текстуры (130). Увеличение температуры прокатки до 600 °С повышает интенсивность компоненты (130) в направлении прокатки и уменьшает интенсивность компоненты (010). Текстура прутка, выдавленного при 500 °С с обжатием ~92 % характеризуется сильно выраженной текстурой (010) и более слабой текстурой (110) в направлении, близком к направлению [031]. Увеличение деформации сдвигает эти текстуры к направлениям [010] и [410] соответственно. Характер текстуры прокатанных листов во многом напоминает текстуру прокатанных прутков. Легирование урана изменяет текстуру обработки. Так, при прокатке при 600 – 640 °С с обжатием 80 – 90 % бинарных сплавом урана с 0,5 мас.% Cr, 0,9 мас.% Al, 0,25 и 0,5 мас.% Mo увеличивался вклад текстуры (010) и ослабевала текстура (110).

Рекристаллизационный отжиг оказывает лишь слабое влияние на текстуру и не приводит к ее разрушению. Так, в прокатанных прутках после рекристаллизации сохраняется компонента (010), но ее интенсивность убывает, а компонента (110) замещается компонентой (140) со значительным разбросом ориентировок. Нагрев деформированных образцов выше температуры $\alpha \rightarrow \beta$-превращения уничтожает текстуру и приводит к образованию квазиизотропной структуры. Однако быстрое охлаждение из β-фазы может вызвать появление слабой *текстуры закалки*. Текстура закалки по сердечнику твэла обычно неоднородна. Она обусловлена, по-видимому, характером и движением фронта $\beta \rightarrow \alpha$-превращения в уране при

закалке. Тип и степень выраженности текстуры закалки, как и текстуры деформации, зависит от условий термической обработки и легирования. Так, увеличение содержания железа с 0,01 до 0,08 мас.% усиливает в среднем по сечению стержня текстуру (010) при скорости охлаждения ~750 °С/с и ослабляет её при меньших скоростях (~100 °С/с) Влияние легирования на текстуру обусловлено тем, что оно увеличивает критическое скалывающее напряжение для скольжения. При достаточно большой величине зерна в уране может возникать локальная преимущественная ориентировка в значительных объемах, могущая привести к сильной *жеванности* (неровности) поверхности под облучением, а также искривлению изделий при облучении и циклически изменяющейся температуре. Это явление объясняется тем, что отдельные зерна с разной ориентировкой растут в разных направлениях по отношению к поверхности образца, приводя ее к неравномерной деформации. Величина жеванности пропорциональна размерам зерен.

Поведение урана при циклических изменениях температуры

Многократно повторяющиеся циклические изменения температуры образцов, или так называемая циклическая термическая обработка (ЦТО), вызывают в поликристаллических образцах урана и его сплавах размерную нестабильность (рис. 24.18 и 24.19), выражающуюся в направленном изменении размеров, короблении и огрублении поверхности, растрескивании образцов, изменении их микроструктуры. Эти явления во многом подобны тем, которые имеют место при облучении урана и его сплавов, хотя их природа при ЦТО и облучении различна. Поэтому ЦТО обычно используют как метод предварительной оценки радиационной стабильности материалов. Следует также иметь в виду, что периодические изменения температуры топлива происходят при его выгорании, изменении уровня мощности, остановке и повторном пуске реактора, что создает дополнительную необходимость в изучении поведения урана и его сплавов при ЦТО.

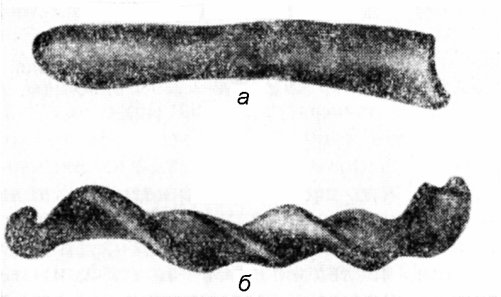


Рис. 24.18. Рост уранового прутка при термических циклах в интервале температур 100 – 500 °С (×2): *а* – 2132 цикла; *б* – 4882 цикла

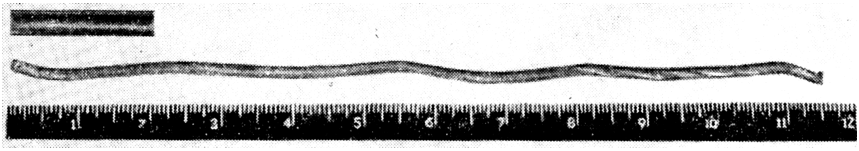


Рис. 24.19. Рост мелкозернистого урана с сильной ориентировкой зерен (пруток, прокатанный при 300 °С). Рост от 50 до 390 мм после 300 циклов в интервале температур 50 – 550 °С

Режим ЦТО характеризуется количеством циклов нагрева и охлаждения, верхней и нижней температурами цикла, температурными интервалами, скоростями нагрева и охлаждения, а также временем выдержки образцов при верхней и нижней температурах цикла.

Рост урана и его сплавов при ЦТО описывается выражением:

$$l_N = l_0 \cdot e^{G_t \cdot N}, \qquad (24.2)$$

где l_0 и l_N – длина образца соответственно до и после ЦТО; N – число циклов; G_t – безразмерная величина, называемая коэффициентом термического роста. Она выражается в миллионных долях сантиметра приращения длины на длине в 1 см за один цикл, т.е. в см/(см·цикл)·10^6.

Преобразуя выражение (24.2), получим:

$$G_t = \ln \frac{l_N}{l_0} / N. \qquad (24.3)$$

При малом числе циклов:

$$G_t = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l_N}{\Delta N}, \qquad (24.4)$$

где $\frac{\Delta l_N}{\Delta N}$ – прирост длины Δl_N при увеличении числа циклов на ΔN. При N ≤ 1000 зависимость G_t от числа циклов описывается выражением:

$$G_t = a + bN, \qquad (24.5)$$

где a и b – константы.

Многочисленные исследования показали, что G_t зависит от характера и степени выраженности текстуры, числа циклов, размеров зерен, легирования и режимов ЦТО.

Влияние текстуры и числа циклов. Зависимость коэффициента термического роста G_t от степени выраженности текстуры и числа циклов показана на рис. 24.20 на примере прокатанных при 300 °С прутков урана. Рост деформации, характеризующий увеличение степени выраженности текстуры, а также повышение числа циклов приводят к возрастанию G_t. Это, по-видимому, связано с дроблением зерен и возникновением субструктуры при ЦТО.

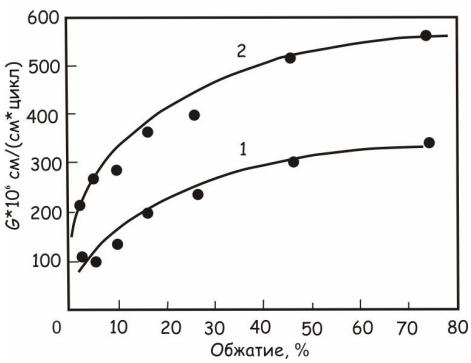


Рис. 24.20. Зависимость коэффициента роста при циклической обработке (G_t) в интервале 50 – 550 °С для урана, прокатанного при 300°С, от степени обжатия при прокатке:
1 – $N = 0$; *2* – $N = 700$ ($G_t = a + b\,N$ при изменении N от 0 до 700)

Изменение характера текстуры может существенным образом влиять на G_t. Так, постепенное ослабление текстуры (010) в прокатанных при 300 °С урановых прутках и возникновение двойной текстуры (110) – (010) с ростом температуры прокатки уменьшает коэффициент термического роста (рис. 24.21).



Рис. 24.21. Уменьшение коэффициента роста прокатанного урана при циклической обработке в интервале 100 – 550 °С с повышением температуры прокатки:
1 – калибровка с ручным поворотом; *2* – калибровка овал – овал

Под действием ЦТО текстура урана в основном сохраняется, если верхняя температура цикла не превышает температуру α↔β-превращения. Отжиг в β-фазе разрушает текстуру обработки давлением, что соответственно снижает величину коэффициента термического роста. Степень этого снижения увеличивается с ростом температуры отжига и длительности выдержки. Приложение постоянной растягивающей нагрузки при ЦТО в интервале 180 – 550 °С вызывает значительную деформацию, которая в несколько раз превышает суммарную деформацию от действия ЦТО без нагрузки и ползучести при верхней температуре цикла.

Влияние размера зерна. С увеличением размера зерна величина G_t уменьшается (рис. 24.22). Однако при этом следует иметь в виду, что крупное зерно усиливает огрубление поверхности при ЦТО. Образующиеся при этом неровности примерно пропорциональны размеру зерна. Закалка с температур β- и γ-областей измельчает зерно урана и уменьшает тем самым жеванность поверхности.

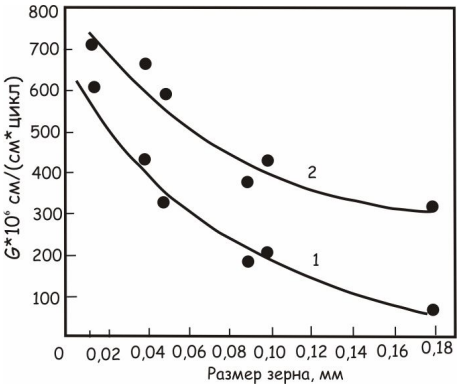


Рис. 24.22. Влияние размера зерна на коэффициент роста прокатанного урана при циклической термической обработке в интервале 50 – 550 °С:
1 – $N = 0$; *2* – $N = 700$

Влияние режимов ЦТО. При верхней температуре цикла ниже 300 – 350 °С рост при ЦТО отсутствует. Увеличение верхней температуры цикла, а также температурной амплитуды приводит к росту G_t, как это видно из рис. 24.23. Из него также следует, что текстурованный уран удлиняется даже при небольших колебаниях температуры в верхней области α-фазы. Рост урана наблюдали даже при колебаниях температуры, составляющих около 2 °С.

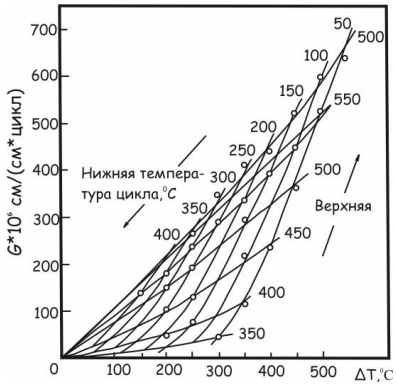


Рис. 24.23. Влияние интервала температуры циклической термической обработки на рост прокатанного урана; длительность нагрева и охлаждения 5 с, время выдержки при высокой температуре 5 мин, при низкой – 2 мин

Выдержка при верхней температуре цикла увеличивает коэффициент термического роста до некоторого определенного значения, выше которого повышение времени выдержки не сказывается на величине G_t. Скорость роста при ЦТО является максимальной при медленной скорости нагрева образца и быстрой скорости его охлаждения. При быстром нагреве и медленном охлаждении величина G_t является минимальной (рис. 24.24).

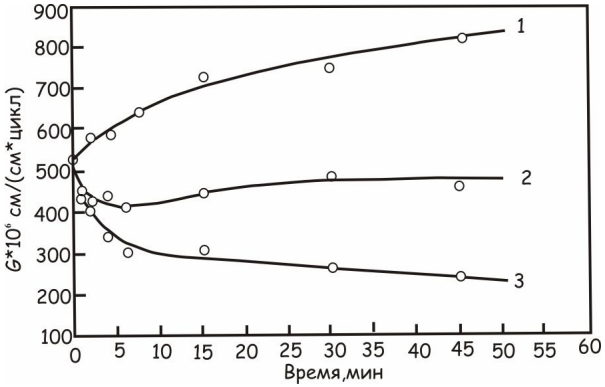


Рис. 24.24. Влияние длительности нагрева и охлаждения на коэффициент роста прокатанного урана при циклической обработке в интервале 50 – 500 °С:
1 – время нагрева переменное; охлаждение быстрое (за 5 с);
2 – нагрев и охлаждение одинаковой длительности;
3 – быстрый нагрев (за 5 с), время охлаждения переменное

Изменение структуры урана при ЦТО. Совершенные монокристаллы урана не изменяют своих размеров при ЦТО в области α-фазы. В то же время в поликристаллическом уране, подвергнутом ЦТО в интервалах 25 – 500 и 100 – 600 °С, наблюдается образование двойников, линий скольжения, сдвигов по границам зерен, миграция последних, а также разделение зерен на блоки и субзерна (рис. 24.25). Внутренняя деформация зерен, приводящая к нарушениям по их границам, растет с увеличением степени разориентировки соседних зерен.

При быстром нагреве до 500 – 600 °С и малой длительности цикла в уране развивается пористость и возникают трещины. Поры образуются преимущественно около включений; в высокочистом уране они практически не возникают. ЦТО мелкозернистых образ-

цов в интервале температур 50 – 600 °С приводит к собирательной рекристаллизации; в крупнозернистых образцах она практически не наблюдается.

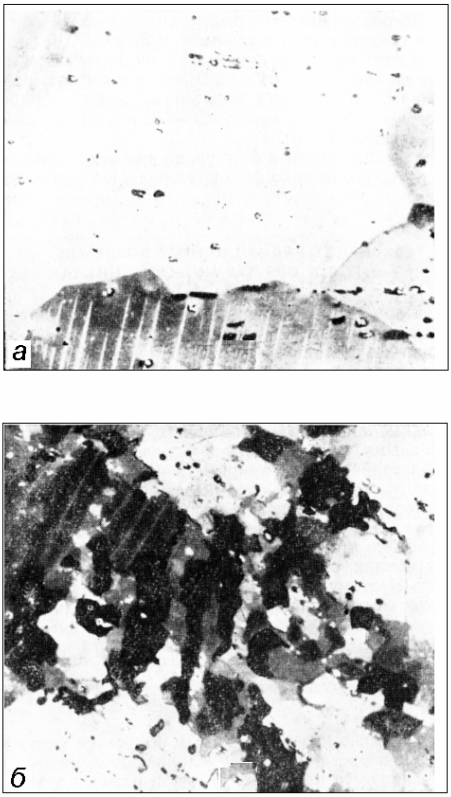


Рис. 24.25. Полигонизация или образование субзерен в уране при термических циклах:
а – перед циклической обработкой; *б* – после 700 циклов между 100 и 550 °С

Введение в уран V, Mo, Cr, A1, Si, Zr, Ti, C и других легирующих элементов снижает скорость роста урана и уменьшает огрубление поверхности при ЦТО (рис. 24.26 и 24.27). Благотворное влияние легирования на стабильность урана при ЦТО обусловлено, по-видимому, тем, что оно способствует измельчению зерна и повышает механические свойства.

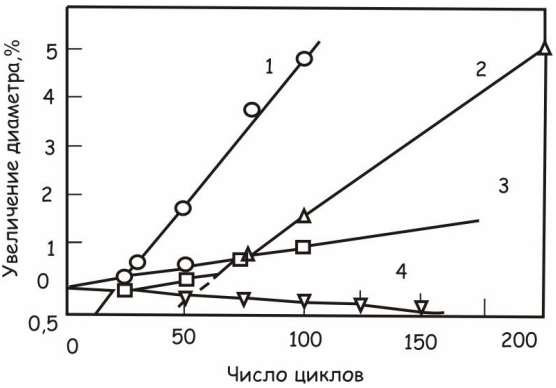


Рис. 24.26. Размерная стабильность урановых сплавов при термическом циклировании:
1 – уран, восстановленный магнием; *2* – U–2,08 ат.% V;
3 – U–4,2 мас.% Mo; *4* – U–0,55 мас.% Cr

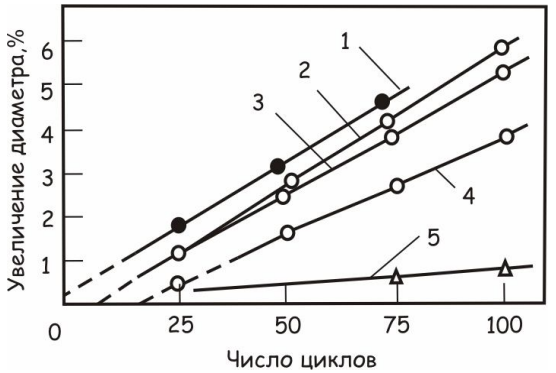


Рис. 24.27. Влияние легирования алюминием, магнием и молибденом на рост урана при термическом циклировании:
1 – уран, восстановленный магнием; *2* – U–0,6 ат.% A1; *3* – U–2,1 мас.% A1;
4 – U–4,1 мас.% Al; *5* – U–4,8 мас.% Mo

Для того чтобы поверхность образцов после ЦТО оставалась совершенно гладкой, концентрация легирующих элементов должна быть доведена до 2 мас.% и более. Однако, если в легированном уране имеется текстура типа (010), то легирующие элементы усиливают направленный рост при ЦТО.

Механизм деформации при ЦТО. Согласно имеющимся представлениям поликристаллический текстурованный уран состоит из пар различно ориентированных зерен. Между ними при изменении температуры возникают значительные напряжения, вызываемые анизотропией термического расширения уран. К ним добавляются напряжения, обусловленные термическими градиентами. Релаксация этих напряжений при низких температурах происходит из-за скольжения в более слабом звене пары, а при высоких – из-за течения по границам зерен. Этот процесс при термических циклах приводит к необратимой остаточной деформации урана. Однако существующие теории термического роста не объясняют некоторые экспериментальные результаты, в частности, дробление зерен, возникновение субструктуры, рекристаллизацию и образование пористости.

Циклическое изменение температуры урановых стержней с переходом через температуры α↔β- и β↔γ-превращений приводит к весьма большим размерным изменениям (рис. 24.28). Так, диаметр стержня из чистого магниетермического урана после 75 циклов с переходом через α↔β-превращение увеличивается на 4 %.

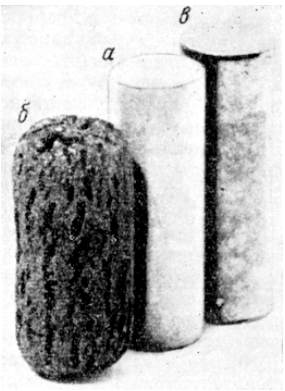


Рис. 24.28. Цилиндрический урановый образец, подвергнутый циклической термической обработке:
а – до обработки; *б* – после 200 циклов (1 цикл/ч) через α→β-фазовое превращение; *в* – после 144 циклов (1 цикл/ч) через β→γ-фазовое превращение

Важное практическое значение имеет случай, когда в β-фазу переходит полностью или частично более нагретая центральная часть стержня, что может происходить при нерегулярном режиме работы реактора или аварийной ситуации. Было установлено, что заметное увеличение диаметра уранового стержня (несколько про-

центов) происходит только в том случае, когда в β-фазу переходит область, занимающая более половины диаметра стержня. Это показывает возможность перевода в β-фазу некоторой части стержня при выгорании топлива. Кроме того, также следует учитывать охрупчивание сердечника под облучением, что может вызвать его растрескивание.

Самые большие изменения начальных размеров образцов происходят при ЦТО с α↔β↔γ-превращениями. При этом наблюдается образование значительной пористости и соответствующее уменьшение плотности, составляющее ~30 % при 1000 циклах. Поры оказываются вытянутыми вдоль направления роста размеров образца. Предполагается, что пластическое течение при фазовых превращениях определяется напряжениями, возникающими в результате изменения объема при превращении, относительной механической прочностью двух фаз, а также направлением и формой поверхности раздела фаз при превращении. Так, при α↔β-превращении в металле, находящемся в α-фазе, возникают напряжения растяжения, а в металле, находящемся в β-фазе, – напряжения сжатия. В результате участки α-фазы будут сокращаться в осевом направлении и увеличиваться в радиальном.

При ЦТО с переходом через температуру β↔γ-превращения на поверхности раздела двух фаз также возникают напряжения, причем в металле, находящемся в β-фазе, – напряжения растяжения, а в γ-фазе – сжатия. Но так как β-фаза более прочная, чем γ-фаза, то деформироваться будет последняя, что приведет к сокращению по диаметру и увеличению высоты образца.

Термическая обработка урана

Деформация с возвратом и рекристаллизацией и термическая обработка (закалка, отжиг), проводятся для придания урану и урановым сердечникам твэлов необходимого структурно-фазового состояния (СФС), включая измельчение зерна и разрушение текстуры, и, в конечном итоге, формирования заданных свойств.

Возврат и рекристаллизация. Деформированный уран имеет высокие прочность и твердость. Его структура содержит деформа-

ционные дефекты, включая многочисленные двойники и полосы скольжения. Отжиг деформированного урана при низких температурах приводит к возврату СФС, изменению свойств. Первый спад микротвердости после изохронных отжигов имеет место в интервале 150 – 200 °С; второй, отвечающий началу рекристаллизации, начинается при более высокой температуре, зависящей от чистоты урана: для более чистого урана он возникает при ~270 °С, для менее чистого – при ~350 °С (рис. 24.29).

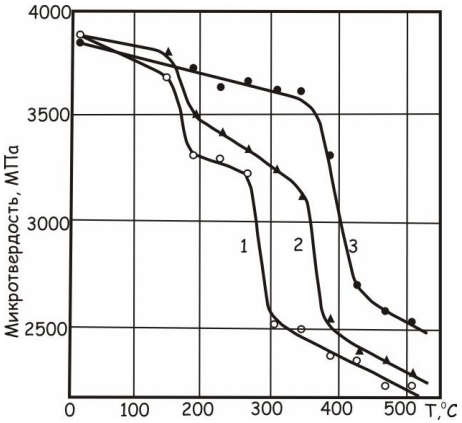


Рис. 24.29. Изменение микротвердости после изохронных отжигов:
1 – уран, подвергнутый зонной чистке; *2* – электролитический уран;
3 – уран технической чистоты

Возврат изменяет структуру деформированного урана. Происходит спрямление границ двойников, повышается их когерентность и снижается плотность двойниковых дислокаций, что приводит к их перегруппированию и образованию по границам субзерен дислокационной сетки, форма которой становится все более правильной по мере повышения температуры.

Температура рекристаллизационного отжига урана определяется такими факторами, как степень деформации и наличие примесей. В высокочистом уране рекристаллизация появляется в интервале 280 – 350 °С. Слаболегированный уран начинает рекристаллизоваться при 350 – 430 °С; процесс рекристаллизации идет лишь на отдель-

ных участках, вследствие чего размер зерен имеет разные величины. С увеличением степени деформации температура начала рекристаллизации понижается. Одновременный рост степени деформации и температуры отжига позволяет получить сравнительно равномерное зерно, величина которого растет с увеличением температуры отжига и убывает с повышением степени деформации. Закономерности влияния температуры и деформации на величину зерна при рекристаллизационном отжиге приведены на диаграмме рекристаллизации урана (рис. 24.30).

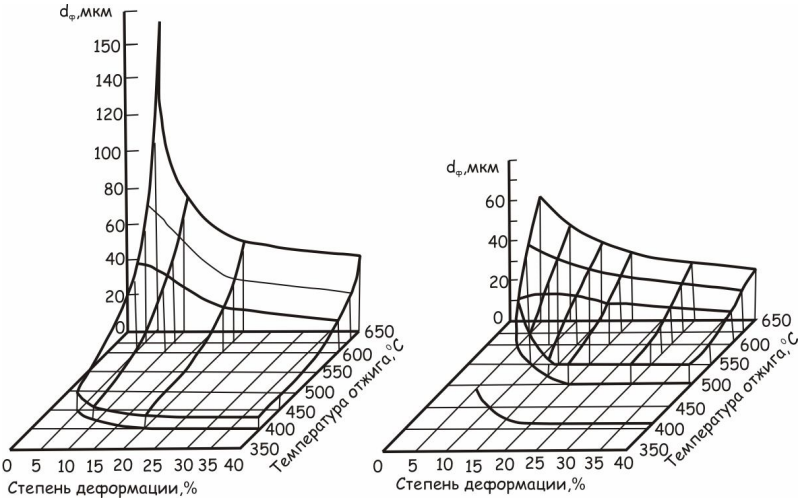


Рис. 24.30. Приближенные диаграммы рекристаллизации урана (время отжига 10 ч, $d_{ср}$ – размер зерна рекристаллнзованного урана):
а – уран, закаленный из β-области; *б* – литой сплав урана с 0,1 мас.% Mo

Критическая степень деформации при 600 °С, вызывающая рекристаллизацию, составляет ~10 %, а при 650 °С – около 2,5 %. Примеси и легирующие добавки повышают температуру рекристаллизации, тормозят рост зерен и, по-видимому, увеличивают величину критической деформации. Примеси оказывают также сильное влияние на миграцию границ зерен урана в процессе рекристаллизационного отжига. Степень этого влияния зависит от дисперсных выделений второй фазы. Большая дисперсность по-

следней больше задерживает рост зерен, чем то же количество этой фазы в виде крупных включений. Влияние примесей на рост зерен тем больше, чем выше их концентрация[1].

Закалка. При закалке урана с температур существования β- и γ-фаз устраняется текстура, измельчается зерно и изменяются свойства. Текстура, образующаяся в уране в результате пластической деформации, играет негативную роль, так как способствует усилению анизотропии свойств, увеличению термического и радиационного роста. Она устраняется только после нагрева металла до температур существования β- и γ- фаз. При этом следует иметь в виду, что ее разрушение в β-области требует некоторого перегрева по отношению к температуре α↔β-превращения, величина которого зависит от концентрации примесей. Так, при содержании углерода в уране 0,0037 мас.% перегрев составляет 2 °С, а при содержании 0,015 мас.% – 14 °С.

Сохранение текстуры в β-области связано с устойчивостью доменов α-фазы при температурах выше температуры α→β-превращения из-за образования вокруг них стабилизирующей дислокационной сетки. Эта сетка может закрепляться в уране с повышенным содержанием примесей благодаря возникновению вокруг дислокаций облаков из примесных атомов. Увеличение перегрева уменьшает размер доменов α-фазы и способствует разрушению текстуры.

Длительность выдержки в β-фазе, необходимая для удаления текстуры, снижается с ростом температуры и уменьшением поперечного размера изделий. Их охлаждение после завершения выдержки должно проводиться с определенными скоростями. Быстрое охлаждение (например, закалка в воду) способствует получению более изотропной структуры, чем медленное охлаждение.

Однако следует иметь в виду, что при диффузионном β→α-превращении ориентационное соответствие между β- и α-фазами отсутствует. Поэтому при быстром охлаждении возможно возникновение неоднородной текстуры закалки, обусловленной термическими градиентами и напряжениями. Так, в быстроохлаж-

[1] Физическое материаловедение. Т. 5. – М.: МИФИ, 2008. П. 18.5.4

денных стержнях урана высокой степени чистоты на периферии преобладает текстура (010), а в осевой зоне имеется недостаток этих полюсов.

Многие свойства урана, особенно его термический и радиационный рост, сильно зависят не только от наличия в нем текстуры, но и от размера зерен. Согласно многочисленным исследованиям оптимальный размер зерен урановых сердечников твэлов должен находиться в интервале 150 – 250 мкм. Однако в литом и отожженном металле размер зерна может быть значительно больше.

Измельчение зерна возможно двумя путями: рекристаллизационным отжигом и закалкой. Однако рекристаллизационный отжиг, уменьшая размеры зерен, не разрушает текстуру в α-уране. В то же время закалка урана с температур существования γ-и β-фаз разрушает текстуру и одновременно измельчает макро- и микроструктуру α-урана (рис. 24.31). Степень измельчения зерен урана увеличивается с ростом скорости охлаждения при закалке.

Уменьшение размеров зерен при закалке обусловлено тем, что при быстром охлаждении урана температуры фазовых превращений снижаются, а степень переохлаждения увеличивается (рис. 24.32). Это способствует росту числа центров зарождения α-фазы при β→α-превращении, что приводит к уменьшению зерна α-урана в результате закалки. Однако при этом необходимо иметь в виду, что β→α-превращение может осуществляться не только диффузионным, но и мартенситным путем. Последний имеет место при больших скоростях охлаждения. Поэтому увеличение скорости охлаждения может привести не только к дальнейшему измельчению зерна, но и к мартенситному β→α-превращению. Фиксировать закалкой β-фазу урана даже при очень больших скоростях охлаждения не удается.

Диаграмма изотермического β→α-превращения урана (рис. 24.33, *а*), которая описывает его характер в зависимости от скорости охлаждения, имеет две С-образные ветви с «носами» при 600 и 620 °С. Высокотемпературная С-кривая соответствует диффузионному, а низкотемпературная С-кривая – мартенситному характеру β→α-превращения.

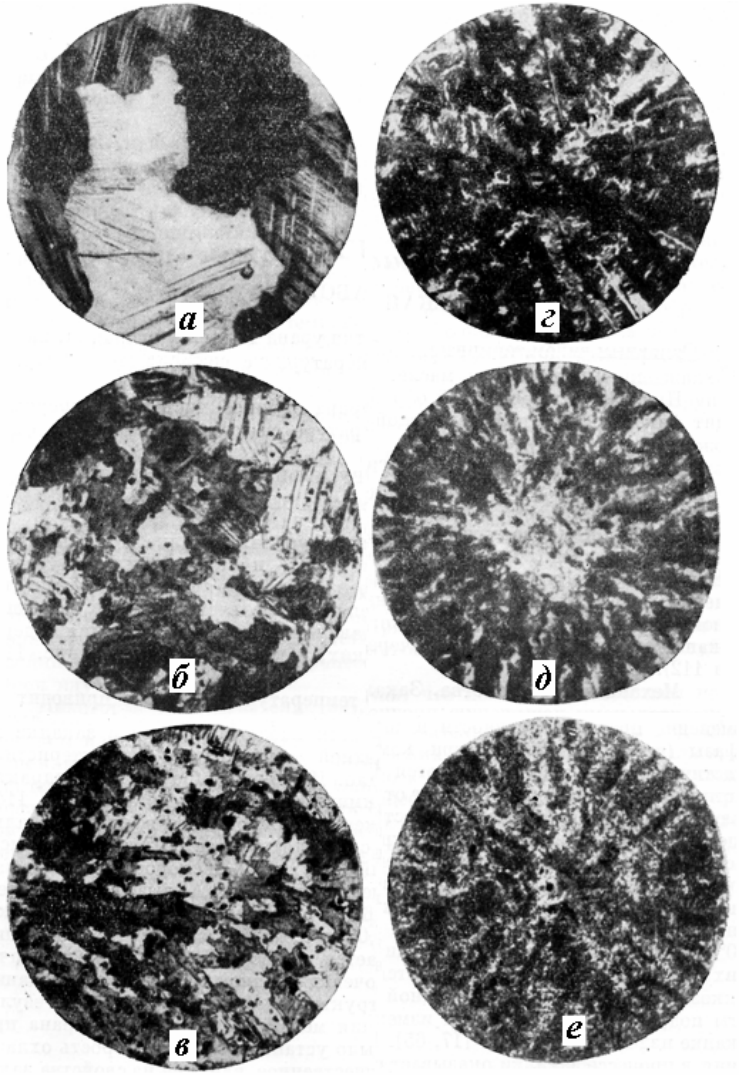


Рис. 24.31. Изменение структуры урана при закалке:
а – микроструктура литого урана (×70); *б* – микроструктура урана, закаленного из γ-фазы, суммарное содержание Fe, Si и Al $5 \cdot 10^{-2}$ % (×135); *в* – микроструктура закаленного урана из γ-фазы. Суммарное содержание Fe, Si и Al $1 \cdot 10^{-1}$ %; *г, д, е* – макроструктуры образцов *а, б, в* соответственно (×2)

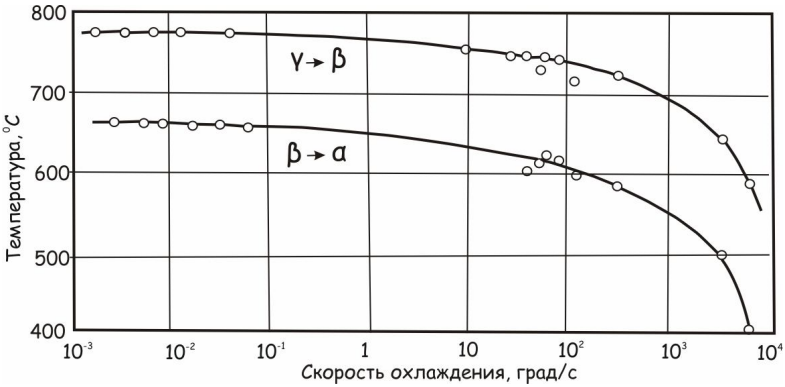


Рис. 24.32. Понижение температуры фазовых превращений в уране при увеличении скорости охлаждения

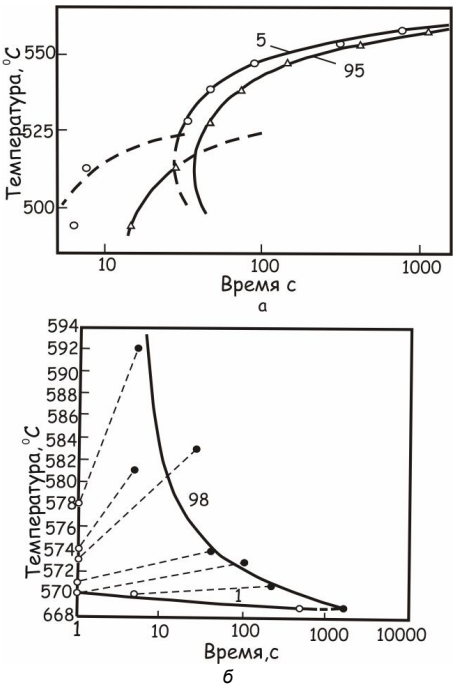


Рис. 24.33. Диаграммы изотермического превращения в уране высокой чистоты (цифры у кривых степень превращения, %):
а – β→α-превращение; *б* – α→β-превращение

При непрерывном быстром охлаждении температура мартенситного превращения соответствует 600 ± 20 °С. Критическая скорость охлаждения, при которой превращение приобретает мартенситный характер, составляет ~65 °С/с. При меньших скоростях охлаждения β→α-превращение осуществляется диффузионным путем.

Превращение α→β при всех скоростях нагрева носит только диффузионный характер (рис. 24.33, *б*). Оно доходит до конца в процессе изотермической выдержки при температуре, превышающей равновесную температуру превращения.

Дополнительное измельчение зерна урана достигается в результате многократных закалок. Повторная закалка применяется как средство разрушения столбчатых кристаллов, образующихся в литом металле. Измельчение зерна закаленного урана возможно также путем применения рекристаллизационного отжига в области α-фазы после закалки из β-фазы. Считается, что движущей силой процесса рекристаллизации является деформация, возникающая в металле в результате закалки. Степень измельчения зерна при этом виде термообработки сильно зависит от скорости охлаждения при закалке.

Легирующие добавки и примеси способствуют измельчению зерна α-урана. Так, при суммарном содержании примесей ~ 0,03 мас.% уран, закаленный с температур существования β- или γ-фаз, имеет зерно ~200÷300 мкм. Введение в уран малых количеств легирующих элементов Si, C, Mo, Zr, Fe, N (≤ 0,1 мас.% каждого) или Al и Cr (≤ 0,3 – 0,4 мас.%) приводит к уменьшению размера зерна в закаленном металле до ~20÷100 мкм. Следует отметить, что в закаленных в воду урановых стержнях диаметром 28 мм структура является неоднородной: вблизи поверхности возникает кольцо из неравновесных зерен, которые в чистом уране являются столбчатыми, а в слаболегированном – эллипсовидными.

При закалке из γ-области появляются характерные сетки, образованные либо выпавшими из раствора примесями, либо атмосферами Коттрелла вокруг дислокаций, расположенных по границам зерен β-фазы. Они не совпадают с границами α-фазы, а выделяются по границам и субграницам зерен β-фазы. При очень быстром ох-

лаждении сетка отсутствует, но она легко появляется при последующем нагреве до высоких температур α- или β-фазы. Кроме сетки, наблюдаются узкие белые полосы, образующие правильные полигональные ячейки, которые являются, возможно, следами границ β-фазы.

В практике термической обработки урана и его сплавов предпочтение отдается β-закалке, так как закалка с более низких температур упрощает этот процесс и позволяет избежать чрезмерного окисления металла, возникающего при закалке. Нагрев урана под закалку осуществляется в защитных газовых атмосферах, расплавленных солях или на воздухе. Выдержка под закалку зависит от диаметра стержня. Охлаждение ведется в воде, масле, инертных газах, воздухе и т.д. Скорость охлаждения наружных и внутренних слоев урановых стержней различна и убывает по мере удаления от поверхности, вследствие чего размер зерен по сечению изделия может быть неоднороден: более мелкие зерна располагаются у поверхности, а более крупные – в центре.

Отжиг закаленного урана в α-фазе приводит к развитию полигонизации, росту субзерен, снимает напряжения (устраняет размытие линий на рентгенограммах). Увеличение температуры и длительности отжига может привести к рекристаллизации закаленного урана.

Закалка с температур β- и γ-фаз вызывает значительное повышение кратковременных и длительных механических характеристик урана. Наибольшие изменения пределов прочности и текучести наблюдаются при закалке из области γ-фазы (на ~60 % по сравнению с аналогичными характеристиками при комнатной температуре). Значения пластичности при этом изменяются мало. Степень изменения прочности закаленного урана зависит от его химического состава и скорости охлаждения.

Сплавы урана

Учитывая высокий уровень требований к ядерному топливу (см. п. 24.1.4) металлический уран необходимо легировать, создавая радиационно- и коррозионно-стойкие сплавы.

По характеру физико-химического взаимодействия с ураном легирующие элементы можно подразделить на две группы. К первой группе относят элементы, имеющие малую растворимость в уране: Al, Be, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Pt, Ru, Rh, Sn, Si, Re, Cr, Mg, Ta, Th, W и др. Все они, за исключением Cr, Mg, Ta. Th и W, образуют с ураном интерметаллические соединения. Во вторую группу входят элементы, которые обладают большой или полной взаимной растворимостью в γ-фазе урана, такие, как Mo, Nb, Zr, Pu, Ti, V и др., которые по сути являются γ-стабилизаторами.

Введение в уран легирующих элементов, к сожалению, увеличивает потери нейтронов, особенно тепловых, в топливе. Поэтому одним из главных критериев отбора легирующих элементов для сплавов урана, используемых в тепловых реакторах, является возможно минимальное сечение поглощения тепловых нейтронов. Для важнейших легирующих элементов значения этих сечений (для E_n ~ 0,025 эВ) приведены в табл. 24.7.

Таблица 24.7.

Сечение захвата тепловых нейтронов основными легирующими элементами урана

Элемент	Микроскопическое сечение поглощения, барн	Элемент	Микроскопическое сечение поглощения, барн	Элемент	Микроскопическое сечение поглощения, барн
Be	0,01	Ru	2,46	Pt	8,10
Bi	0,032	Mo	2,50	Mn	12,6
Mg	0,063	Fe	2,53	W	19,2
Si	0,13	Cr	2,90	Ta	21,3
Pb	0,17	Cu	3,59	Co	34,8
Zr	0.18	Ni	4,60	Re	84,0
Al	0,23	V	4,98	Rh	150,0
Sn	0,65	Ti	5,6		
Nb	1,1	Th	7,45		

Практическое применение нашли те легирующие элементы, у которых сечение поглощения тепловых нейтронов не превышает 3 барнов. С учетом величины сечения поглощения нейтронов и сте-

пени влияния на свойства урана наиболее широко из первой группы легирующих элементов используют Al, Si, Fe и Cr, а из второй – Mo, Zr и Nb.

В случае сплавов урана для быстрых реакторов сечение поглощения нейтронов легирующими элементами не играет столь существенной роли в их выборе, так как с увеличением энергии нейтронов оно сильно падает. Эти сплавы чаще всего содержат значительное количество легирующих элементов второй группы (Mo, Zr, Nb, Ru и др.).

В настоящее время разрабатываются и находят практическое применение следующие направления в легировании урана.

1. Введение в уран малых количеств (сотые и десятые доли процента по массе) легирующих элементов (алюминия, железа, кремния и хрома). Последующая термическая обработка позволяет осуществить его растворное упрочнение, измельчение зерна и образование в структуре тонкодисперсных равномерно распределенных интерметаллидных фаз. Такое легирование, не влияя существенно на увеличение сечения захвата тепловых нейтронов, позволяет использовать для изготовления сердечников твэлов сравнительно дешевый металлический уран природного изотопного состава. В то же время оно повышает сопротивление урана огрублению поверхности и радиационному формоизменению. Это связано, по-видимому, с тем, что структура сплавов с малой концентрацией легирующих элементов способствует уменьшению скорости образования и переползания дислокационных петель межузельных атомов, участвующих в процессах роста и распухания, ускорению рекомбинации точечных дефектов (смещенных атомов и вакансий) за счет закрепления и увеличения центров рекомбинации (развитых когерентных границ второй фазы), задержке процесса рекристаллизации.

Однако затруднение возврата и накопление высокой плотности дислокаций в слаболегированных сплавах при больших выгораниях может привести к рекристаллизации, при которой идет интенсивная коагуляция мелких пузырьков газообразных продуктов деления урана (ГПД) на движущихся большеугловых границах. Поэтому слаболегированные сплавы не уступают по радиационной

стойкости более легированным сплавам лишь при выгораниях менее 1 %.

2. Введение в уран сравнительно небольших количеств (менее 10 %) Mo, Zr, Nb и некоторых других элементов для повышения его прочностных характеристик, уменьшения радиационного роста и распухания. Улучшение свойств достигается путем формирования в сплавах с помощью термической обработки каркасной структуры, состоящей из жаропрочной изотропной матрицы, окружающей области α-фазы.

3. Введение в уран большого количества (10 и более %) Mo, Zr, Nb и других γ-стабилизирующих элементов с целью фиксации γ-фазы урана, имеющей ОЦК решетку. Сплавы, получающиеся в результате такого легирования, после закалки, а также в процессе облучения сохраняют структуру γ-фазы. Они не подвержены радиационному росту и обладают удовлетворительным сопротивлением газовому распуханию при повышенных температуре и выгорании.

4. Легирование элементами, которые остаются в уране после регенерации отработанного уранового топлива методом окислительного шлакования. Интерес к такому легированию обусловлен простотой процесса регенерации отработанного топлива и высокой радиационной стойкостью получающихся при этом сплавов.

Диаграммы состояния двойных сплавов урана

Сплавы системы U–Al. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U–Al (рис. 24.34), растворимость алюминия во всех модификациях урана весьма мала и составляет по разным данным в γ-уране 0,44 – 0,7 мас.% при температуре 1000 °С, близкой к температуре эвтектического превращения Ж ⇆ γ + UAl_2 (1105 °С), в β-уране от 0,045 до 0,11 мас.% при температуре эвтектоидного превращения γ ⇆ β + UAl_2 (757 °С) и в α-уране – менее 0,01 мас.% при 650 °С.

Растворимость урана в алюминии также незначительна, и при монотектической температуре (646 °С) она равна 0,06 ± 0,02 мас.%; при понижении температуры растворимость падает до менее 0,04 мас.% при 350 °С.

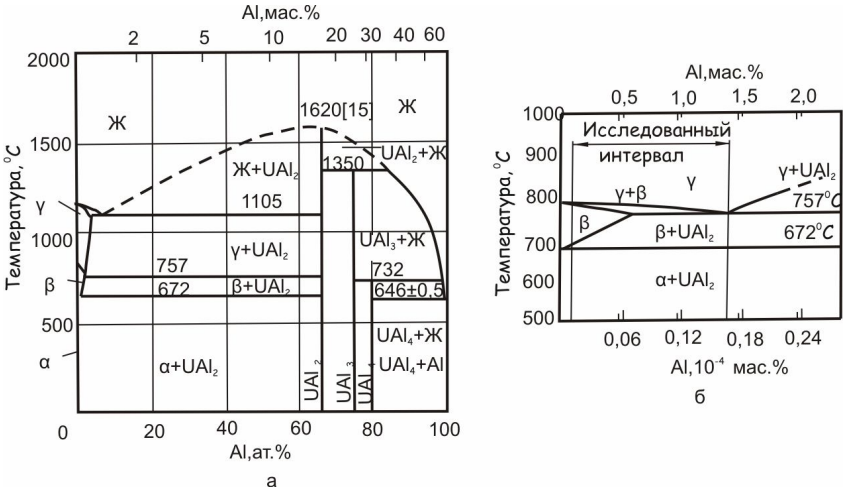


Рис. 24.34. Диаграмма состояния сплавов системы U–Al (*а)* и урановый угол диаграммы состояния (*б*)

В системе U–Al присутствуют три интерметаллических соединения UAl_2, UAl_3 и UAl_4. Первое из них плавится с открытым максимумом при ~ 1620 °С, а два других образуются по перетектическим реакциям UAl_2 + Ж ⇆ UAl_3 и UAl_3 + Ж ⇆ UAl_4 соответственно при 1350 и 732 °С.

Сплавы системы U–Si. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U–Si (рис. 24.35) введение в уран малых количеств кремния приводит к понижению температур γ⇆β- и β⇆α-превращений. Максимальная растворимость кремния в γ-U при эвтектической температуре 985 °С составляет 0,63 мас.%, в β-фазе при температуре перитектоидного превращения γ + U_3Si ⇆ β (785 °С) ~0,38 мас.% и в α-фазе при эвтектоидной температуре (665 °С) – менее 0,038 мас.%.

Система содержит шесть интерметаллических соединений U_3Si_2, U_3Si_2, USi, U_2Si_3, USi_2 и USi_3. Среди них практический интерес представляет соединение U_3Si, образующееся по перитектоидной реакции γ + U_3Si_2 ⇆ U_3Si при температуре 925 °С и имеющее полиморфное превращение при 765 °С.

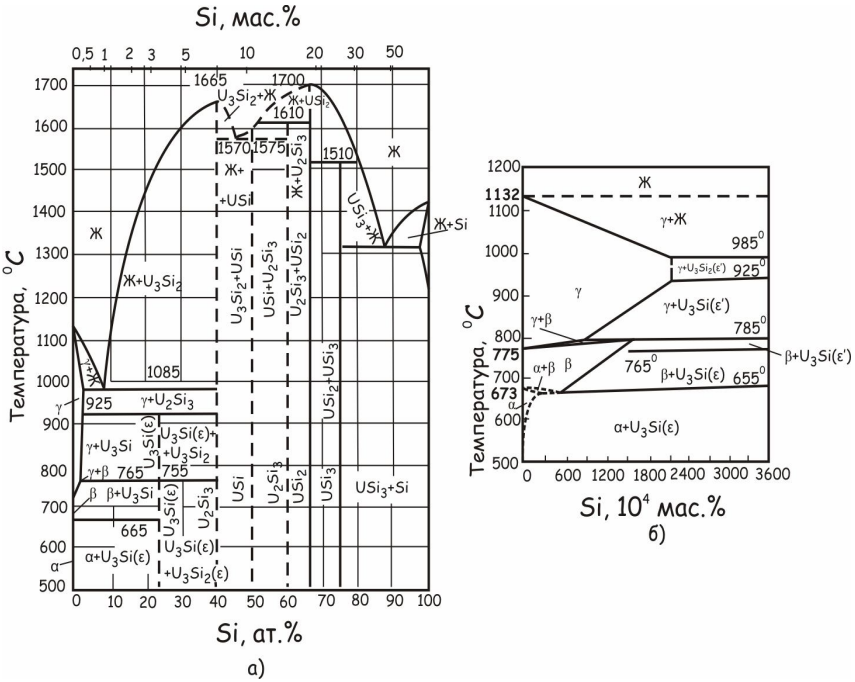


Рис. 24.35. Диаграмма состояния сплавов системы U–Si (*а*) и урановый угол диаграммы состояния (*б*)

Сплавы системы U-Fe. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U-Fe (рис. 24.36), растворимость железа в уране невелика. При температуре 790 °С в γ-U она равна ~0,25 – 0,33 мас.% при 763 °С, когда имеет место превращение $\beta + U_6Fe \leftrightarrows \gamma$ растворимость железа в β-уране составляет 0,079 мас.%, а в α-уране при температуре превращения $\alpha + U_6Fe \leftrightarrows \beta$ (661 °С) она не превышает 0,003 мас.%.

В системе U–Fe установлено существование двух интерметаллических соединений U_6Fe и UFe_2. Первое из них образуется по перитектической реакции $Ж + \gamma \leftrightarrows U_6Fe$ при 806 °С, а второе плавится с открытым максимумом при 1235 °С.

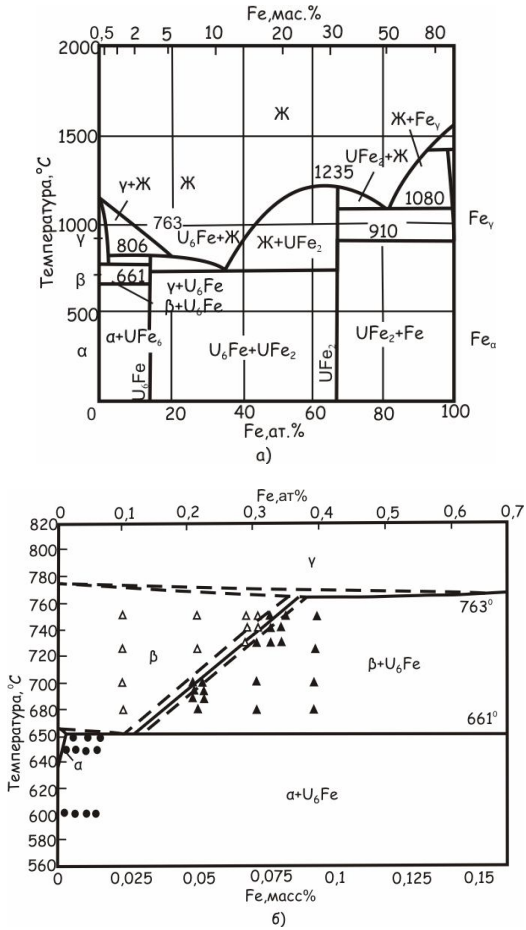


Рис. 24.36. Диаграмма состояния сплавов системы U–Fe (*а*) и урановый угол диаграммы состояния (*б*)

Сплавы системы U–Cr. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U–Cr (рис. 24.37), распад γ- и β-фаз происходит по эвтектоидным реакциям соответственно $\gamma \leftrightarrows \beta + Cr$ и $\beta \leftrightarrows \alpha + Cr$. Растворимость хрома в α-фазе урана практически отсутствует, а его максимальная растворимость в β- и γ-фазах составляет соответственно 0,42 и 0,8 мас.%, т.е. заметно выше, чем растворимость алюминия, кремния и железа.

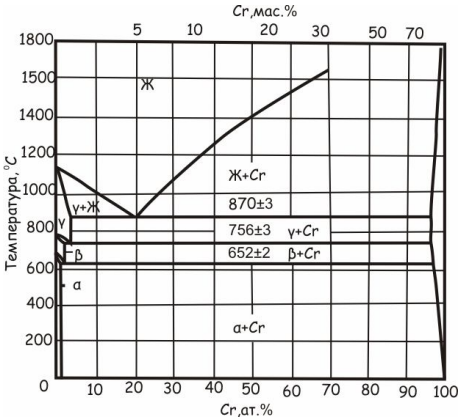


Рис. 24.37. Диаграмма состояния сплавов системы U–Cr

Сплавы системы U-Mg. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U-Mg (рис. 24.38), металлы практически не смешиваются друг с другом в твердом и жидком состояниях. Растворимость магния в уране в твердом состоянии отсутствует, в жидком – незначительная. В то же время в жидком магнии при 650°С растворимость урана составляет –0,002 мас.%, а при 1132 °С – 0,17 мас.%.

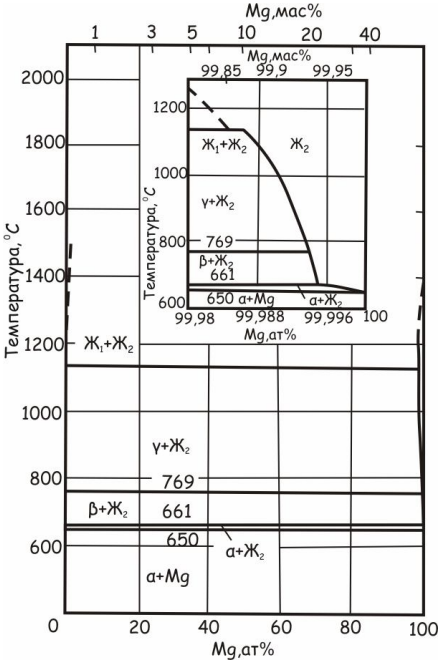


Рис. 24.38. Диаграмма состояния сплавов системы U–Mg

Сплавы системы U–Mo. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U–Mo (рис. 24.39, 24.40), введение молибдена в уран повышает температуру плавления последнего; при 1285 °С имеет место перитектическое превращение Mo+Ж ⇆ γ. Растворимость молибдена в γ-уране при 900 °С составляет 35 – 37 ат.%. Период ОЦК решетки γ-твердого раствора уменьшается при росте в нем концентрации молибдена линейно по закону Вегарда. Растворимость Mo в β- и α-уране невелика и при температурах эвтектоидных превращений β ⇆ α + γ (639 °С) и γ ⇆ α + γ' (565 °С) составляет соответственно 1,4 – 3,0 и ~0,1 ат.%.

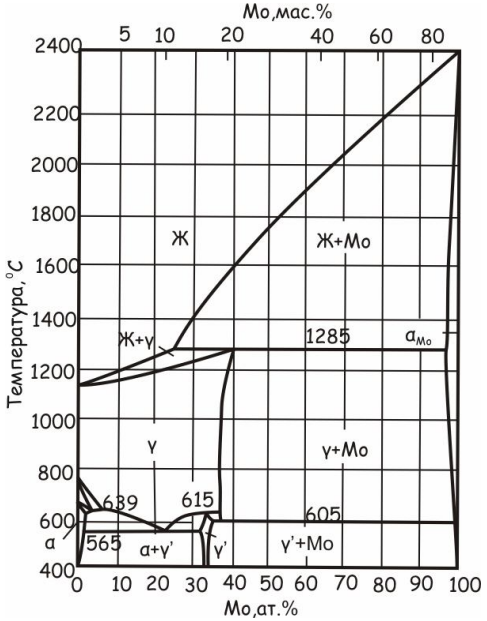


Рис. 24.39. Диаграмма состояния сплавов системы U–Mo

При температуре ниже 615 °С между ураном и молибденом существует промежуточная фаза (U_2Mo), имеющая тетрагональную решетку с периодами a = 3,427 Å и c = 9,834 Å. Её элементарная ячейка представляет собой утроенную по высоте ячейку γ фазы урана. Атомы урана и молибдена в решетке расположены упорядо-

ченно в виде слоев, параллельных плоскости (001). При этом два слоя из атомов урана чередуются с одним слоем из атомов молибдена. Урановый угол диаграммы состояния U–Mo в увеличенном масштабе показан на рис. 24.40.

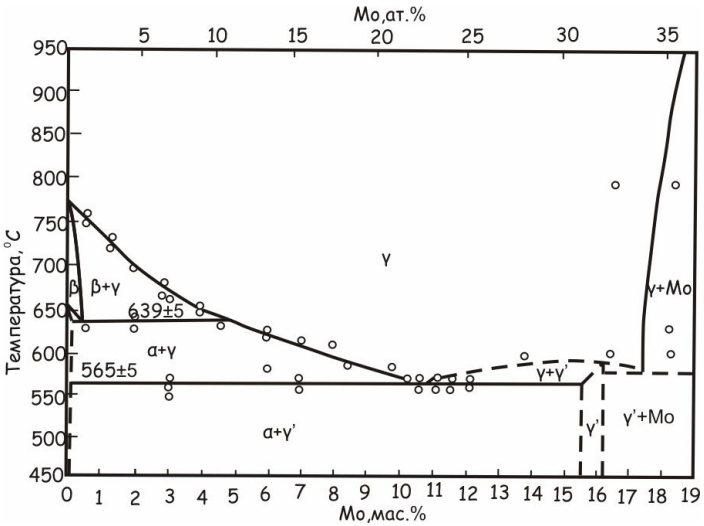


Рис 24.40. Урановый угол диаграммы состояния сплавов системы U–Mo

Сплавы системы U–Nb. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U–Nb (рис. 24.41-24.42) промежуточные фазы в этой системе отсутствуют. Между ниобием и γ-фазой урана существует непрерывный ряд твердых растворов. Период решетки закаленных γ-твердых растворов при изменении концентрации ниобия изменяется по закону Вегарда. Распад γ-твердого раствора по реакции $\gamma \leftrightarrows \gamma_1 + \gamma_2$ идет очень медленно. Так, при 825 °C он не наступает в течение 8 недель. Эвтектоидное превращение $\beta \leftrightarrows \alpha + \gamma'$ происходит при температуре 664 °C, монотектоидное $\gamma_1 \leftrightarrows \alpha + \gamma_2$ – при температуре 647 °C. Концентрация ниобия в монотектоидной точке отвечает ~6,2 мас.%. Максимальная растворимость ниобия в α-фазе урана незначительна и соответствует 0,25 мас.%. В β-фазе она несколько больше и равна 0,5 мас.% (см. рис. 24.42).

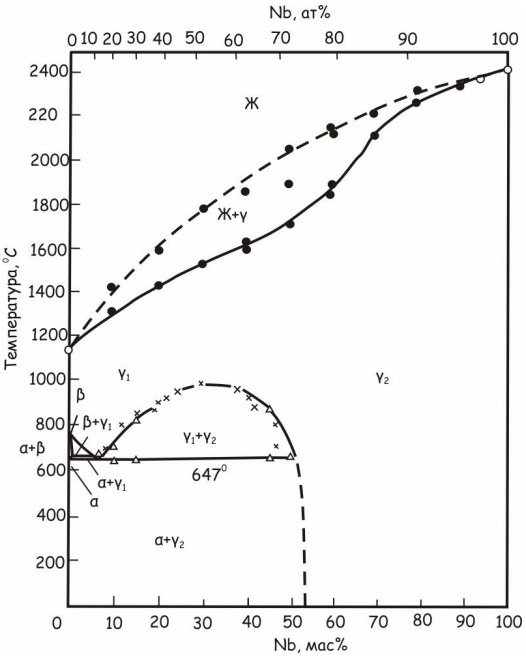


Рис. 24.41. Диаграмма состояния системы U–Nb

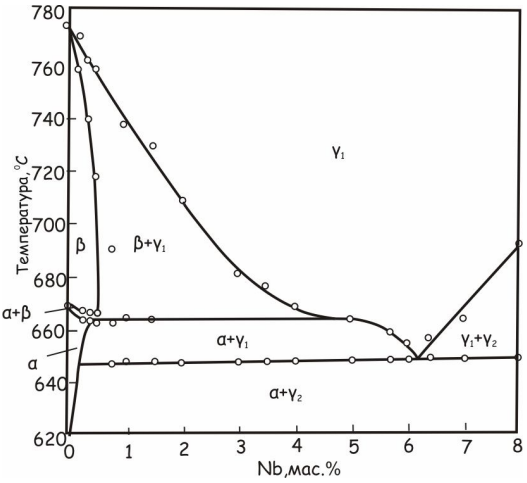


Рис. 24.42. Урановый угол диаграммы состояния сплавов системы U–Nb

Сплавы системы U–Zr. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U–Zr (рис. 24.43) цирконий и γ-U образуют непрерывный ряд твердых растворов. Введение циркония в уран снижает температуру $\gamma \leftrightarrows \beta$ и повышает температуру $\beta \leftrightarrows \alpha$ превращений. Между ураном и цирконием по перитектоидной реакции $\alpha + \gamma_2 \leftrightarrows \beta$ образуется промежуточная δ-фаза, имеющая гексагональную решетку с периодами по оси a = 5,03 Å, по оси c = 3,08 Å и $c/a \approx 0{,}6$.

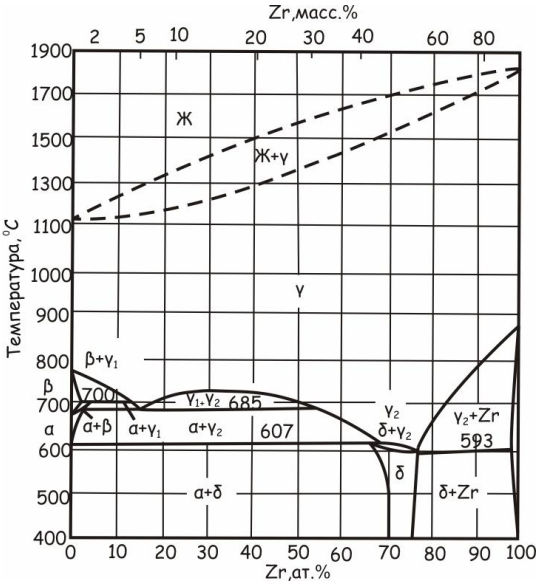


Рис. 24.43. Диаграмма состояния сплавов системы U–Zr

Диаграммы состояния тройных сплавов урана

Сплавы системы U–Al–Fe. Как видно из диаграммы состояния сплавов системы U–Al–Fe (рис. 24.44), урановый угол диаграммы в области $U–UAl_2–UFe_2$ характеризуется пятью нонвариантными четырехфазными равновесиями, в трех из которых при температурах 805, 780 и 745 °С участвует жидкая фаза, а два остальных связаны с эвтектоидными распадами γ- и β-фаз. Изотермическое сечение области $U–UAl_2–UFe_2$ при 600 °С характеризует фазы, устойчивые при низких температурах.

При 600 °С суммарная концентрация железа и алюминия в α-твердом растворе мала и не превышает 0,1 ат.%. В то же время максимальная суммарная растворимость железа и алюминия в γ- и β-фазах составляет не более 3 и 2 ат.% соответственно.

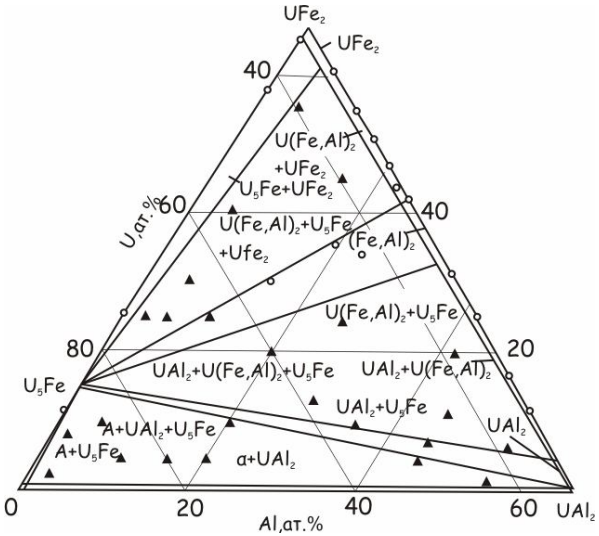


Рис. 24.44. Изотермическое сечение уранового угла диаграммы состояния системы U–Al–Fe при 600 °С

Сплавы системы U–Al–Si. Область γ-твердых растворов алюминия и кремния в уране незначительна. При 900 °С совместная растворимость Al и Si в γ-U не превышает соответственно ~2,3 и 1,3 ат.%. В α-фазе урана совместная растворимость алюминия и кремния весьма мала и составляет приблизительно столько же, как и совместная растворимость алюминия и железа.

Сплавы системы U–Mo–Nb. В системе U–Mo–Nb при 1200 °С имеется полная взаимная растворимость между γ-U и ОЦК фазой сплавов Nb–Mo ($\gamma_{Nb\text{-}Mo}$). которая нарушается при 1000 °С из-за расширения области двухфазного состояния ($\gamma + \gamma_{Nb\text{-}Mo}$). Дальнейшее понижение температуры приводит к еще большему расширению области ($\gamma + \gamma_{Nb\text{-}Mo}$). Суммарная совместная растворимость молибдена и ниобия в γ-U меньше, чем предельная растворимость у двойных сплавов U–Nb и U–Mo. Это существенно ограничивает

возможности практического применения этих сплавов. В системе также выявлено четырехфазное эвтектоидное равновесие при 565 °С.

Сплавы системы U–Zr–Nb. В системе U–Zr–Nb выше 1000 °С образуется широкая область γ-твердых растворов, которая сохраняется и при более низких температурах (~700 °С). Наличие области γ-твердых растворов в этой системе объясняется тем, что атомы циркония и ниобия соответственно больше или меньше атомов урана. Присутствуя в твердом растворе, они располагаются так, что энергия упругих искажений решетки понижается. При закалке с 1000 °С сплавов, содержащих до 8 ат.% легирующих элементов, происходит мартенситное превращение γ-фазы. Полная стабилизация γ-твердого раствора наступает при введении ~20 ат.% легирующих добавок.

Структура альфа-сплавов урана

При невысокой концентрации легирующих элементов сплавы урана имеют структуру α-фазы урана и их называют альфа-сплавами. По концентрации легирующих элементов, структуре и свойствам альфа-сплавы можно подразделить на две группы: слабо- и среднелегированные.

Слаболегированные альфа-сплавы. Такие сплавы содержат малые количества (десятые и сотые доли массового процента) малорастворимых в α-уране легирующих элементов (таких, как Al, Fe, Si и Cr), заметно повышающих его механические свойства (рис. 24.45). Рассмотрим особенности формирования структуры этих сплавов при термической обработке.

Структура закаленных сплавов. Легирование урана снижает температуры $\gamma \rightarrow \beta$- и $\beta \rightarrow \alpha$-превращений при закалке сплавов, причем это снижение возрастает с увеличением концентрации легирующих элементов, а также с повышением скорости охлаждения сплавов (рис. 24.46). Наиболее низкие температуры $\beta \rightarrow \alpha$-превращения достигаются при скоростях охлаждения более 200 град./с и содержании кремния и железа соответственно 0,035 – 0,05 и 0,05 мас.%.

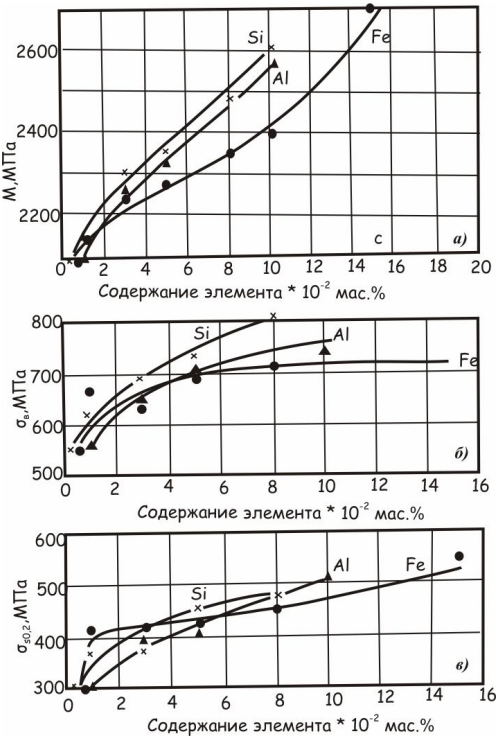


Рис. 24.45. Влияние содержания железа, кремния и алюминия в уране на твердость (*а*), предел прочности (*б*) и предел текучести (*в*). Температура испытания 20 °С

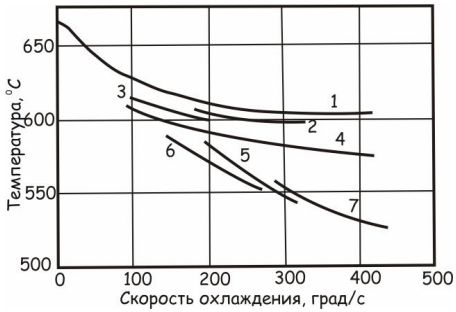


Рис. 24.46. Влияние скорости охлаждения при закалке урана с разным содержанием железа, кремния и алюминия (мас.%) на положение точки $\beta \rightarrow \alpha$-превращения: *1* – исходный уран (0,007 % Fe, 0,003 % Si; 0,02% Al); *2* – уран с 0,05 % Al (содержание Fe и Si, как в 1); *3* – уран с 0,02 % Fe (содержание Al и Si, как в 1); *4* – уран с 0,035 % Fe (содержание A1 и Si, как в *1*); *5* – уран с 0,05 % Fe (содержание Al и Si как в *1*); *6* – уран с 0,035 % Si (содержание A1 и Fe, как в *1*); *7* – уран с 0,05 % Si (содержание Fe и Al, как в *1*)

Понижение температуры $\beta \rightarrow \alpha$-превращения при закалке способствует измельчению зерен α-фазы, которые в этом случае растут в условиях сильного переохлаждения β-фазы. Возможно, что измельчению зерен α-фазы также содействуют нерастворившиеся выделения интерметаллических фаз UAl_2, U_6Fe и U_3Si, которые препятствуют росту зерен β-фазы и действуют как центры зарождения новых зерен α-фазы. Вероятность последнего предположения подтверждается высокой устойчивостью выделений интерметаллических соединений урана. Так, для перевода в γ-твердый раствор соединения UAl_2 в сплаве урана с 0,4 мас.% Al требуется при 1040 °С выдержка в течение 200 – 300 ч.

Легирование урана хромом позволяет более сильно измельчать зерна α-фазы урана, чем легирование Al, Fe и Si. Особенно эффективно измельчение зерна происходит при изотермической закалке. Так, изотермическая закалка из β-фазы с выдержкой при 550 °С сплава урана с 0,11 мас.% Cr позволяет получить мелкие однородные равноосные зерна α-фазы урана размером 100 – 200 мкм (рис. 24.47). Изменяя содержание хрома и температуру изотермического превращения при закалке с 720 °С из β-фазы, можно в довольно широких пределах, как это видно из рис. 24.48, регулировать размеры зерен α-фазы.

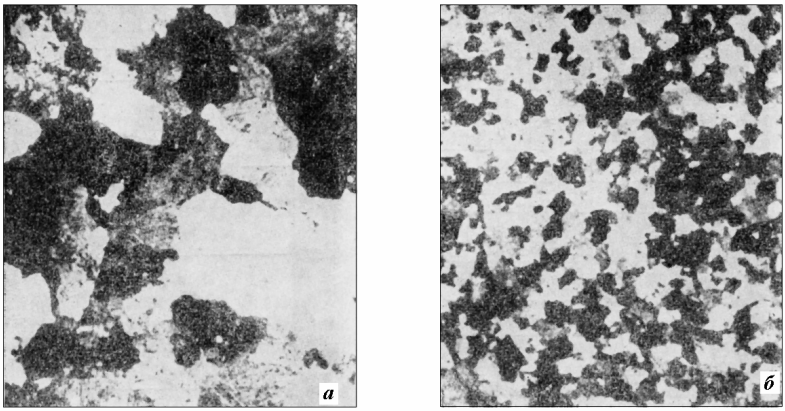


Рис. 24.47. Микроструктура сплава урана с 0,5 ат.% Cr (×35) после литья (отжига) (*а*) и после изотермического превращения при 550 °С (*б*)

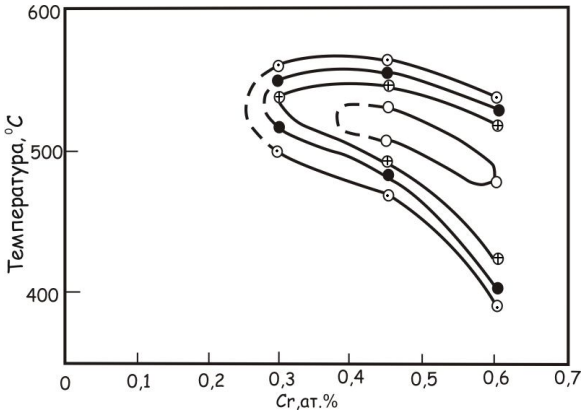


Рис. 24.48. Зависимость размера равновесного зерна в сплавах урана с хромом от концентрации легирующей добавки и температуры изотермического превращения (размер зерна, мм: ⊙ – 0,05; ● – 0.04; ⊕ – 0.03; ○ – 0,02)

Измельчение зерен в слаболегированных альфа-сплавах урана до оптимальных размеров происходит при меньших скоростях охлаждения, чем в нелегированном уране. Это позволяет уменьшить или даже исключить вероятность возникновения текстуры при закалке сплавов. Закаленные слаболегированные сплавы имеют структуру α'-фазы, которая представляет собой пересыщенный твердый раствор легирующих элементов в α-уране. Увеличение концентрации легирующих элементов приводит к частичной или полной фиксации β-фазы. Так, в сплавах урана, содержащих более 0,11 мас.% Al, β-фаза фиксируется частично, а при содержании Al более 0,17 мас.% – полностью. В сплавах урана с добавками Fe, Si и Cr β-фаза фиксируется в сплавах, содержащих 0,75 – 1,5 ат.% легирующих элементов.

Зафиксированная закалкой β-фаза более стабильна в сплавах урана с Si, чем в сплавах урана с Al и Fe. Однако наиболее эффективно стабилизируют β-фазу добавки хрома. β-Фаза, зафиксированная закалкой, неустойчива и претерпевает $\beta \rightarrow \alpha'$-превращение в процессе вылеживания. Для полного распада β-фазы при комнатной температуре требуются весьма длительные выдержки (~ 167 ч для сплава с 0,09 мас.% Si). С увеличением температуры выдержки

закаленного сплава длительность $\beta \rightarrow \alpha'$-превращения уменьшается (~ 1 мин. при 150 °С для сплава того же состава). В сплаве с 0,18 мас.% Si для протекания этого превращения требуется в несколько раз больше времени.

Закалка из γ-фазы из-за сильной стабилизации β-фазы приводит к образованию трещин, число которых увеличивается при повторных закалках.

Структура отожженных сплавов. При отжиге закаленных слаболегированных сплавов из пересыщенного α'-твердого раствора по границам зерен и субзерен α-фазы образуется вторая фаза. Кремний, алюминий и железо выделяются в виде мелкодисперсных включений соответственно U_3Si, UAl_2 и U_6Fe, в то время как хром, который не образует с ураном интерметаллических соединений, выделяется из твердого раствора в виде мелкодисперсных частиц. Железо выделяется из α'-фазы при более низкой температуре, чем Al и Si.

Структура сплавов после изотермической обработки. Склонность слаболегированных сплавов урана к термической обработке наиболее наглядно можно выявить с помощью диаграмм изотермического превращения переохлажденной β-фазы в α-фазу. Диаграмма изотермического $\beta \rightarrow \alpha$-превращения сплава урана с 0,5 ат.% Al, которая является типичной для слаболегированных сплавов, как, и в случае урана технической чистоты, состоит из двух С-образных кривых (рис. 24.49).

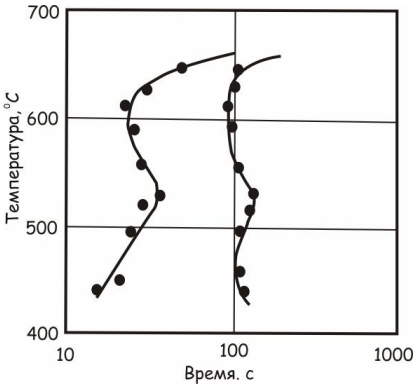


Рис. 24.49. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 0,5 ат.% Al

Верхняя часть кривых (рис. 24.49) соответствует диффузионному, а нижняя – сдвиговому (мартенситному) характеру $\beta \rightarrow \alpha$-превращения. Таким образом, легирование расширяет температурный интервал диффузионного превращения и увеличивает его инкубационный период. Оно также затормаживает мартенсит-

ное превращение, которое происходит при более низких температурах, чем в уране. Увеличение концентрации легирующих элементов понижает температуру мартенситного превращения. Так, для сплава с 0,4 мас.% Al мартенситная температура составляет ~440 °С.

В сплаве урана с 0,85 ат.% Cr С-образные кривые изотермического $\beta \rightarrow \alpha$-превращения имеют несколько иной вид (рис. 24.50). В интервале температур 400–600 °С изотермическое $\beta \rightarrow \alpha$-превращение описывается двумя С-образными кривыми C_1 и C_2. В области C_1 имеет место диффузионное $\beta \rightarrow \alpha$-превращение, в то время как в области кривой C_2 одновременно протекают два процесса: сдвиговый и выделение из пересыщенного твердого раствора мелкодисперсных частичек хрома. Механизм этого превращения, в котором доминируют процессы диффузии, подобен бейнитному превращению в стали. В области кривой C_3 имеют место мартенситное $\beta \rightarrow \alpha$-превращение и выделение хрома из метастабильного твердого раствора.

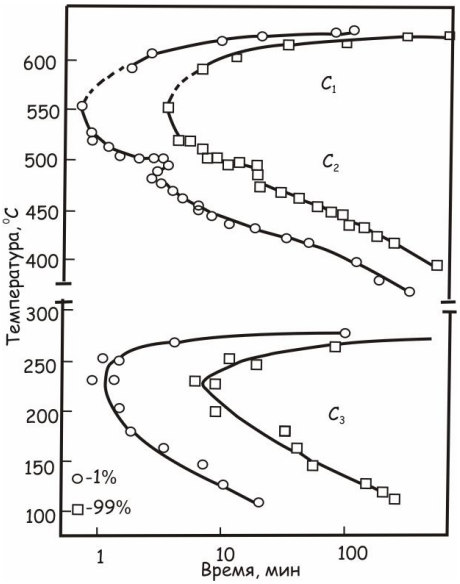


Рис. 24.50. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 0,85 ат.% Cr

Температурная область мартенситиого превращения сильно понижается при увеличении концентрации хрома с 0,11 до 0,19 мас.%, в то время как температурный интервал бейнитного превращения практически не изменяется.

Слаболегированные сплавы в атомной энергетике. К настоящему времени созданы и используются в качестве ядерного топлива на природном уране для газографитовых реакторов (ГГР) две группы слаболегированных сплавов, которые близки между собой как по структуре, так и по свойствам. В английских ГГР применяется так называемый *нормированный* уран, содержащий 0,02–0,04 мас.% Fe и 0,05–0,12 мас.%. Al. Область составов, отвечающая этому содержанию легирующих элементов в нормированном уране, показана в урановом углу тройной системы U-Al-Fe на рис. 24.51 пунктирной линией.

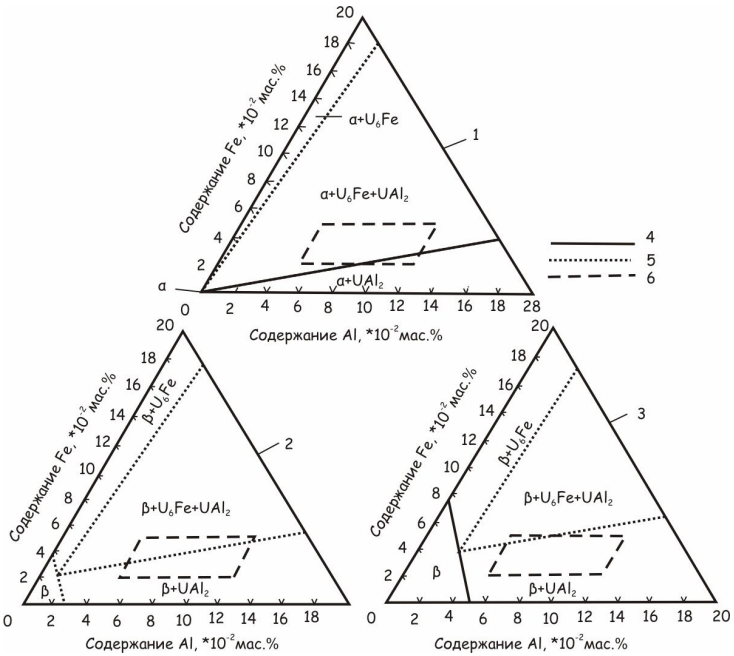


Рис. 24.51. Примерный разрез диаграммы состояния тройной системы U–Fe–Al: *1* – верхняя область α-фазы; *2* – нижняя область β-фазы; *3* – верхняя область β-фазы; *4* – вероятные превращения; *5* – возможные позиции; *6* – состав легированного U

В равновесном состоянии в верхней области β-фазы нормированный уран состоит главным образом из β-фазы и выделений UAl_2, в то время как в верхней области α-фазы он содержит в основном зерна α-фазы, а также включения UAl_2 и U_6Fe.

После закалки из β-фазы с 700 °С и последующего отжига в α-фазе при 550 °С в атмосфере аргона нормированный уран содержит мелкие зерна α-фазы. По их границам и границам субзерен присутствуют выделения главным образом UAl_2. Период решетки этого соединения несколько меньше равновесного значения, что может быть связано с растворением в нем железа и образованием твердого раствора вычитания.

После отжига при 550 °С в течение 3 ч предварительно закаленного из β-фазы нормированного урана частицы UAl_2 имеют размер ~0,1 мкм, а более мелкие ~0,01–0,05 мкм. При таком режиме отжига весь Al из твердого раствора не выделяется. Увеличение температуры и длительности отжига приводит к укрупнению выделений.

Во французских ГГР используют топливо из сплава сикраль, содержащего, кроме урана, (0,07–0,08) % Al, 0,03 % Fe, (0,01–0,04) % Si и (0,01–0,02) % Cr. Его термообработка проводится так же, как и нормированного урана. Поведение этих сплавов под облучением показало их более высокую радиационную стабильность по сравнению с нелегированным ураном. При эксплуатации твэлов с топливом из слаболегированных сплавов урана в ГГР достигнута глубина выгорания 4000–5000 МВт·сут/т по сравнению с выгоранием ~3000 МВт·сут/т, получаемым при использовании нелегированного урана.

Среднелегированные альфа-сплавы урана. Эти сплавы содержат в основном γ-стабилизирующие добавки (Mo, Zr, Nb и др.), концентрация которых составляет обычно менее десяти процентов. Термическая обработка оказывает существенное влияние на их структуру и свойства.

Структура закаленных сплавов. Важной особенностью среднелегированиых сплавов является то, что при их закалке с температур существования γ-фазы в них по мере увеличения концентрации легирующих добавок возникают метастабильные фазы, отсутствующие на равновесных диаграммах состояния. Наиболее полно усло-

вия появления, микроструктура и кристаллическая структура этих фаз изучены в системе U-Mo, где по мере роста концентрации молибдена до ~13 ат.% последовательно образуются фазы α', α'', γ^0 и γ^S. При более высокой концентрации молибдена в закаленных сплавах фиксируется γ-фаза.

Метастабильная фаза α' возникает при закалке сплавов с малой концентрацией молибдена. Было обнаружено, что в сплавах с 0,9 и 1,7 ат.% Mo мартенситные пластинки α'-фазы появляются в результате распада при комнатной температуре β-фазы, которая в этих сплавах фиксируется при закалке, в то время как в сплавах с содержанием молибдена более 2–2,5 ат.% эта фаза образуется непосредственно в результате закалки. α'-Фаза так же, как и α-фаза, имеет ромбическую структуру с уменьшенным по оси *b* периодом. По характеру микроструктуры ее подразделяют на α'_a-фазу, имеющую игольчатую структуру, α'_b-фазу, обладающую структурой с четко выраженной полосчатостью в пределах полигональных зерен, и α'_n-фазу со структурой из неравномерных зерен, возникающих путем зарождения и роста.

Фаза α''_b характеризуется моноклинной кристаллической решеткой, образовавшейся в результате искажения ромбической решетки α-фазы с уменьшенным периодом по оси *b*. Она имеет структуру с полосами правильной и неправильной формы. ОЦК решетками обладают фазы γ^0 и γ^S, однако в фазе γ^0 эта решетка имеет небольшое тетрагональное искажение, а фаза γ^S образуется из ОЦК решетки γ-фазы путем удвоения периодов по трем осям и упорядочения в расположении атомов. Характер изменения параметров решетки и твердости метастабильных фаз при изменении концентрации молибдена в закаленных сплавах изображен на рис. 24.52 и 24.53. Там же даны концентрационные области их существования. Возможно, что решетки γ^0- и α''-фаз являются промежуточными ступенями в процессе образования α'-фазы из ОЦК решетки γ-фазы путем сдвиговой деформации по схеме $\gamma \rightarrow \gamma^0 \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha'$. Этот процесс происходит путем интенсивных сдвигов и зависит от закалочных напряжении и прочности матрицы.

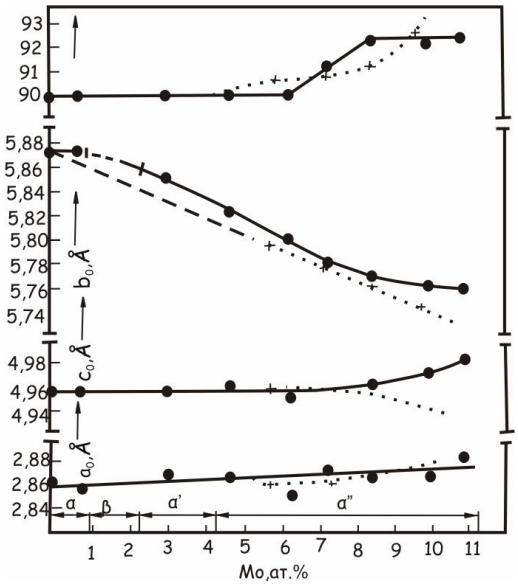


Рис. 24.52. Зависимость параметров решетки метастабильных фаз α' и α" от содержания молибдена и области устойчивости этих фаз (по данным различных работ)

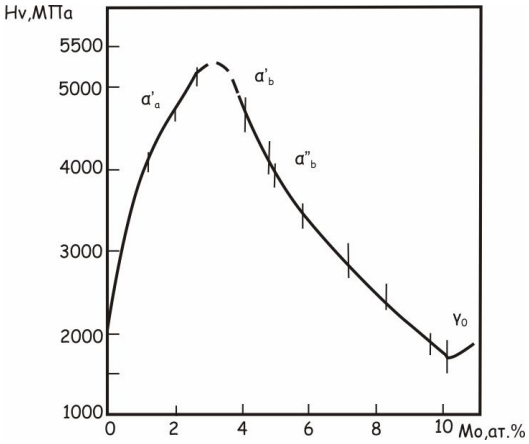


Рис. 24.53. Зависимость твердости и фазового состава закаленных сплавов от содержания молибдена

Подобные метастабильные фазы также присутствуют в закаленных сплавах других систем. Так, в системе U-Nb при закалке сплавов с 0,3 и 0,393 мас.% Nb наблюдается частичная фиксация β-фазы, а при более высоком содержании ниобия происходит моноклинное искажение ромбической решетки вследствие образования α'-фазы. Дальнейшее повышение концентрации ниобия приводит к появлению в закаленных сплавах фаз α" и γ^0. В случае сплавов системы U-Zr пересыщенный раствор на основе α-урана образуется в закаленных сплавах, концентрация циркония в которых доходит до 25–30 ат.%. При увеличении содержания циркония $\gamma \rightarrow \alpha$-превращение постепенно подавляется, и в сплавах с 50–78 ат.% Zr фиксируется γ-фаза.

Установлено, что положение концентрационных границ α'/α'' и α''/γ^0 зависит не только от вида и концентрации легирующего элемента, но и от скорости охлаждения. Уменьшение последней обычно сдвигает эти границы в сторону более низких концентраций легирующих элементов (например, Mo или Nb).

Структура сплавов после закалки и отжига. Отжиг закаленных среднелегированных сплавов урана со структурой α'_a приводит к постепенному снятию напряжений в деформированной матрице и выделению второй фазы первоначально по границам зерен, а затем – по всему объему. При отжиге закаленных сплавов со структурой α'_b выделения второй фазы образуются по всему объему, а затем возникает структура подобная перлитной. Твердость отожженных после закалки среднелегированных сплавов возрастает, достигая через некоторое время отжига максимального значения; затем в случае перестарения твердость снижается. Влияние молибдена на твердость отпущенных после закалки сплавов является более сильным, чем циркония и ниобия.

Структура изотермически закаленных сплавов. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 0,5 мас.% Mo содержит две С-образные кривые (рис. 24.54), соответствующие диффузионному (верхняя кривая) и мартенситному (нижняя кривая) превращениям β-фазы. С ростом концентрации легирующего элемента

температура начала мартенситного превращения снижается, причем молибден, являясь более сильным стабилизатором γ-фазы снижает ее в большей степени, чем, например, ниобий (рис. 24.55).

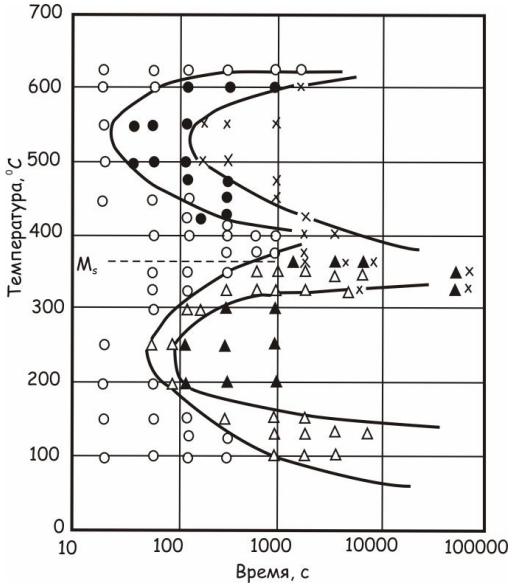


Рис. 24.54. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 0,5 мас.% Mo

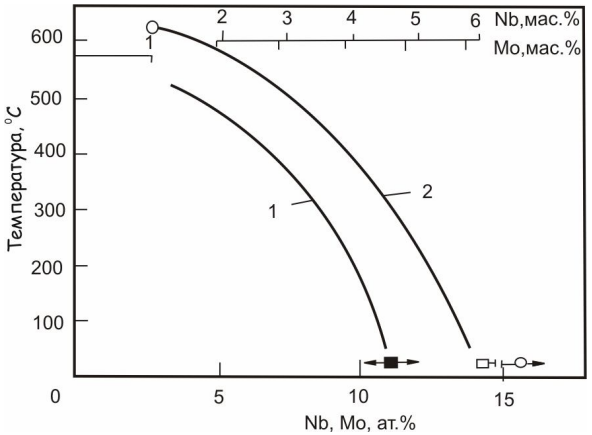


Рис. 24.55. Зависимость температуры мартенситного превращения (M_s) от концентрации молибдена (*1*) и ниобия (*2*)

На рис. 24.56 и 24.57 показаны С-образные диаграммы, а также характер изотермического превращения при разных температурах γ-фазы сплавов урана соответственно с 1,6 и 2,5 мас.% Mo. С увеличением содержания молибдена в сплавах урана повышается устойчивость γ-фазы, С-образная диаграмма смещается вправо, а ее "нос" сдвигается в область более низких температур.

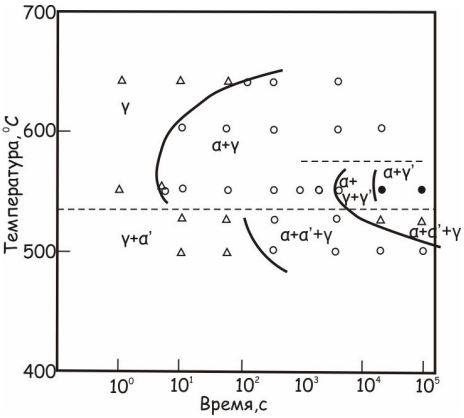


Рис. 24.56. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 1,6 мас.% молибдена

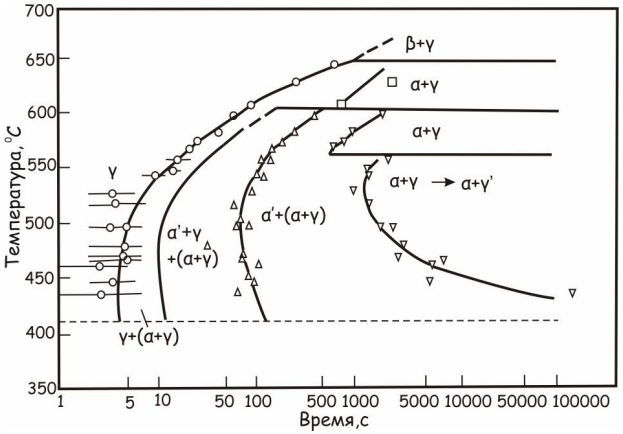


Рис. 24.57. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 2,5 мас.% молибдена (○ – начало превращения; △ – начало первой стадии; □, ▽ – конец превращения)

Детальное исследование механизма фазовых превращений в сплавах урана с 1–3 мас.% Mo показало, что зародыши выделений β- и α-фаз при соответственно $\gamma \rightarrow \beta + \gamma$ – и $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ –превращениях возникают по определенным кристаллографическим плоскостям γ-фазы. Зародыши когерентны с γ-матрицей и их рост идет анизотропно с образованием пластинчатых выделений, создающих видманштеттову структуру. Пластинки выделений перемежаются с пластинками γ-фазы.

Чередующиеся пластинки α- и γ-фаз собраны в группы, в которых ориентировка пластинок α-фазы примерно одинакова. Такие группы в поляризованном свете окрашены одинаково, и поэтому они были названы псевдозернами α-фазы. Их размер быстро убывает с понижением температуры отжига. Так, в сплаве с 3 мас.% Mo после отжига при 500 °С он составлял 1–2 мкм, а после отжига при 457–450 °С зерна уже не видны в оптический микроскоп. Размер псевдозерна α-фазы также сильно зависит от размеров исходного зерна γ-фазы: при крупном исходном зерне (~800÷1000 мкм) образуются крупные псевдозерна с прямолинейными контурами. Разориентировка отдельных пластин незначительна.

При малом размере исходного γ-зерна (80–100 мкм) границы псевдозерен α-фазы оказываются изрезанными, а зерна – неравномерными по величине. Разориентировка отдельных пластин увеличивается. Образование псевдозерен α-фазы наблюдали также в сплаве с 6 мас.% Zr.

Диаграмма изометрического превращения сплава урана с 2 мас.% Zr показана на рис. 24.58, из которого следует, что при изотермических выдержках выше 700 °С происходит выделение β-фазы, более богатой ураном в виде видманштеттовых пластин, скорость роста которых определяется скоростью диффузии циркония. Равновесная структура состоит из двух фаз $\beta + \gamma_1$. При закалке происходит превращение этих высокотемпературных фаз в α-фазу. Структура закаленного сплава сохраняет видманштеттовы пластины, более богатые ураном, и мелкую игольчатую структуру в промежутках между пластинами. При 700 °С и несколько ниже превращение $\gamma \rightarrow \beta + \gamma_2$ идет за счет контролируемого диффузией коо-

перативного роста β- и γ_2-фаз В интервале 690–660 ° С образуются видманштеттовы пластины β-фазы, пересыщенные цирконием, который выделяется из них в виде включений фазы γ_2. Аналогичная картина наблюдается и в интервале 660–610 °С, но видманштеттовы пластины образуются растущей α-фазой.

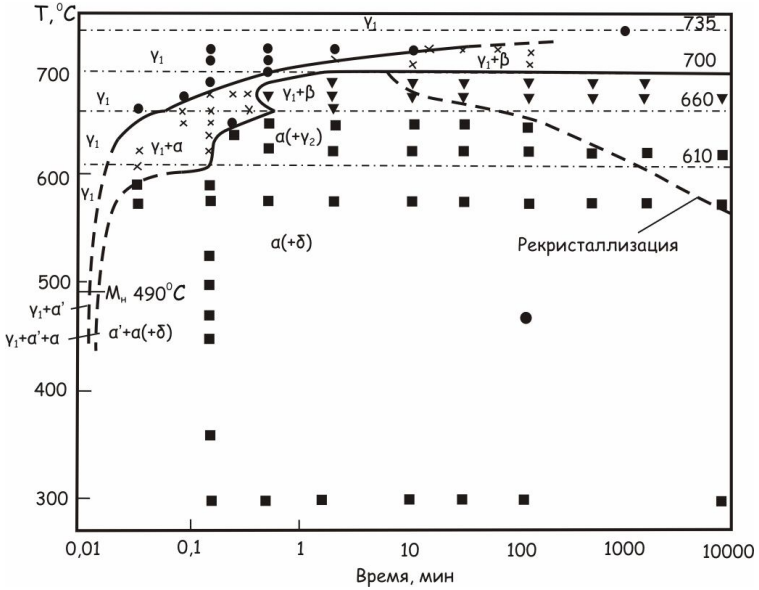


Рис. 24.58. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 2 мас.% циркония

В интервале 610–490 °С γ-фаза испытывает мартенситное превращение, переходя в пересыщенную α'-фазу; α'-фаза распадается с выделением частиц δ-фазы.

Ниже 490 °С γ-фаза превращается в пересыщенную α-фазу, по-видимому, путем двух мартенситных реакций. Сначала образуются довольно большие линзообразные пластины α'-фазы, а затем – более мелкая игольчатая структура, подобная той, которая формируется в интервале 610–490 °С. Число пластин α'-фазы возрастает с понижением температуры. Образующаяся пересыщенная α'-фаза очень медленно распадается с выделением δ-фазы.

Согласно диаграмме изотермического превращения сплава U с 6 мас.% Zr (рис. 24.59) время распада γ-твердого раствора минимально при 500–550 °С. В этом интервале температур образуются мелкие полигональные зерна α-фазы. При более высоких температурах (550–650 °С) вблизи границы исходных зерен γ-фазы и вблизи включений карбидов циркония возникают островки с пластинчатой структурой.

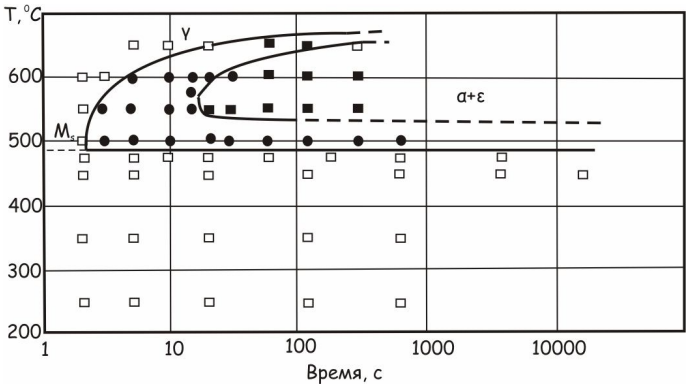


Рис. 24.59. Диаграмма изотермического превращения сплава урана с 6 мас.% циркония

И, наконец, ниже 475 °С (т.е. температуры мартенситного превращения) образуется полосчатая структура, подобная той, которая наблюдается в сплаве, закаленном из γ-фазы в воду.

После закалки из γ-области на рентгенограммах сплава урана с 6 мас.% Zr присутствуют только линии α-фазы и, возможно, α"-фазы.

Особенности изотермического превращения γ-фазы в среднелегированных сплавах системы U-Nb иллюстрируют С-образные диаграммы сплавов с 1 и 2 мас.% Nb (рис. 24.60). Увеличение содержания ниобия снижает температуру «носа» кривой. Характер превращений в сплаве с 2 мас.% Nb в основном такой же, как и в сплаве с 1 мас.% Nb, но только с некоторым сдвигом по температуре. Увеличение концентрации ниобия, как Mo, Zr и других легирующих добавок, повышает устойчивость γ-фазы при изотермическом превращении (рис. 24.61).

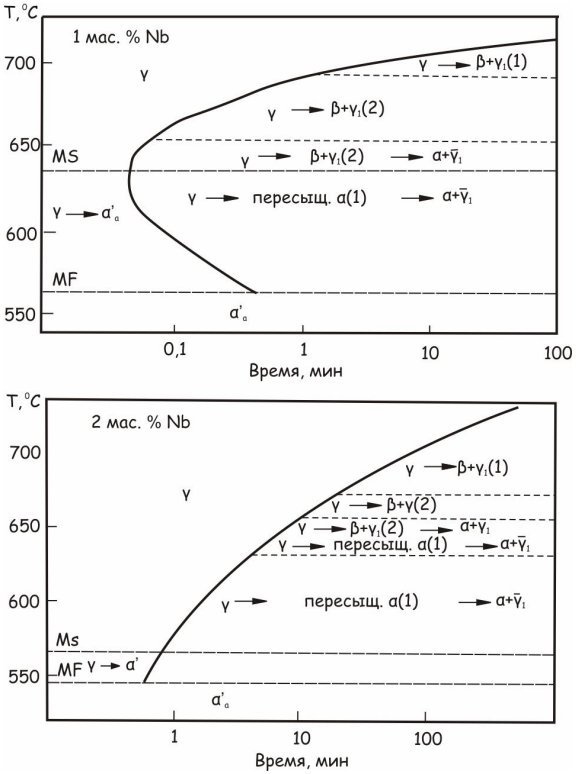


Рис. 24.60. Диаграмма изотермического превращения сплавов урана с ниобием при гетерогенном (*1*) и гомогенном (*2*) зарождениях

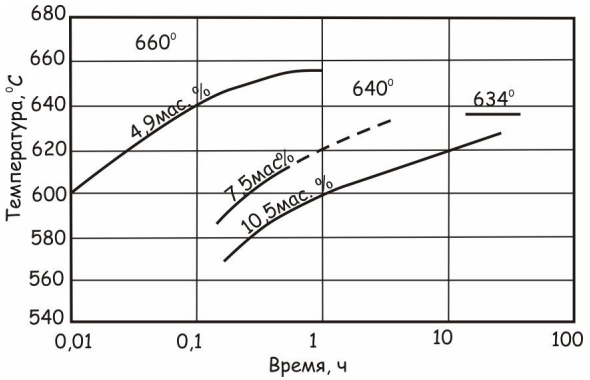


Рис. 24.61. С-образные кривые для сплавов урана с ниобием

Структура сплавов, охлажденных с разными скоростями. Превращения, происходящие при охлаждении с температуры существования γ-фазы сплавов урана с 0,5 и 1,0 мас.% Mo, а также размеры зерен α-фазы, которые образуются при разных скоростях охлаждения, приведены на рис. 24.62.

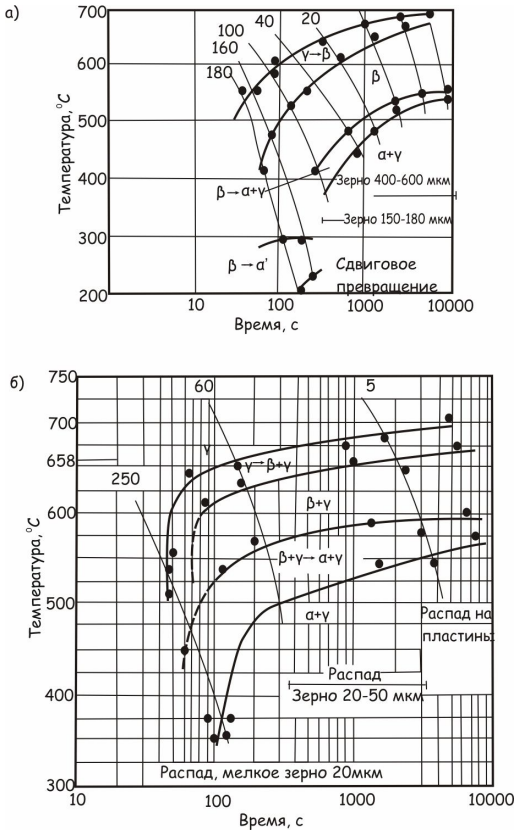


Рис. 24.62. Кривые превращения при непрерывном охлаждении с разными скоростями сплавов урана с 0,5 мас.% Mo (*а*) и 1,0 мас.% Mo (*б*); цифры у кривых – скрость охлаждения, град/мин

Увеличение скорости охлаждения способствует измельчению зерна и может привести к сдвиговому характеру превращения. Это обусловлено тем, что в среднелегированных сплавах, как и в сла-

болегированных, увеличение концентрации легирующих элементов и скорости охлаждения снижает температуру фазовых превращений, что видно на примере сплавов U-Nb (рис. 24.63).

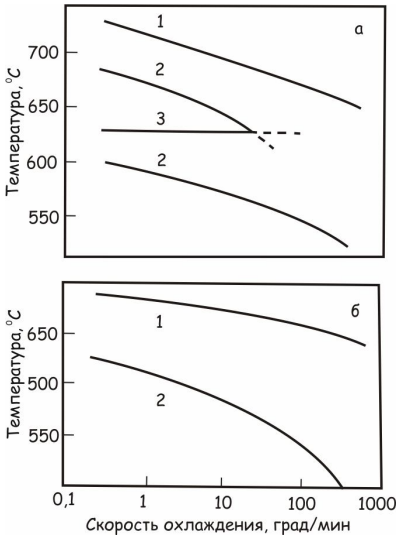


Рис. 24.63. Зависимость температур фазовых превращений от скорости охлаждения для сплавов урана с 1 мас.% Nb (*а*) и 2 мас.% Nb (*б*):
1 – начало γ-превращения; *2* – конец превращения; *3* – начало β-превращения

Рассмотрим поведение среднелегированных сплавов под воздействием термических циклов. Среднелегированные альфа-сплавы урана имеют более высокую, чем нелегированный или слаболегированный уран, размерную стабильность при термических циклах. Последняя возрастает с повышением концентрации легирующей добавки, что связано с уменьшением количества анизотропной α-фазы и появлением в структуре сплавов фаз с изотропной кристаллической решеткой.

Сплавы U-Mo, закаленные с 850 °С из γ-области, сохраняют хорошую размерную стабильность при содержании молибдена выше 3,91 мас.% при их термоциклировании в интервале 100–500 °С (рис. 24.64). При ЦТО в интервале 20–720 °С лучшими являются сплавы с 4–11 мас.% Mo, а также сплав с 2 мас.% Mo и 0,5 мас.%

Zr. Хорошей размерной устойчивостью при ЦТО в этом же интервале температур обладают сплавы с 4,6–14 мас.% Nb.

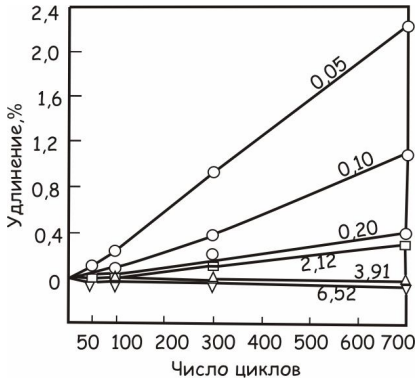


Рис. 24.64. Влияние добавок Mo на размерную стабильность (сплавы закаливались из γ-фазы); около кривых указано массовое содержание Mo (%)

Сплав урана с 6 мас.% Zr показал хорошую устойчивость в литом состоянии при ЦТО и интервалах 20–550 и 20–600 °С длительностью в 1000 циклов Размеры образцов и качество поверхности не изменялись, зерно оставалось мелким, хотя происходила коагуляция пластинчатой структуры.

При ЦТО сплавов U-Nb-Zr высокой стойкостью обладали сплавы, в которых осуществлялась фиксация γ-фазы. Среднелегированный сплавы, не обнаружившие изменения при ЦТО в α-области, лежат приблизительно на луче ат.% Zr:ат.% Nb = 2:3. В этих сплавах после отжига содержится наибольшее количество выделений γ-фазы, измельчающих зерно α-урана и делающих сплав относительно анизотропным.

Среденелегированные сплавы в атомной энергетике. Контролируемое охлаждение среднелегированных сплавов из γ-области или их изотермическая обработка в области "носа" С-образных кривых позволяет получить в них каркасную перлитообразную структуру типа видманштеттовой, состоящую из пластин жаропрочных γ- или δ-фаз, между которыми располагается α-фаза. Сплавы с такой структурой стойки до более высоких выгораний, чем слаболегированные сплавы. Однако содержащееся в них значительное количество легирующих добавок заметно увеличивает потери нейтронов в топливе. Так, слаболегированный сплав сикраль имеет сечение за-

хвата тепловых нейтронов ~5 мбарн на атом урана, в то время как сплав U–1,1% Mo – 190 мбарн. Это обстоятельство существенно удорожает топливо из среднелегированных сплавов, так как требует для достижения приемлемых глубин выгорания повышения концентрации делящегося изотопа ^{235}U, что далеко не всегда делает экономически целесообразным их применение.

Среднелегированные сплавы, содержащие 0,5 или 1,1 мас.% Mo, используются в некоторых газографитовых реакторах. Более высокое сопротивление сплава U–1,1 мас.% Mo газовому распуханию достигается при введении в него (0,05–0,1) мас.% Al, Sn и Cr. Оптимальной обработкой сплава U–1,1 мас.% Mo–0,05 мас.% Al–0,05 мас.% Sn является охлаждение из γ-области со скоростью ~30 град/мин; при этом заметно возрастает его жаропрочность.

Сплав U–5 мас.% Zr–1,5 мас.% Nb был использован в пластинчатых топливных сердечниках твэлов активной зоны реактора EBWR. Средняя температура в центре твэла составляла 304 °C, а максимальная – 407 °C. Влияние термической обработки на радиационную стойкость этого сплава показано в табл. 24.8.

Таблица 24.8

Влияние термической обработки на радиационную стойкость сплава U – 5 мас.% Zr – 1,5 мас.% Nb

Термическая обработка	Коэффициент радиационного роста G_i
Закалка из γ-фазы:	
в воду	290
в масло	200
Охлаждение с печью	17; 21
Закалка в воду и отпуск:	
72 ч при 375 °C	210
24 ч при 650 °C	42
Отжиг в γ-фазе и изотермическое превращение:	
10 мин при 475 °C	125
30 мин при 650 °C	95
24 ч при 650 °C	5,4; 17

Оптимальной является обработка, заключающаяся в отжиге в γ-фазе при 825 С, выдержке при ~620–650 °С в течение 23 ч после изотермической закалки с последующим охлаждением на воздухе. После изотермического превращения сплав имеет сфероидальную форму частиц α-фазы урана.

Гамма-сплавы урана

К этому типу сплавов относятся двойные и многокомпонентные сплавы урана с γ-стабилизирующими элементами, такими, как Mo, Zr, Nb, Ru и др., которые обладают большой или полной растворимостью в γ-фазе. Гамма-сплавы обычно имеют высокую концентрацию легирующих элементов, необходимую для стабилизации высокотемпературной γ-фазы с высокосимметричной ОЦК решеткой.

Двойные сплавы. В системе *U-Mo* фиксация при комнатной температуре γ-фазы закалкой в воду или масло происходит при содержании молибдена свыше ~13 ат.%. При его более высокой концентрации γ-фаза фиксируется при более медленном охлаждении.

Распад закаленных с 950 °С γ-сплавов с 8; 10,8 и 14,3 мас.% Mo при их изотермических отжигах при температурах ниже температуры эвтектоидного превращения идет путем образования пластинчатого эвтектоида. По мере увеличения содержания Mo в сплавах устойчивость γ-фазы возрастает. Так, если для сплава с 5,4 мас.% Mo распад γ-фазы требует от нескольких минут до 1–3 ч в зависимости от температуры отжига, то в сплаве с 9 мас.% Mo для превращения $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ требуются десятки и сотни часов. С-образная кривая изотермического превращения сплава урана с 9 мас.% Mo (рис. 24.65) свидетельствует о высокой стабильности γ-фазы в этом сплаве как при комнатной, так и при повышенной температурах.

При содержании молибдена в уране от 15 до 18 мас.% начинается превращение γ-фазы в упорядоченную γ'-фазу. При отпуске происходит диффузия атомов молибдена, и внутри пластин γ-фазы в результате процессов зарождения и роста возникают области γ'-фазы со значительной степенью упорядочения. Эти области γ'-фазы

представляют собой тонкие вытянутые пластинки, когерентно сопряженные с исходной γ-фазой.

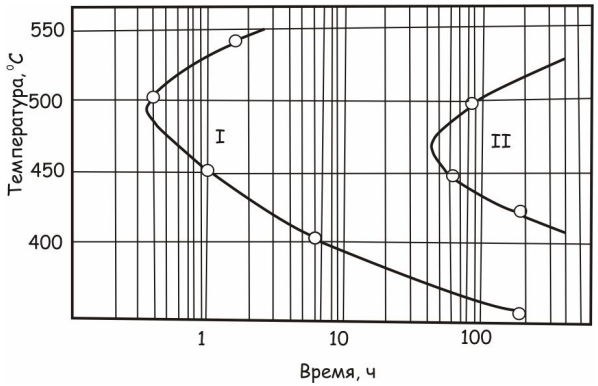


Рис. 24.65. С-образные кривые для сплава урана с 9 мас.% молибдена:
I – начало распада γ-фазы; II – конец распада γ-фазы

В сплавах системы U-Nb γ-фаза фиксируется закалкой в воду при концентрации ниобия в них более 17 ат.%. Отжиг при температуре выше температуры монотектоидного превращения приводит к расслоению твердых растворов, однако этот процесс идет крайне медленно, и при 825 °С он не наступает даже после отжига в течение 8 недель.

В сплавах U-Zr частичная или полная закалка γ-фазы происходит в сплавах с 30–78 мас.% Zr.

По эффективности стабилизации γ-фазы рассмотренные легирующие элементы располагаются в следующем порядке: молибден, ниобий, цирконий.

Тройные сплавы. В системе *U–Zr–Nb* полная стабилизация γ-твердого раствора при закалке с 1000 °С наступает при введении в уран ~20 ат.% (Zr + Nb). В этой системе существует широкая область устойчивости метастабильной фазы, отвечающая содержанию 60–70 ат.% легирующих элементов. Твердый раствор со структурой γ-фазы в области, богатой цирконием и ниобием (Zr + Nb = = 50÷80 %), устойчив против распада при нагреве до 500 °С. Отпуск закаленных сплавов, содержащих менее 45 ат.% легирую-

щих элементов, увеличивает твердость особенно при 400–500 °С. Повышение температуры отпуска снижает твердость. У тройных сплавов с содержанием 50–20 ат.% легирующих элементов скорость коагуляции продуктов распада при 550 °С ниже, чем у двойных сплавов. Отпуск сплавов с содержанием легирующих элементов более 45 ат.% не приводит к повышению твердости, что связано с устойчивостью этих γ-сплавов.

Прочность сплавов, содержащих до 20 ат.% легирующих элементов, при 750 °С возрастает по мере увеличения содержания ниобия; при этом пластичность снижается.

U–Mo–Nb. Отжиг при 500 °С закаленных из γ-области сплавов показал, что распад γ-твердого раствора протекает медленнее, чем в соответствующих двойных системах при одинаковом содержании легирующих элементов. Наиболее стабильными сплавами с 40–80 ат.% U являются сплавы, расположенные по составу примерно вдоль луча ат.% Nb : ат.% Mo = 27 : 73.

Суммарная совместная растворимость молибдена и ниобия в γ-U меньше, чем предельная растворимость у двойных сплавов U-Nb и U-Mo, что существенно ограничивает возможности практического использования этих сплавов.

Период решетки γ-фазы сплавов, закаленных с 1000 °С, уменьшается с увеличением концентрации Mo и Nb не аддитивно. Отклонение от аддитивности достигает максимума при отношении ат.% Mo : ат.% Nb = 1, что, по-видимому, связано с особенностями электронного взаимодействия атомов Mo и Nb в твердых растворах.

В тройных сплавах, содержащих до 11 мас.% Nb и Mo, в процессе отжига при 450–500 °С наиболее медленно превращение идет в сплавах с большой добавкой молибдена и малой ниобия (> 8 % Mo и < 4 % Nb).

U–Mo–Zr. Фиксация γ-фазы происходит в сплавах, содержание легирующих компонентов в которых больше, чем в сплавах, состав которых лежит в треугольнике U – (U–12 ат.% Mo) – (U–68 ат.% Zr). В сплавах, составы которых лежат между этими двумя областями, при закалке фиксируется состояние α' + γ. В системе U-Mo-Zr не существует твердых растворов, устойчивых длительное время

при 500 °С после γ-закалки. Наибольшей жаростойкостью обладают сплавы, располагающиеся по составу вблизи двойной системы U-Mo.

Гамма-сплавы в атомной энергетике. Эти сплавы обладают по сравнению с другими сплавами урана более высокой термической и радиационной стабильностью, хорошей механической прочностью при высоких температурах, имеют повышенную сопротивляемость коррозии в воде. Метастабильная γ-фаза наиболее устойчива в системах U-Mo и U-Nb.

Литые γ-сплавы подвергаются гомогенизирующему отжигу при ~ 900 °С, длительность которого определяется составом сплава и может доходить до 24 ч и более.

Измельчение зерна в метастабильных γ-сплавах не играет столь существенной роли в повышении их стойкости при облучении против огрубления поверхности, как в случае слабо- или среднелегированных α-сплавов, так как γ-фаза изотропна. Размеры зерен формируются в процессе получения сплавов и их гомогенизирующего отжига. Горячая обработка сплавов давлением обычно проводится в γ-фазе. Сплавы также подвергают холодной деформации с периодической γ-закалкой для восстановления пластичности. Стойкость сплавов системы U-Mo против распухания заметно возрастает с увеличением содержания молибдена (рис. 24.66).

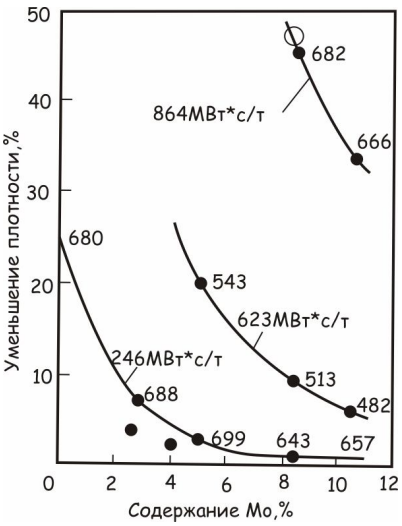


Рис. 24.66. Влияние содержания Mo на распухание урановых сплавов; средняя температура (°С) центра образцов во время облучения обозначена около каждой точки, а среднее выгорание обозначено цифрой у кривой

Одним из наиболее перспективных сплавов этой системы является сплав U–10мас.% Mo. Он обладает большой размерной стабильностью до выгорания ~2 ат.% при температуре до 600 °С при высокой скорости деления, когда сохраняется γ-фаза. Микроструктура сплава не оказывает заметного воздействия на степень распухания.

Однако сопротивление распуханию сплава U–10 мас.% Mo зависит от скорости деления и рабочей температуры. При облучении со скоростью ~$6\cdot10^{13}$ дел./(см^3·с) он неустойчив при температурах от 480 до 570 °С, что определяется, с одной стороны, термически стимулируемым фазовым переходом $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$, а с другой – обратным переходом в результате облучения. Согласно диаграмме состояния (см. рис. 24.50) фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ имеет место при температурах ниже 565 °С. В то же время при облучении переход $\alpha + \gamma' \rightarrow \gamma$ происходит при скоростях деления – $3{,}6\cdot10^{13}$ дел./(см^3·с) при температуре 460 °С. При более высоких температурах (от 500 до 570 °С) для сохранения при облучении γ-фазы или для осуществления фазового перехода $\alpha + \gamma' \rightarrow \gamma$ требуется скорость деления не менее $7\cdot10^{13}$ дел./(см^3·с).

Присутствие мелкодисперсных частиц может эффективно снизить распухание в γ-фазных сплавах U–Mo подобно тому, как это имеет место в α-фазных сплавах этой системы. Это открывает перспективы к повышению рабочей температуры топлива и увеличению его глубины выгорания.

Композиция U-Nb также отличается высокой степенью стабилизации γ-фазы. Однако сложность изготовления ограничивает предел легирования ниобия до ~20 мас.%.

Весьма перспективным является также тройной γ-фазный сплав на основе урана, содержащий (5÷7) мас.% Nb + (2÷3) мас.% Zr. Он обладает хорошим комплексом физико-механических свойств, имеет высокую жаропрочность, коррозийную стойкость и относительную стабильность γ-фазы.

Среди γ-сплавов наибольшее распространение получил сплав U–(9÷12) мас.% Mo. Частицы сплава U–9 мас.% Mo, диспергированные в магниевой матрице, были использованы в качестве делящейся фазы в дисперсном топливе на первой в мире Обнинской

АЭС и на двух блоках Белоярской АЭС. В быстром реакторе "Энрико Ферми" сплав U–10 мас.% Mo показал надежную работоспособность, но, тем не менее, оказался неконкурентоспособным по сравнению с оксидным топливом.

В настоящее время сплавы U–Mo используются и в быстрых импульсных реакторах, что обусловлено их высокой прочностью, хорошими нейтронными характеристиками, относительно низкой стоимостью изготовления. Сплав U–10 мас.% Mo применяется в ЯЭУ и при таких режимах, когда возможно сохранение не только γ-фазы, но также присутствие структуры $\alpha + \gamma'$. При этом максимальное выгорание не превышает ~0,5 ат.%.

Сплавы уран-фиссиум

При рафинировочной плавке облученного металлического урана в присутствии кислорода происходит как удаление инертных газов Xe, Kr и легколетучих продуктов деления, так и окисление ряда осколочных элементов, свободная энергия образования оксидов которых имеет более низкие значения, чем свободная энергия образования UO_2. К ним относятся редкоземельные элементы, иттрий, стронций и др.

Образующиеся оксиды обладают меньшей удельной массой по сравнению с ураном и всплывают на поверхность расплавленного металла, образуя шлаки. Таким образом, удается перевести в шлак более 90 % осколочных редкоземельных элементов. Этот метод рафинирования облученного урана называется *окислительным шлакованием*.

Метод окислительного шлакования является весьма простым и дешевым методом выделения основной массы продуктов деления (ПД) из облученного ядерного топлива. Он позволяет сократить время выдержки облученного топлива до его переработки и уменьшить накопление радиоактивных материалов, подлежащих переработке.

Однако определенная группа осколочных элементов, свободная энергия образования оксидов которых больше, чем у урана, не может быть выделена этим методом и остается в уране, образуя с ним

сплав. После нескольких циклов регенерации облученного топлива методом окислительного шлакования достигается равновесная концентрация этих осколочных элементов в металле (мас.%): 3,42 Mo; 2,63 Ru; 0,99 Tc; 0,47 Rh; 0,30 Pd; 0,1 Zr и 0,01 Nb. Группу этих элементов обозначают через Fs и ее принято называть *фиссиум.* Суммарное содержание фиссимума зависит от глубины выгорания ядерного топлива, однако соотношение между осколочными элементами в фиссиумс не зависит от глубины выгорания и остается постоянным.

Схема окислительного шлакования включает в себя следующие операции: рафинировочную плавку облученного урана в тиглях из MgO, $A1_2O_3$, BeO и ZrO_2 в окислительных условиях; окисление ПД и скопление их в шлаке на поверхности расплава; литье очищенного металла через отверстие в дне тигля и литье сердечников твэлов.

Для исследовательских целей сплавы U–Fs изготавливают путем легирования урана соответствующими элементами и замены технеция молибденом и рутением. Составы некоторых синтезированных сплавов U–Fs представлены в табл. 24.9.

Таблица 24.9

Составы некоторых сплавов U–Fs

Сплав	Мас.%					
	Mo	Ru	Rh	Pd	Zr	Nb
U–3 % Fs	1,4	1,0	0,2	0,1	0,03	0,006
U–5 % Fs	2,4	2,0	0,3	0,2	0,05	0,010
U–8 % Fs	3,8	3,0	0,4	0,3	0,07	0,020
U–10 % Fs	4,8	4,0	0,6	0,4	0,10	0,020

Легирование урана осколочными элементами снижает его температуру плавления. Для сплава U–5 % Fs температура солидуса составляет 1002 °С, а ликвидуса – 1081 °С. Сплавы U–Fs имеют высокую стабильность при ЦТО и облучении, так как добавки фиссиума к урану стабилизируют γ-фазу при пониженных температурах и замедляют ее превращение.

Свойства сплавов U–Fs, в которых основными легирующими элементами являются Mo и Ru, близки к свойствам тройных сплавов U–Mo–Ru с отношением ат.% Mo:ат.% Ru = 2,5:2,0. Это соотношение близко к тому, которое имеется в сплавах U–Fs. Соответствующее политермическое сечение диаграммы состояния U–Mo–Ru изображено на рис. 24.67.

Термическая обработка сплавов с различной концентрацией фиссиума показала следующее. В сплаве с 3 % Fs закаленная метастабильная γ-фаза распадается при нагреве до 300 °С. Увеличение концентрации Fs повышает стабильность γ-фазы. Так, в сплаве U–5 % Fs γ-фаза легко фиксируется закалкой при комнатной температуре, а в сплаве U–8 % Fs и U–10 % Fs γ-твердый раствор сохраняется даже при малых скоростях охлаждения.

Теплопроводность сплавов U–Fs меньше, чем нелегированного урана, и она понижается с ростом концентрации фиссиума в сплаве. Однако с ростом температуры теплопроводность сплавов растет быстрее, чем у урана.

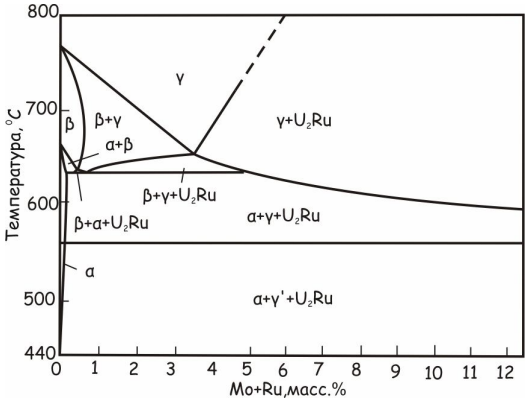


Рис. 24.67. Политермическое сечение уранового угла диаграммы состояния U–Mo–Ru

Сплавы U–Fs принадлежат к числу урановых сплавов, обладающих хорошим сопротивлением распуханию. Так, сплав U–5 % Fs показал высокую стабильность при облучении в интервале 360–590 °С; его объем увеличивался менее чем на 1 % на 1 ат.% выго-

рания. При 600 °С этот сплав уже распухал на ~8 % на 1 ат.% выгорания. В области температур 670–750 ° распухание значительно усиливается при выгораниях от 0,5 до 1,0 ат.%. Введение Mo в количестве 2,5–7,5мас.% в сплавы U–Fs улучшает их радиационную стойкость и ликвидирует зависимость радиационного роста от термообработки.

Высокое сечение захвата тепловых нейтронов в сплавах U–Fs не позволяет использовать их в тепловых реакторах. Сплав U–5 % Fs применялся в экспериментальном быстром реакторе EBR – 2. Исследование модельного сплава U–2,5 мас.% Mo–2 мас.% Ru, близкого по составу к сплаву U–5 % Fs, в потоке быстрых нейтронов показало, что его распухание является *кавитационным* (*кавитационное распухание* заключается в образовании пор неправильной формы и наблюдается при температурах, когда еще сохраняются напряжения радиационного роста, но происходит значительное разупрочнение урана и, в первую очередь, разупрочнение по границам зерен). Механические разрывы в сплаве были незначительны и имели длину от 0,0025 до 0,025 мм. Число механических разрывов на единицу объема возрастало с увеличением температуры облучения и выгорания. В области температур 450–500 °С возникают пузырьки размером около 200 Å, причем выше 500 °С их концентрация сильно вырастает, что объясняет значительное ускорение распухания выше 500 °С.

Добавка в сплав кремния (около 0,04 мас.%) заметно понижает распухание и позволяет увеличить выгорание свыше 1,2 ат.%.

Коррозия урана

Сведения о коррозионной стойкости урана и его сплавов в теплоносителях и других агрессивных средах весьма важны для оценки их поведения при разгерметизации твэлов, технологических операциях, регенерации облученного ядерного топлива и т.п. Металлический уран обладает высокой химической активностью и во многих отношениях он похож на магний. При комнатной температуре уран взаимодействует с воздухом, кислородом, водородом, водой, парами воды и другими реагентами. На воздухе свежий

срез, имеющий серебристый цвет, становится золотисто-желтым, а затем через 3–4 суток он покрывается черной пленкой оксида и нитрида. При взаимодействии с водой уран образует стабильный оксид UO_2, а при взаимодействии с водородом – гидрид UH_3.

Коррозия урана в агрессивных средах определяется целостностью защитной оксидной пленки UO_2. По мере увеличения толщины пленка может растрескиваться, отслаиваться и обнажать свежую поверхность металла, что ускоряет коррозию. При окислении урана в сухом воздухе и кислороде наиболее важное значение имеет диффузия кислорода через слой оксида, образующегося в начале процесса. При этом последовательно протекают реакции:

$$O_2 \text{ (газ)} \rightarrow O_2 \text{ (адсорбированный)} \rightarrow 2O \text{ (диссоциированный)}$$

$$U \rightarrow U^{4+} + 4e^-,$$

$$2e^- + O \rightarrow O^{2-},$$

а также:

$$U + O \rightarrow UO,$$

$$UO + O \rightarrow UO_2,$$

$$3UO_2 + 2O \rightarrow U_3O_8,$$

$$U_3O_8 + O \rightarrow 3\,UO_3.$$

В компактном виде UO не обнаружен, однако может присутствовать в виде поверхностного слоя на металлическом уране.

В воде уран имеет низкую коррозионную стойкость. На рис. 24.68 приведены данные о коррозии металлического урана в аэрированной дистиллированной воде. В интервале температур 50–70 °С уран имеет невысокую скорость коррозии. При более высоких температурах 80 и 100 ºС пленка на UO_2 обладает слабыми защитными свойствами и уран корродирует с почти постоянной скоростью.

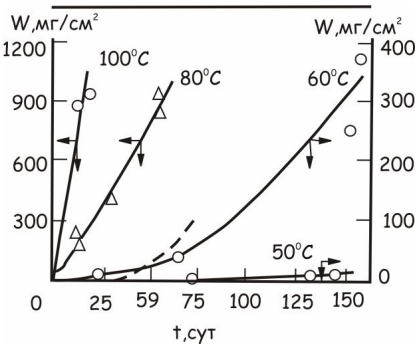


Рис. 24.68. Влияние температуры на скорость коррозии урана в дистиллированной воде, насыщенной воздухом

В аэрированной воде протекают реакции:

$$U + 2H_2O \rightarrow UO_2 + 2H_2,$$

$$2U + 3H_2 \rightarrow 2UH_3,$$

$$2UH_3 + 4H_2O \rightarrow 2UO_2 + 7H_2.$$

Возможна также реакция:

$$4H^+ + U \rightarrow U^{4+} + 2H_2.$$

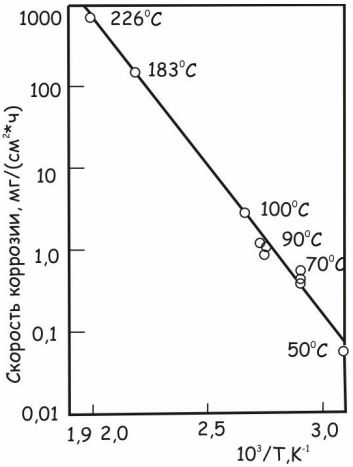


Рис. 24.69. Скорость коррозии урана в насыщенной водородом воде

В насыщенной водородом воде скорость коррозии урана линейно увеличивается с уменьшением обратной температуры (рис. 24.69). В паре скорость коррозии урана выше 225 °С является значительной и практически не зависит от обратной температуры (рис. 24.70).

В большинстве случаев основной механизм коррозии урана в воде связывают с реакцией образования гидрида. Эта реакция играет существенную роль в увеличении общей скорости коррозии (оксидной и гидридной), когда оксидная пленка защищает поверхность металла от доступа воды. Водород, образующийся в процессе коррозии в воде, может диффундировать через продукт оксидной коррозии и приводить к быстрому взаимодействию водорода с ураном. В результате образования гидрида UH_3 скорость коррозии увеличивается.

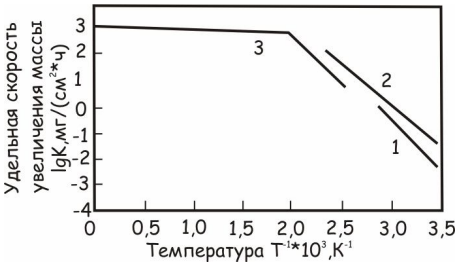


Рис. 24.70. Коррозия урана в воде и паре:
1 и *2* – вода, насыщенная воздухом и водородом; *3* – пар

Сравнительные данные о скорости коррозии урана в теплоносителях (воздухе, воде и жидком натрий) представлены в табл. 24.10. Уран активно взаимодействует с воздухом и особенно с водой, но в то же время почти не корродирует в жидком натрии. Скорость коррозии урана в теплоносителях увеличивается с ростом температуры, интенсивности облучения (радиационная коррозия) и времени пребывания в реакторной среде. Легирование повышает сопротивление урана коррозии. Наиболее коррозионно-устойчивы при повышенных температурах сплавы уран-ниобий и уран-молибден (рис. 24.71).

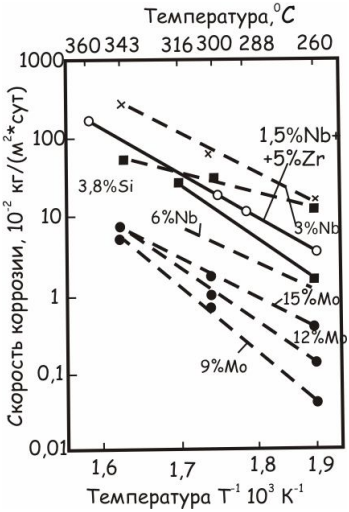


Рис. 24.71. Влияние легирования урана на скорость коррозии в дистиллированной воде

Таблица 24.10

Коррозия урана в теплоносителях

Температура, °C	Скорость коррозии урана, 10^{-2} кг/(м²·ч)		
	в воздухе	в воде	в жидком Na
50	-	0,066	-
70	-	0,45	-
90	-	1,00	-
100	0,56	2,7	-
138	1,08	-	-
183	-	139	-
200	10,8	-	1,10
300	21,8	-	-
400	118,0	-	-
500	157,0	-	1,39
600	-	-	4,3

Зависимость величины потери массы образцов сплавов урана с содержанием молибдена от 8 до 15,5 мас.% от времени испытаний при 316 °C в дистиллированной воде (рис. 24.72) показывает, что наибольшее сопротивление коррозии имеют сплавы с 10–12 мас.%

Mo. Скорость коррозии сплавов уран–молибден линейно увеличивается с повышением температуры (рис. 24.73), и для сплавов с 9–12 мас.% Mo, закаленных из γ-фазы, она составляет при температурах 316, 360 и 400 °С соответственно 0,1, 0,3 и 0,8 мг/(см^2·ч).

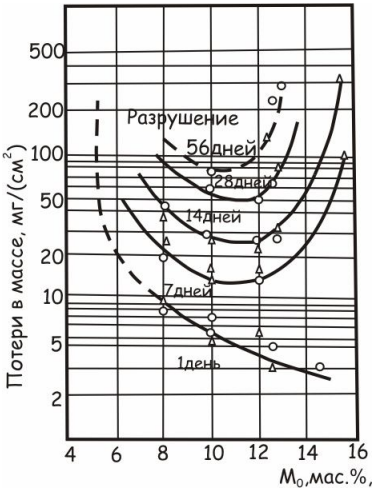


Рис. 24.72. Влияние содержания молибдена на потерю массы образцов сплавов уран–молибден при коррозии в воде. Термообработка:
○ – отжиг при 900 °С (7 дней), закалка в воде;
△ – отжиг при 900 °С (7 дней), охлаждении с печью (75 °С/ч)

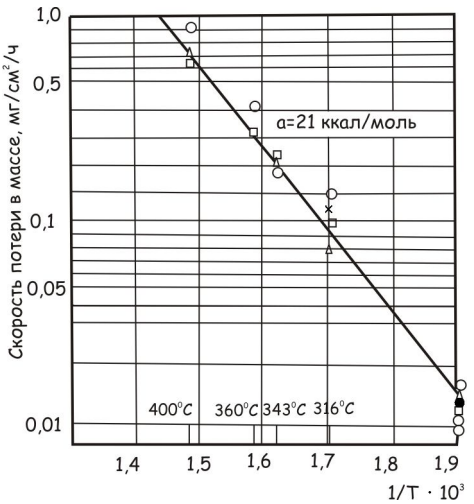


Рис. 24.73. Скорость коррозии и воде или паре в зависимости от температуры испытания образцов сплавов уран-молибден, закаленных из γ-фазы; содержание молибдена, мас.% (◇ – 7; × – 9,8; □ – 10,7; ○ – 12; ● – 15)

Коррозионную стойкость сплавов можно повысить соответствующей термической обработкой или малыми добавками других элементов. Уран очень быстро растворяется в водных растворах соляной кислоты. Реакция часто завершается образованием значительного количества черного твердого вещества, состоящего преимущественно из гидратированного урана, содержащего, вероятно, небольшое количество водорода. Малые добавки фторсиликатионов предотвращают появление этого твердого вещества во время растворения урана в соляной кислоте.

Кислоты, не обладающие окислительным действием, например серная, фосфорная и плавиковая, реагируют с ураном очень слабо, тогда как азотная кислота растворяет компактный уран с заметной скоростью. Растворение тонкоизмельченного урана в азотной кислоте может сопровождаться взрывом. Металлический уран инертен к действию щелочей. Добавление окислителей, например перекиси водорода, к раствору гидроокиси натрия приводит к растворению урана и образованию плохо идентифицируемых водородосодержащих пероксидов.

Совместимость урана и его сплавов с конструкционными материалами оболочек твэлов

Контакт между оболочкой твэла и ядерным топливом, выгорание которого обычно происходит при повышенных и высоких температурах, может привести к их физико-химическому взаимодействию, усиливающемуся при возникновении контактного давления на поверхности раздела оболочка – топливо из-за распухания последнего. Оно вызывает охрупчивание материала оболочки, уменьшение его теплопроводности, снижение жаропрочности и ухудшение коррозионной стойкости. Поскольку оболочка предотвращает коррозионное и эррозионное воздействия теплоносителя на топливный сердечник твэла, а также препятствует выходу в теплоноситель продуктов деления, то ее разгерметизация вследствие взаимодействия между топливом и оболочкой может иметь серьезные последствия. Поэтому материалы оболочки и топливного сердечника твэла выбирают всегда так, чтобы физико-химическое

взаимодействие между ними в процессе выгорания топлива отсутствовало или было пренебрежительно мало.

Основную роль в контактном взаимодействии материалов играют процессы взаимной диффузии, которые приводят к образованию в области поверхности раздела сердечник–оболочка диффузионных зон. Последние состоят из ряда промежуточных слоев, состав которых соответствует составу фаз, имеющихся на диаграмме состояния контактирующих материалов при температуре их взаимодействия. Скорость роста отдельных слоев, последовательность их появления и толщина зависят как от ширины соответствующих фазовых областей на диаграмме состояния, так и от величины коэффициентов диффузии в каком-либо слое и соседних с ним слоев. Большая скорость диффузии в одной из фаз приводит к тому, что соседние фазы могут иметь весьма малую толщину.

Рассмотрим совместимость урана и его сплавов с наиболее важными конструкционными материалами.

Система уран–алюминий. В зоне диффузионного взаимодействия урана и алюминия наблюдается появление промежуточных фаз, присутствующих в системе уран-алюминий: UAl_2, UAl_3 и UAl_4,. Основной фазой в зоне взаимодействия является UAl_3. Прослойки остальных фаз образуются не во всех случаях. Диффузионная пара разрывается обычно по поверхности раздела UAl_3-Al. Граница диффузионной зоны со стороны алюминия довольно гладкая, а со стороны урана имеет неправильную форму. В диффузионной зоне наблюдаются поры, которые свидетельствуют о наличии эффекта Киркендалла в этой системе (см. п. 3.4.4). Поры обычно расположены вблизи границы UAl_3-Al, но в некоторых случаях они равномерно распределены по диффузионной зоне. Взаимодействие между ураном и алюминием начинается при температурах выше 200 °С. С ростом температуры оно резко увеличивается, при 600 °С за 3 ч вырастает диффузионный слой толщиной около 2 мм. Рост диффузионного слоя подчиняется параболическому закону. Приложение внешнего давления ускоряет рост диффузионного слоя, причем пористость не развивается. Коэффициент диффузии урана в алюминии при 625 °С составляет $12{,}8 \pm 2{,}6 \cdot 10^{-9}$ $см^2/с$, а энергия активации –117,0 кДж/моль.

Иногда для сцепления уранового сердечника с алюминиевой оболочкой используют промежуточные слои из никеля или эвтектики Al-Si. Зона взаимодействия уранового сердечника с алюминиевой оболочкой с подслоем из никеля, образующаяся при 565 °С и давлении 56 МПа в течение 1 мин, состоит из Al_3Ni, Al_3Ni_2, U_2Ni и UNi_5. Скорость взаимодействия A1 с Ni за 27 сут при 400 °С характеризуется проникновением A1 в Ni на глубину 10–18 мкм, а Ni в сплав Al–1% Ni – на глубину 30 мкм. С увеличением температуры скорость взаимного проникновения резко возрастает.

Скорость образования диффузионных слоев в системе U-(Al-Si) в 3–5 раз ниже, чем в системе U-Al. В процессе взаимодействия образуются два интерметаллических слоя: USi_3 на поверхности Al-Si и слой UAl_3 вблизи поверхности урана. Возможно также образование раствора между ними. Слой USi_3 может действовать как диффузионный барьер. Диффузионная зона пористая и имеет неправильную форму. Добавка кремния понижает или полностью подавляет превращение UAl_3 в UAl_4.

Система уран–цирконий. Скорость диффузии урана в цирконий выше, чем циркония в уран. Это говорит о наличии в системе U-Zr эффекта Киркендалла. На границе раздела диффузионной пары уран–цирконий образуется пористость.

Взаимная диффузия урана и циркония ниже температуры монотектоидного превращения в системе U-Zr приводит к образованию слоев промежуточных фаз в соответствии с диаграммой состояния этой системы. На кривой зависимости коэффициента проникновения от обратной температуры (рис. 24.74) имеется разрыв при 600 °С, соответствующий температуре распада δ-фазы в системе U-Zr. Он объясняется тем, что ниже 600 °С диффузия контролируется скоростью проникновения через δ-фазу.

Кинетика роста ширины диффузионной зоны, образующейся при взаимодействии циркония и циркаллоя–2 со сплавом U–10 мас.% Mo, приведена на рис. 24.75, откуда следует, что выше 590 °С ширина диффузионной зоны заметно возрастает. Зона сцепления между Zr и сердечником из сплавов U-Zr достаточно прочная и пластичная, но она иногда охрупчивается. Так. после отжига при 600 °С зона сцепления между сплавом U–(1–2) % Zr и цирконием становится хрупкой, но после отжига при 200 ° хрупкость исчезает.

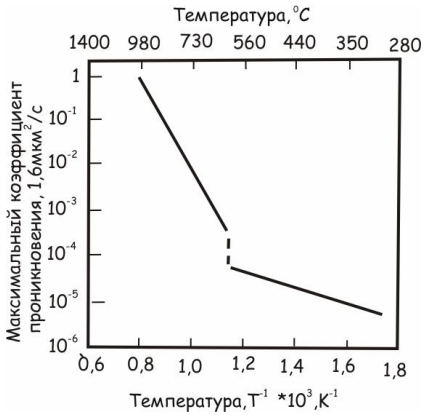


Рис. 24.74. Температурная зависимость максимального коэффициента проникновения в системе U-Zr

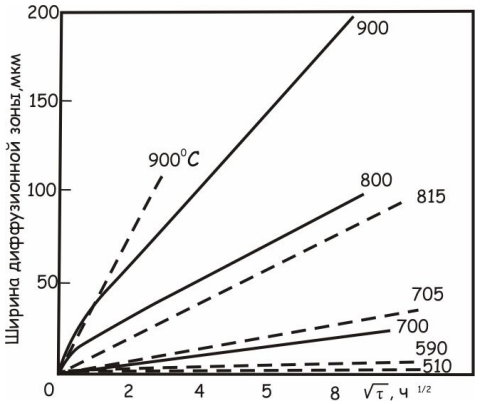


Рис. 24.75. Кинетика роста ширины диффузионной зоны при взаимодействии сплава U–10 % Mo с цирконием (пунктир) или с циркалоем (сплошная линия). Цифры у кривых указывают температуру взаимодействия, °C; τ – время взаимодействия

Система уран–железо. Уран и железо совместимы до 500 °C. При 600 °C на границе раздела диффузионной пары уран–железо наблюдается взаимодействие.

Система уран–коррозионно-стойкая сталь. Зависимость максимальной ширины диффузионной зоны от времени в интервале температур 500 – 700 °C для диффузионной пары уран–сталь типа

1Х18Н9Т показана на рис. 24.76. При 500 °С образуется один слой, а при 600 и 700 °С – три. При 700 °С средний слой сильно растрескивается, когда ширина диффузионной зоны достигает 0,01 мм. Зона, богатая ураном, обычно в 4–12 раз толще, чем зона, богатая железом. Толщина зон увеличивается по параболическому закону. Элементы Mn, Fe, Co и Ni, входящие в состав стали, реагируют с ураном, образуя соединения типа UMe_6 и эвтектики, плавящиеся при 715–740 °С. При температуре несколько ниже эвтектической наблюдается медленное взаимодействие, а выше ее – очень быстрое растворение: при 760–800 °С за 24 ч Fe, Co, Ni и коррозионно-стойкая сталь полностью сплавляются с ураном.

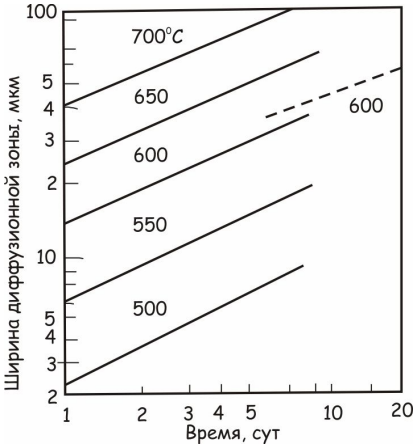


Рис. 24.76. Рост диффузионной зоны взаимодействия урана с коррозионно-стойкой сталью типа 1Х18Н9Т (сплошная линия – фаза, обогащенная ураном; пунктирная – вся диффузионная зона)

Система (уран-фиссиум)–коррозионно-стойкая сталь. Взаимодействие сплава уран – 5 мас.% Fs со сталью 304 (9 % Ni, 18 % Cr), сталью 430 (14–18 % Cr, 1% Si) и армко-железом идет медленнее, чем урана в интервале температур 1100–1350 °С. Время, необходимое для проникновения урана или компонентов сплава U–5 мас.% Fs через стенки трубок из этих конструкционных материалов, линейно зависит от их толщины. Скорость проникновения возрастает в интервале 1100–1150 °С, затем резко падает и при дальнейшем повышении температуры увеличивается более медленно. Это обусловлено возникновением при температуре 1150 °С защитной пленки из UFe_2, которая растворяется выше 1235 °С.

Температурная зависимость коэффициента проникновения при диффузионном взаимодействии коррозионно-стойких сталей со сплавом U–5 % Fs изображена на рис. 24.77.

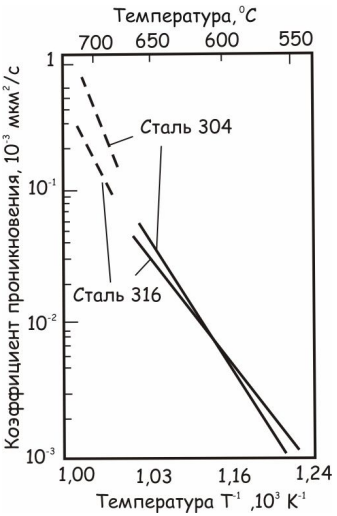


Рис. 24.77. Диффузионное проникновение аустенитных сталей в сплав U–5 % Fs

Система уран–никель. Для улучшения сцепления урановых сердечников с алюминиевыми оболочками применяют промежуточный слой никеля. Он служит также в качестве барьерного слоя, предотвращающего образование интерметаллидов урана и алюминия, которые охрупчивают зону взаимодействия.

При 647 °С в течение 1400 ч в зоне взаимодействия образуются слои, соответствующие шести интерметаллическим соединениям, имеющимся в системе U-Ni (рис. 24.78). Увеличение толщины каждого из этих слоев, а также всей зоны взаимодействия подчиняется параболическому закону.

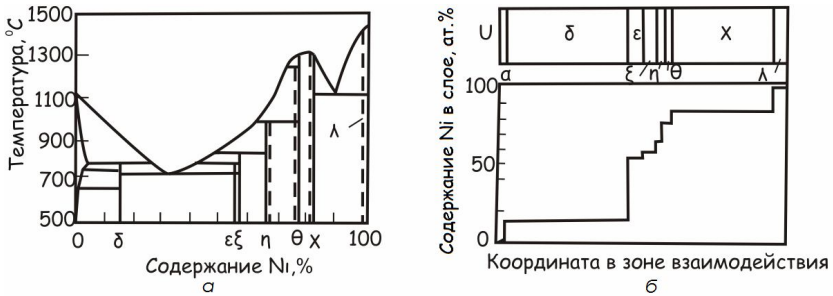


Рис. 24.78. Диаграмма состояния уран–никель (*а*) и толщины диффузионных слоев разного состава, образующихся при взаимодействии урана с никелем (*б*):
$\delta - U_6Ni$; $\varepsilon - U_7Ni_9$; $\zeta - U_5Ni_7$; $\theta - U_2Ni_7$; $\eta - UNi_2$; $\chi - UNi_5$; α, λ – твердые растворы

Увеличение контактного давления со 170 до 310 МПа уменьшает скорость проникновения урана в никель в ~3,5 раза, однако уве-

личивает скорость проникновения никеля в уран в два раза. Приложенное давление увеличивает толщину слоя U_6Ni относительно слоя UNi_5 (объемные эффекты при образовании этих соединений составляют ~2 и ~3,7 % соответственно).

Системы урана с тугоплавкими металлами. Молибден растворяется в жидком U быстрее Ta и W: при 1300 °C за 15 мин происходит полное сплавление молибдена с ураном.

Ниже 1000 °C зона взаимодействия состоит из ряда различных слоев: зоны крупных кристаллов на стороне урана и зоны с игольчатой структурой – мартенсита – на стороне молибдена.

Большая часть зоны взаимодействия является твердым раствором на основе урана.

В системе U-Mo обнаружен эффект Киркендалла, который приводит к развитию пористости в уране.

Сравнительные данные о толщине диффузионных слоев, образующихся при разных температурах между ураном и Fe, Ni, Zr и Mo, показаны на рис. 24.79.

Температура, при которой уран за одну минуту проникает через защитную оболочку толщиной 0,5 мм из W, Ta, Nb, Zr, Ti, Mo, V и Cr составляет соответственно: 1500, 1430, 1400, 1380, 1350, 1280, 1130 и 1000 °C.

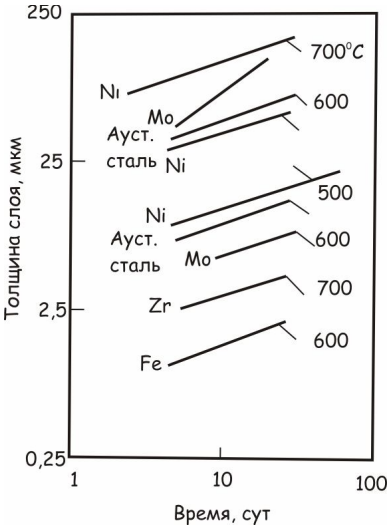


Рис. 24.79. Толщина диффузных слоев, образующихся при взаимодействии урана с различными тугоплавкими металлами

Тантал медленно растворяется в жидком уране при температуре до 1300 °C; верхний предел его применимости при кратковременном нагреве близок к 1450 °C. При более низких (1200–1250 °C) температурах глубина проникновения за 4 ч составляет 0,13–0,2 мм, а при 900 °C за шесть недель признаков взаимодействия обнаружено не было.

Вольфрам практически не взаимодействует с твердым ураном и очень медленно – с жидким. Максимально допустимая температура при кратковременном контакте расплавленного урана с вольфрамом равна 1500 °С.

Сопротивление тугоплавких металлов воздействию урана понижается в следующей последовательности: W, Ta, Nb, Zr, Ti, Mo.

Практически важные данные о совместимости сердечников из урана при взаимодействии с некоторыми металлами в течение 200 ч представлены в табл. 24.11.

Таблица 24.11

Совместимость урана с некоторыми металлами в течение 200 ч

Металл	Температура испытаний, °С	Примечания	Металл	Температура испытаний, °С	Примечания
Al	300	Несовместим	Nb	600	Совместим
Be	600	–″–	Ауст. ст.	550	Незнач. взаимодействие
Cr	600	Совместим		700	Сильн. взаимодействие
Cu	600	–″–	Ta	900	Совместим
Fe	500	–″–	Ti	700	
	600	Несовместим		800	Несовместим
Mo	600	Совместим	Zr	700	Совместим
Ni	500	– ″ –		800	Несовместим
	600	Несовместим			

Влияние облучения на уран и его сплавы

При выгорании ядерного топлива происходит заметное изменение формы, размеров, структуры, фазового состава и свойств сердечников твэлов из урана и его сплавов. Форма и размеры сердечников могут изменяться в результате процессов радиационного роста и распухания. Первый из них не сопровождается заметным изменением плотности, в то время как при втором объем сердечников твэлов может существенно увеличиваться. Определенный вклад в изменение формы и размеров урановых сердечников твэлов вносит также радиационная ползучесть.

Радиационный рост урана. Изменение размеров урана при облучении при температуре несколько выше комнатной описывается выражением

$$l = l_0 \cdot e^{G_i \cdot \Delta m / m}, \qquad (24.6)$$

где l и l_0 – размеры образцов до и после облучения; G_i – безразмерный коэффициент радиационного роста; $\Delta m/m$ – выгорание, выраженное через количество разделившихся атомов. Дифференцируя (24.6) и преобразуя полученное выражение, найдем

$$G_i = \frac{\Delta l}{l} \cdot \frac{1}{\Delta m / m}, \qquad (24.7)$$

то есть G_i представляет относительное удлинение образцов в процентах на один процент выгорания. Величина G_i зависит от многих факторов, таких, как температура, предшествующая обработка металла, термообработка, структура, легирование и т.д.

Монокристаллический уран имеет сильную анизотропию коэффициента радиационного роста (рис. 24.80, *а*). Его значения при температуре ~ 100 °С, определенные по главным кристаллографическим направлениям, составляют: $G_i[100] = -420 \pm 20$; $G_i[010] = +420 \pm 20$ и $G_i[001] = 0 \pm 20$. Псевдомонокристаллы и поликристаллические текстурированные образцы, в которых зерна ориентированы главным образом в направлении [010] вдоль оси образцов, после облучения при 200 °С имеют более высокие значения коэффициента радиационного роста (рис. 24.80, *б*, *в*).

Зависимость коэффициента радиационного роста урана от температуры показана на рис. 24.81. При увеличении интенсивности деления атомов урана от $2 \cdot 10^{11}$ до 10^{13} дел./(см^3·с) коэффициент G_i остается постоянным в интервале 75–250 °С и возрастает несколько выше 375 °С. Температура резкого спада G_i при высоких температурах зависит от интенсивности потока, а также от того, облучаются ли поликристаллы или монокристаллы.

При низких температурах и малых флюенсах (до $3 \cdot 10^{16}$ нейтр./см^2) коэффициент радиационного роста зависит от состояния образца и величины флюенса. На начальной стадии облучения в совершенных монокристаллах он равен 10, в псевдокристаллах 250 и в деформированных кристаллах 1000.

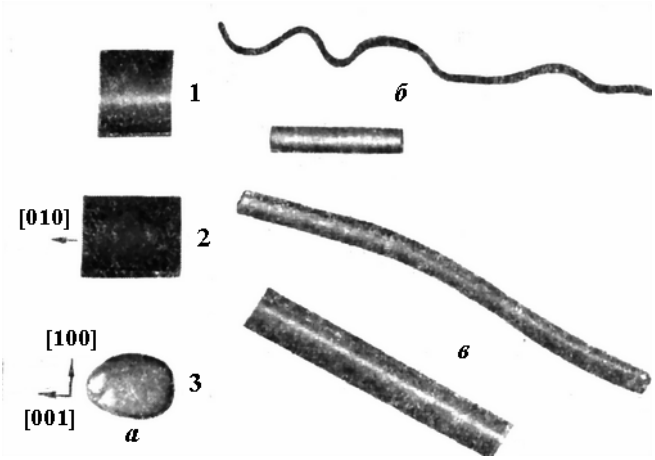


Рис. 24.80. Радиационный рост моно- и поликристаллического урана:
а – совершенный монокристалл (*1* – исходный цилиндрический образец: *2* – увеличение продольного размера; *3* – изменение поперечного сечения);
б – псевдомонокристалл; внизу показан исходный образец; *в* – пруток урана с сильной текстурой; внизу показан исходный образец

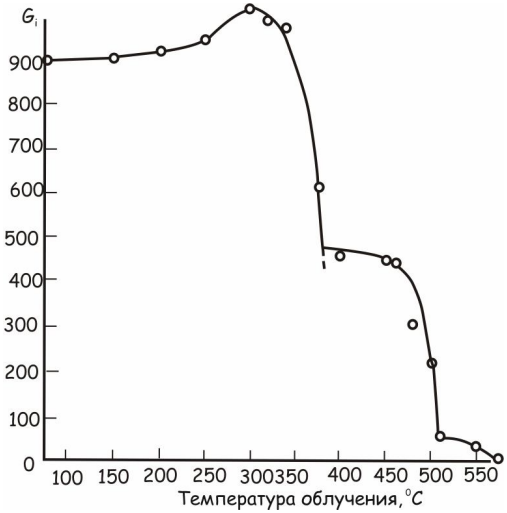


Рис. 24.81. Зависимость коэффициента роста G_i от температуры облучения при плотности делений $1{,}8 \cdot 10^{12}$ дел./(см^3·с); каждая точка на графике – среднее арифметическое для 3–30 образцов

Ввиду того, что рост монокристаллов урана идет в направлении [010], то создание в изделиях преимущественной текстуры [010] должно привести к их удлинению при облучении, а усиление текстуры [100] – к сокращению их размеров. Действительно, повышение степени обжатия при холодной прокатке, приводящее к росту текстуры [010], вызывает резкое увеличение G_i (рис. 24.82). Уменьшение размера зерна в образце при наличии в нем текстуры увеличивает радиационный рост (рис. 24.83).

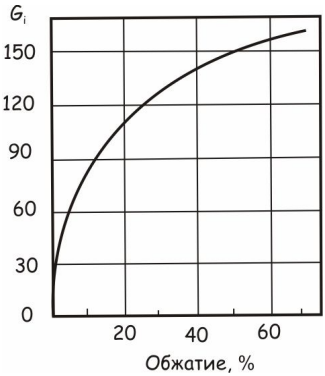


Рис. 24.82. Влияние степени обжатия при холодной прокатке на коэффициент радиационного роста (образцы перед облучением подвергали рекристаллизационному отжигу при 575 °С)

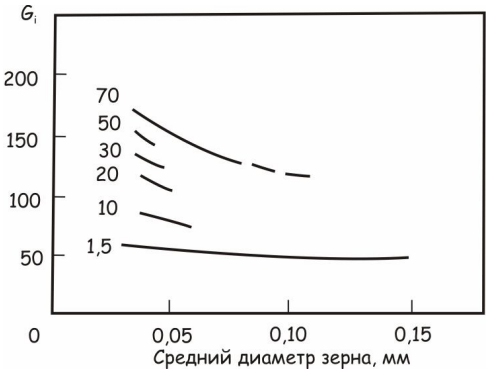


Рис. 24.83. Влияние величины зерна на коэффициент радиационного роста урана, прокатанного с различной степенью обжатия (в %, указана цифрами у кривых) и рекристаллизованного при 575 °С

Повышение температуры прокатки, ослабляющее текстуру [010]. приводит к уменьшению радиационного роста, который может стать даже отрицательным для образцов, прокатанных при высоких температурах в α-области (рис. 24.84). Рекристаллизация после прокатки уменьшает коэффициент G_i, что обусловлено некото-

рым изменением текстуры, а также увеличением зерна в результате отжига.

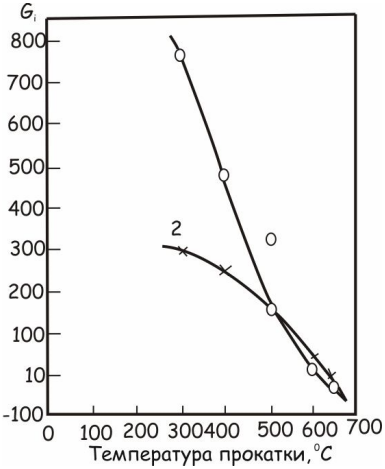


Рис. 24.84. Влияние температуры прокатки на коэффициент радиационного роста прокатанных прутков урана:
1 – после прокатки; 2 – после прокатки и рекристаллизационного отжига

Термическая обработка урана, оказывающая влияние на степень текстурированности образцов и величину зерен, может существенно уменьшать радиационный рост. Весьма эффективно снижает радиационный рост прокатанного урана β-закалка (рис. 24.85).

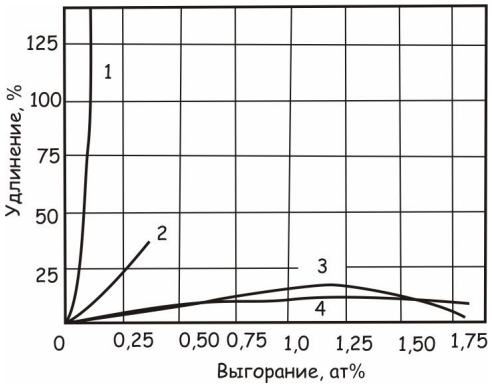


Рис. 24.85. Изменение длины образцов урана, подвергнутых различной термической обработке при облучении большими дозами:
1 – прокатка при 300 °С; *2* – прокатка при 600 °С; *3* – прокатка при 300 °С (закалка из β-фазы); *4* – прокатка при 300 °С (закалка из β-фазы и рекристаллизация)

Поверхность образцов крупнозернистого бестекстурного урана (литого или медленно охлажденного) под действием облучения становится неровной, жеванной. Жеванность наиболее сильно проявляется в интервале температур 100–200 °С. Величина жеванности пропорциональна размерам зерен. Она особенно велика в изделиях из литого урана. Закалка из β- или γ-области, измельчающая зерно, уменьшает жеванность (рис. 24.86).

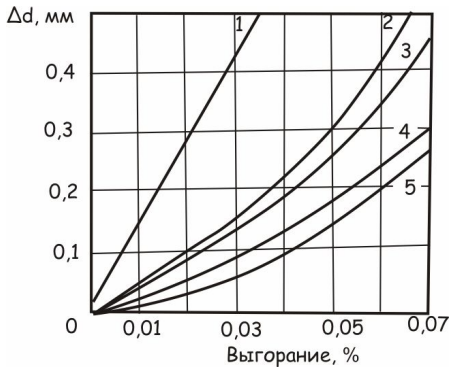


Рис. 24.86. Жеванность поверхности образцов из текстурированного урана, определенная но изменению охватывающего диаметра Δ*d* после различной термической обработки и выгорания:
1 – литой уран; *2* – закаленный из γ-фазы в воду; *3* – закаленный из γ-фазы в масло; *4* – закаленный из β-фазы в воду; *5* – закаленный из β-фазы в масло

Легирование и термическая обработка повышают сопротивление урана радиационному росту. В этом отношении наиболее эффективно легирование урана Mo, Nb и Zr, которые стабилизируют изотропную γ-фазу. Наилучшей устойчивостью обладают γ-сплавы урана или сплавы, которые после термической обработки состоят из γ-фазы с изолированными включениями α-фазы. Такую структуру можно получить, например, при охлаждении сплава с 5 мас.% Mo с печью от 800 °С.

Легирование урана малыми добавками (0,01–0,1 мас.%) Fe, Si, Al и Mo также снижает скорость роста. Влияние этих добавок состоит, по-видимому, в измельчении зерна, увеличении напряжения, необходимого для пластического течения отдельных кристаллов, и

повышении аннигиляции точечных дефектов на границах мелкодисперсных фаз.

Теория, полно объясняющая закономерности радиационного роста урана, отсутствует. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют в пользу теорий, рассматривающих коллективные процессы, происходящие в зоне пиков деления. Формоизменение при радиационном росте можно представить как переход атомов с плоскости (100) на плоскость (010), при этом G_i численно равен числу атомов n, переносимых за каждый акт деления (при $G_i = 1000$ величина $n = 1000$). Этот перенос осуществляется либо путем миграции отдельных атомов, либо за счет их кооперативного движения. Согласно наиболее распространенной *теории Бакли* радиационный рост обусловлен выбросом межузельных атомов по каналам решетки, т.е. направлениям [110], причем вакансии остаются в основном внутри пика. Возникающие за счет нагрева в термическом пике анизотропные напряжения благоприятствуют конденсации плоских скоплений межузельных атомов в плоскостях (010), а вакансий – в плоскостях (100). Считается, что диски межузельных атомов зарождаются гетерогенно на имеющихся дислокациях.

Более подробное изложение теории Бакли и других теорий радиационного роста урана и его сплавов можно найти в специальной литературе[1].

К числу мер, способных уменьшить радиационный рост сердечников твэлов из урана и его сплавов, можно отнести следующие:

- разрушение текстуры закалкой и предотвращение образования текстуры закалки;
- создание термической обработкой в сердечниках твэлов зерен оптимальных размеров (~250 мкм);
- использование γ-сплавов с ОЦК решеткой или сплавов с малой анизотропией свойств;
- применение более прочных оболочек твэлов.

Последние два способа связаны с увеличением сечения захвата тепловых нейронов соответственно в топливе и материале оболочки, вследствие чего они требуют повышения концентрации деля-

[1] Физическое материаловедение. Т. 4. – М.: МИФИ, 2008. П.13.2.

щегося нуклида в топливе, что удорожает его стоимость, а также стоимость топливного цикла.

Радиационное распухание урана и его сплавов. Радиационное распухание урана является еще одним видом размерной нестабильности топливных сердечников твэлов, снижающих предельную глубину выгорания топлива. Величина распухания зависит от глубины и скорости выгорания топлива, температуры облучения, наличия примесей и легирующих добавок, термической обработки, колебаний температуры и изменений структуры топлива, проходящих под облучением. Распухание топлива обычно характеризуют безразмерным параметром S, представляющим собой относительное увеличение объема $\Delta V/V$, приходящееся на один процент выгорания $\Delta m/m$:

$$S = \frac{\Delta V/V}{\Delta m/m}. \qquad (24.8)$$

Иногда распухание выражают через уменьшение плотности топлива $\Delta\rho$, относительное изменение диаметра сердечника и некоторые другие величины.

Данные по уменьшению плотности образцов из металлического урана после прокатки, отжига, рекристаллизации и закалки с ростом глубины выгорания показаны на рис. 24.87.

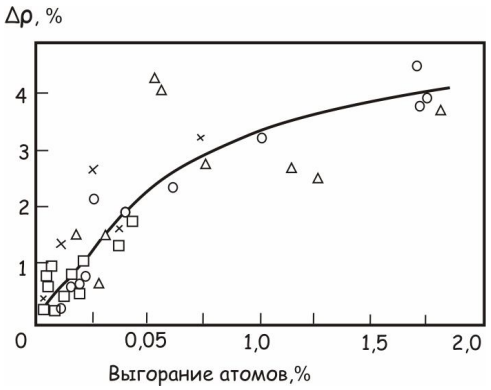


Рис. 24.87. Влияние выгорания на уменьшение плотности $\Delta\rho$ урана (× – прокатка при 300 °С; ○ – прокатка при 300 °С, закалка из β-фазы; Δ – прокатка при 300 °С, закалка из β-фазы, рекристаллизация; □ – прокатка при 600 °С)

Рассмотрим действие различных факторов на распухание урана и его сплавов.

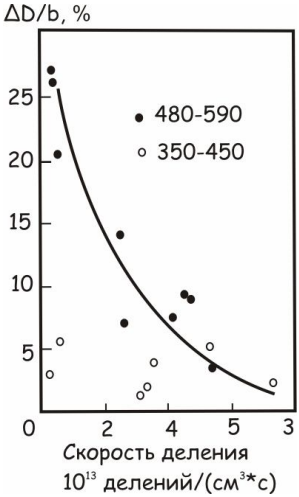


Рис. 24.88. Влияние скорости деления на распухание сплава U–10 мас.% Mo (*ΔD/b* – изменение диаметра при выгорании 1 %)

Повышение глубины выгорания плавно снижает плотность, которая имеет тенденцию к достижению постоянного значения при больших выгораниях. При относительно низком выгорании (0,5 – 1,75 ат.%) снижение плотности мало зависит от предыстории образца.

Увеличение скорости деления снижает распухание, что видно на примере облучения прутков из сплава U–10 мас.% Mo в интервалах температур 340–450 и 480–590 °C (рис. 24.88).

При облучении урана и его сплавов в нижней части температурной области распухания заметное изменение объема начинается лишь после достижения определенного порога выгорания, зависящего от содержания легирующих добавок (рис. 24.89). Ниже этого порога объем изменяется мало, а выше его распухание быстро растет. Порог выгорания для распухания нелегированного урана уменьшается с увеличением температуры облучения, и при 450-500 °C он практически отсутствует.

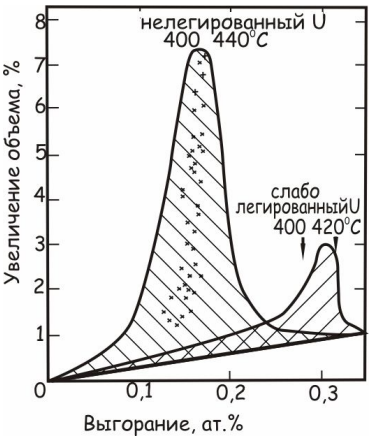


Рис. 24.89. Распухание урана и сплавов уран – кремний в зависимости от выгорания (цифры указывают температуру облучения), нижняя линия показывает распухание урана, вызванное твердыми продуктами деления

Зависимость распухания от температуры описывается кривой с максимумом (рис. 24.90), который лежит в интервале температур 450–475 °С.

При выгораниях до 2500–3500 МВт·сут/т распухание является слабым, но оно сильно возрастает (до 130 %) при повышении выгорания до 6000–8000 МВт·сут/т.

Нижняя граница температурной области распухания зависит от глубины выгорания и снижается до 0,35 $T_{пл}$ при выгорании 0,5 ат.% (4800 МВт·сут/т).

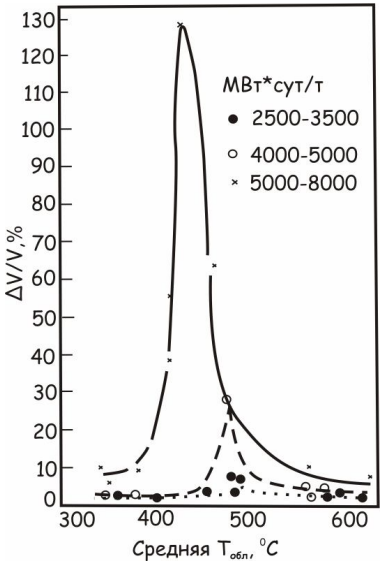


Рис. 24.90. Влияние температуры облучения $T_{обл}$ на увеличение объема $\Delta V/V$ нормированного урана

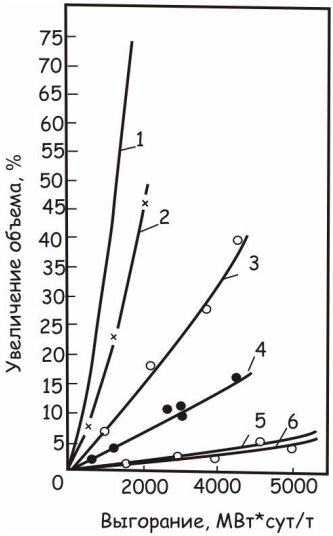


Рис. 24.91. Радиационное распухание урана и его сплавов:
1, *2* – литой уран высокой чистоты;
3 – U–0,5 мас.% Al; *4* – U–0,8 мас.% A1;
5 – U–0,6 мас.% Mo; *6* – нормированный уран

Введение в уран легирующих добавок повышает порог распухания (см. рис. 24.89) и эффективно снижает увеличение объема топлива при ею выгорании (рис. 24.91). Из слаболегированных сплавов менее всего распухает нормированный уран.

Одновременное влияние температуры и легирования на распухание урана показано на рис. 24.92. Таким образом, легирование урана малыми добавками алюминия, железа и кремния сильно снижает распухание урана. Подобным образом влияют также добавки молибдена.

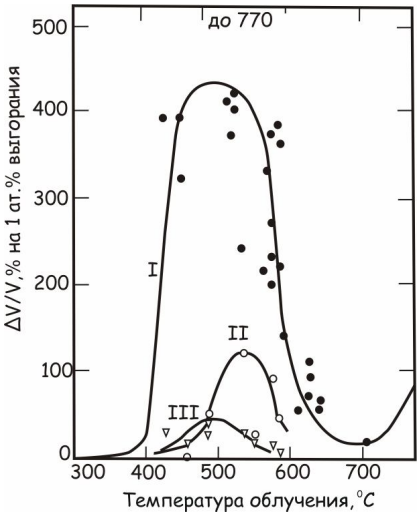


Рис. 24.92. Температурная зависимость распухания высокочистого урана и его сплавов:
I – высокочистый уран ($5 \div 56 \cdot 10^{-4}$ ат.% C);
II – U–($4 \cdot 10^{-2}$ ат.% C)–($1{,}4 \cdot 10^{-2}$ ат.% Fe) –($0{,}95 \cdot 10^{-2}$ ат.% Si);
III – U–($5 \cdot 10^{-2}$ ат.% C)–($4 \cdot 10^{-2}$ ат.% Fe)–($0{,}85 \cdot 10^{-2}$ ат.% Si)–($6{,}45 \cdot 10^{-2}$ ат.% Al)

γ-Сплавы урана начинают распухать при более высоких температурах. На рис. 24.93 изображено изменение плотности сплава U – 10 мас.% Mo в зависимости от температуры и выгорания (величины выгорания обозначены цифрами около экспериментальных точек). Этот сплав имел хорошую радиационную стабильность при температурах ниже 600 ± 90 °C и выгораниях до 2 ат.%. Однако облучение до выгорания более 0,8 ат.% при температурах выше 600 °C привело к его растрескиванию и сильному увеличению распухания.

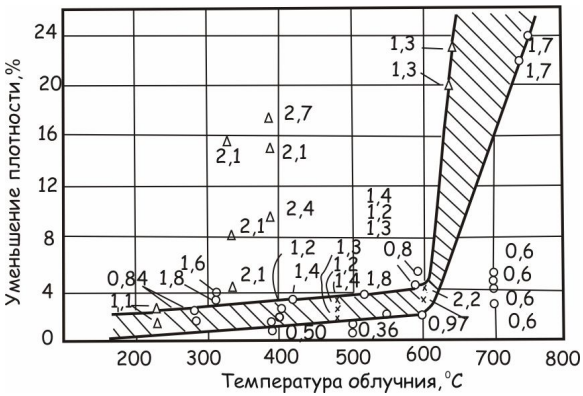


Рис. 24.93. Изменение плотности сплава урана с 10 мас.% Mo B зависимости от температуры облучения и выгорания (значения в ат. % указаны у точек) (○ – горячекатанный; × – прессованный без покрытия; Δ – прессованный с покрытием)

Влияние размера зерна на распухание урана, по-видимому, незначительно. Так, образцы с мелким, стандартным и грубым зерном, облученные при 550 °С, не показали заметной разницы в отношении увеличения объема.

Распухание урана и его сплавов в процессе выгорания является сложным процессом, детали которого еще не до конца ясны. Определенный вклад в увеличение объема вносит образование и накопление продуктов деления ядер урана. Твердые продукты деления увеличивают объем α-урана на ~2,3 % на 1 ат.% выгорания атомов урана, в то время как вклад газообразных продуктов деления (ГПД) в распухание является более значительным и зависит от температуры облучения, глубины выгорания и структуры топлива.

Расчеты показывают, что в 1 $см^3$ урана при облучении тепловыми нейтронами до выгорания ~1 ат.%, образуется 4,7 $см^3$ ГПД при нормальных давлении и температуре. В температурной области радиационного распухания ГПД находятся как в растворе, так и в виде пузырьков, количество которых в 1 $см^3$ достигает насыщения при выгорании 0,05–0,1 ат.% и не увеличивается при возрастании выгорания. Количество пузырьков ГПД в 1 $см^3$ урана зависит от температуры облучения, уменьшаясь от $\sim 7 \cdot 10^{15}$ при 415 °С до

~$2{,}5 \cdot 10^{14}$ при 715 °С. Их размер растет с температурой, составляя ~5 нм при 415 °С и 10–13 нм при 715 °С.

Распухание урана, облученного при высоких температурах (~600 °С) до выгораний 0,45–0,7 ат.%, приводит к значительному увеличению объема, достигающему 100 % и более, и даже разрушению образцов. В разрушенных образцах наблюдали поры диаметром в несколько миллиметров и крупные трещины. Такое разрушающее распухание связано, по-видимому, с коалесцепцией газовых пор, а также с развитием и расширением трещин за счет выхода в них газов.

Еще один вклад в распухание наряду с пузырьками ГПД дают трещины, образующиеся как по границам зерен, так и по телу зерна. Они появляются при облучении при температуре выше 450 °С и вызываются напряжениями, возникающими в уране из-за анизотропии термического расширения при неоднократном изменении температуры в процессе облучения. Охрупчивание урана при облучении облегчает растрескивание. Трещины по границам зерен возникают в высокотемпературной части цикла, а трещины по телу зерна – в низкотемпературной. Вклад растрескивания в распухание при определенных условиях может достигать заметной величины, составляя, например, 1–2 % при выгорании 0,4 ат.%.

При слиянии цепочек пор по границам зерен при температуре ниже 450 °С, когда происходит значительный радиационный рост, также возможно образование трещин, имеющих округлую форму. Они образуются под действием напряжений, обусловленных радиационным ростом. Особенно легко эти трещины развиваются около 450°С, т.е. когда радиационный рост значителен, а прочность границ понижена. Распухание вследствие растрескивания имеет максимум в области температур 425–450 °С, однако оно может отсутствовать при очень малых скоростях выгорания и его можно подавить приложением внешних сжимающих напряжений путем, например, помещения урановых сердечников в жесткую оболочку.

В γ-сплавах урана, облученных при 700–800 °С до выгорания 0,34–0,41 ат.%, трещины не наблюдались, хотя увеличение объема доходило до 100 %. Это подтверждает влияние внутренних напряжений, обусловленных радиационным ростом и анизотропией тер-

мического расширения, на растрескивание α-U под действием облучения.

При облучении нелегированного урана в температурной области распухания наблюдаются следующие изменения структуры. Ниже 400 °С происходит интенсивный наклеп и образуется сильно деформированная структура в результате пластического течения зерен, претерпевающих радиационный рост. Так как уран способен пластически деформироваться, то при этих температурах растрескивание отсутствует и распухания не происходит.

В интервале температур 400–450 °С границы не способны к аккомодации деформации, вследствие чего происходят разрывы на границах, вызывающие общее увеличение объема. При 500–600 °С зерна сохраняют свою форму, но возникает пористость по определенным кристаллографическим направлениям. Выше 600 °С появляются поры по границам зерен, причем изменение объема невелико.

Эффективным методом снижения распухания уранового сердечника твэла является создание центрального отверстия на всю его длину (рис. 24.94).

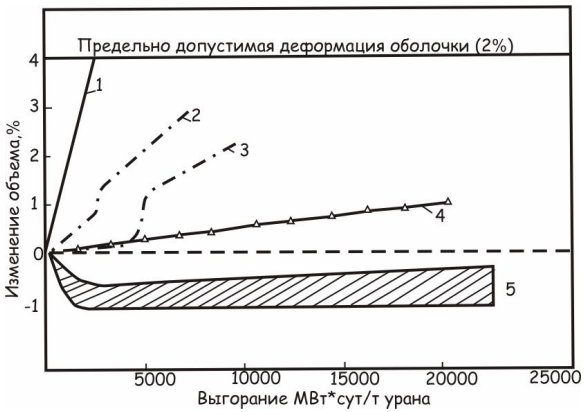


Рис. 24.94. Поведение под облучением различных типов твэлов с урановым топливом:
1 – сплошной урановый сердечник; *2* – трубчатый урановый сердечник; *3* – сердечник из U_3Si с осевым отверстием; *4* – пластинчатый твэл из UO_2; *5* – урановый сердечник с осевым отверстием

В этом случае деформация оболочки твэла начинается лишь после заполнения центрального отверстия распухающим топливом. При увеличении диаметра центрального отверстия допустимая глубина выгорания топлива возрастает.

Испытания твэлов с осевыми отверстиями показали возможность увеличения допустимой глубины выгорания более чем в 10 раз по сравнению со сплошными сердечниками. Частичное сопротивление распуханию оказывает также жесткая оболочка при условии ее плотного контакта с топливным сердечником. Распухание сердечников твэлов, как указывалось выше, возможно снизить путем легирования урана малыми добавками Al, Fe и Si, а также введением в него элементов, стабилизирующих γ-фазу урана.

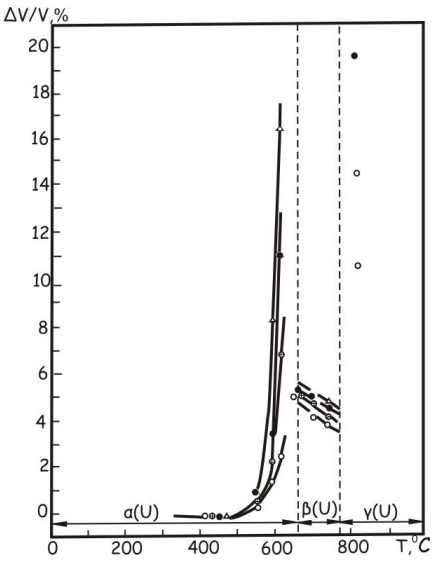


Рис. 24.95. Влияние температуры отжига на распухание чистого урана, облученного при 275 °С до выгорания 0,24-0,30 ат.%, при длительности отжига: ○ – 1ч; ⊕ – 5 ч; ● – 15 ч; ∆ – 60 ч

Отжиг высокочистого урана, облученного при 275 °С после прессования в α-фазе с последующей β-закалкой и отжигом в течение 1 ч при 625 °С, ниже 550 °С в течение 1 ч приводит к изменению плотности менее 1,1 %. Отжиг при более высоких температурах 550–650 °С резко снижает плотность. При этом возникают пузырьки диаметром ~0,1 мкм в нерекристаллизованных участках и более крупные – по границам зерен в рекристаллизованных участках образца. Повышение температуры отжига увеличивает размер пор, которые достигали 0,02–2,5 мкм после отжига при 618 °С в течение 75 ч. Кинетика распухания показана на рис. 24.95.

Распухание чистого урана при отжиге после облучения в жесткой оболочке сильно зависит от предшествующей обработки. Деформированный и рекристаллизованный уран распухает больше, чем уран,

закаленный из β-фазы. Это обусловлено, по-видимому, тем, что при рекристаллизации атомы газов увлекаются растущими границами зерен, диффундируют вдоль них и образуют на них пузырьки. Закалка из β-фазы снижает распухание, так как при этом происходит отжиг напряжений, обусловленных радиационным ростом.

При отжиге в β-фазе плотность изменяется меньше. Основное изменение плотности происходит в первые часы отжига. В образцах при этом возникает много трещин по границам зерен. Пузырьки, имеющие размер от 0,02 до 1,3 мкм, равномерно распределяются по телу зерен.

Отжиг чистого урана в γ-фазе приводит к значительному изменению плотности (на ~20 %). Возникают крупные поры, особенно большие по границам зерен. После отжига при 960 °С наблюдается слияние крупных пор по границам, возникают трещины. Количество пор в чистом уране после отжигов в β- и γ-фазах с увеличением времени отжигов не изменяется. После отжига в α-фазе наблюдалось ~10^9 пор/см^3, а после отжигов в β-и γ-фазах – примерно на порядок меньше.

При отжиге в γ-фазе, облученного при 480 °С до выгорания 0,05 % урана, наблюдаются четыре стадии этого процесса (рис. 24.96).

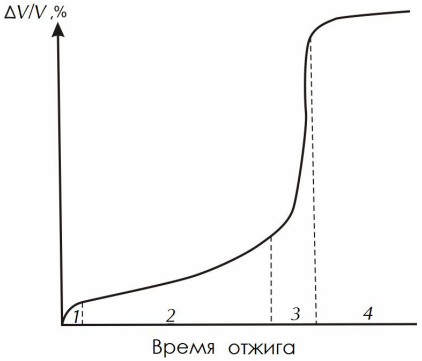


Рис. 24.96. Схематическое изображение стадий распухания нормированного урана, облученного до выгорания 0,05 % при 480 °С, в процессе отжига в γ-фазе: *1* – преобладающая миграции пузырьков; *2* – растворение газов – продуктов деления; *3* – перекрытие пузырьков, быстрое распухание; *4* – предельное распухание, определяемое внешним давлением

На первой стадии идет коагуляция мелких пузырьков за счет их миграции. Энергия активации этого процесса порядка энергии активации самодиффузии. На второй стадии происходит растворение ГПД и их повторное выделение из твердого раствора. Энергия активации равна сумме энергий активации растворения и диффузии газов. Третья стадия характеризуется резким увеличением распухания, что связано с перекрытием пузырьков. Этот процесс определяется скоростью диффузии (подвода) вакансий. На четвертой стадии распухание замедляется, так как давление в порах становится сравнимым с давлением в окружающей среде. Эффектов увлечения пузырьков фазовыми границами при превращениях не наблюдалось.

При отжиге в γ-фазе нормированный уран распухает гораздо меньше, чем чистый. Коагуляция пузырьков в нормированном уране затруднена. При облучении до выгорания ~0,11 % мелкие пузырьки диаметром ~400 Å сохраняются даже после отжига в течение часа при 800 °С ($2{,}5\cdot10^{14}$ пузырьков/см^3). Благодаря действию сил поверхностного натяжения, сдерживающих давление, распухание невелико и составляет 2–3 %.

Внешнее давление уменьшает распухание при отжиге, однако снятие внешнего давления влечет сильное распухание. Циклическая термическая обработка облученного урана в интервале 20–570 °С, способствующая образованию в уране мелких трещин, также приводит к сильному распуханию при нагреве до высокой температуры.

Радиационная ползучесть урана. Облучение нейтронами существенно (в 60–100 раз) повышает скорость ползучести. При этом технология изготовления и режимы термической обработки оказывают небольшое влияние на скорость ползучести (рис. 24.97).

Для урана с данным составом и структурой, а также данного нейтронного потока скорость установившейся стадии радиационной ползучести описывается степенной функцией, имеющей вид:

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon_0 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0} \right)^n \cdot \exp\left[-Q / RT \right], \qquad (24.9)$$

где ε_0 – максимальная скорость ползучести; σ_c – напряжение ползучести; σ_0 – модуль ползучести (в единицах напряжения); n – за-

висящий от материала показатель степени; Q – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная, а T – абсолютная температура.

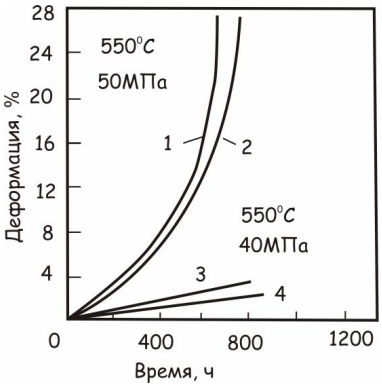


Рис. 24.97. Термическая и радиационная ползучесть горячекатанного урана:
1 – охлаждение из β-фазы на воздухе;
2 – охлаждение из β-фазы в воде;
3 – охлаждение из γ-фазы на воздухе;
4 – охлаждение из γ-фазы в воде

Обычно ускорение ползучести в результате облучения наблюдали в том интервале температур, в котором идет интенсивный радиационный рост α-урана. Испытания на ползучесть при сжатии при высоких температурах (450 °С), где радиационный рост ограничен, не выявили ускорения ползучести под облучением. Предполагается, что оно является следствием радиационного роста и связано, по крайней мере, частично, с миграцией точечных дефектов, образующихся в уране под облучением.

Влияние облучения на механические свойства. Реакторное облучение β-закаленного урана при 150 и 300 °С до выгорания 0,075 ат.% повышает предел текучести $\sigma_{0,2}$ и несколько снижает временное сопротивление; относительное удлинение падает до значений менее 1 % на начальной стадии выгорания (~0,018 ат.%) и при дальнейшем увеличении выгорания уменьшается слабо (рис. 24.98). Сужение площади поперечного сечения образцов практически не наблюдается. Длительный отжиг облученных образцов в α-области практически не восстанавливает исходные свойства.

Облучение урана при более высоких температурах (до 400–467 °С) приводит к подобным результатам. Сравнительные испытания механических свойств облученных и не облученных образ-

цов из урана в интервале 20–900 °С показали следующее. Повышенные значения $\sigma_{0,2}$ облученных образцов сохраняются до ~450 °С. Удлинение при температурах до 700 °С остается весьма низким (~1,5 %), однако при 800 °С оно заметно повышается (до 7–11 %). Разрушение при всех температурах испытания носило хрупкий характер.

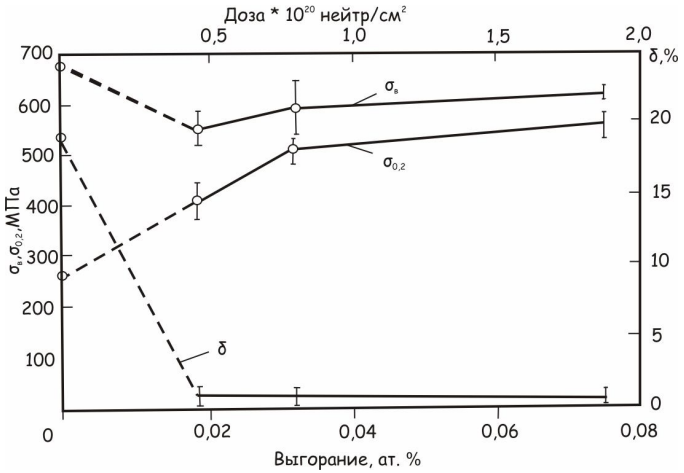


Рис. 24.98. Зависимость механических свойств облученного урана от дозы облучения

При облучении монокристаллического урана его предел текучести возрастает, приближаясь к постоянному значению при флюенсе $\sim 10^{17}$ нейтр./см^2. Критическое скалывающее напряжение скольжения по плоскости (010) возрастает в 3–5 раз. Отжиг при 450 °С монокристаллического урана, облученного флюенсом $5{,}5 \cdot 10^{11}$ нейтр./см^2, снижает критическое скалывающее напряжение до значений, близких к исходным.

Изменение механических свойств при малых дозах облучения, исчезающее при отжиге в α-области, связано, по-видимому, с радиационными дефектами типа дислокационных петель. Сохраняющиеся после отжига увеличение предела текучести и понижение пластичности, проявляющиеся при больших выгораниях, обусловлены, возможно, упрочняющим действием продуктов деления,

в частности, мелких пузырьков ГПД и возникновением микротрещин, образующихся в поликристаллическом уране под действием внутренних напряжений, обусловленных радиационным ростом.

Твердость облученного урана возрастает. Облучение при 300 °С показало, что имеется некоторый инкубационный период (флюенс – $1–5 \cdot 10^{15}$ нейтр./см^2), в течение которого твердость не изменяется. Увеличение твердости в результате облучения снижается при отжиге в интервале 400–450 °С. Степень возрастания твердости при облучении зависит от предшествующей облучению обработки урана. Так, закаленный из γ-области уран упрочняется в большей степени, чем деформированный. Отжиг радиационного прироста твердости наступал при 600 °С, когда в облученном уране происходила рекристаллизация.

Влияние облучения на микроструктуру. Структура облученного поликристаллического урана содержит большое количество двойников, что говорит о сильной пластической деформации зерен под облучением. Эти двойники очень устойчивы, и для их отжига требуются длительные выдержки при 600 °С. При этом ширина одних двойников увеличивается, а другие двойники исчезают. С увеличением выгорания возрастает рельеф границ зерен, иногда наблюдается их поворот. Структура рекристаллизованного урана после облучения сильно искажается подобно структуре после холодной деформации.

В структуре также наблюдаются микротрещины и мелкие поры.

24.2.2. Плутоний и его сплавы

Плутоний является одним из первых искусственно полученных элементов. Он обладает высокими ядерно-физическими свойствами, что позволяет его использовать в качестве топлива в различных ядерных реакторах. Наиболее перспективно применение плутония в быстрых реакторах-размножителях, где он обеспечивает на 20–30 % выигрыш в критической массе и, следовательно, в загрузке топлива по сравнению с ^{235}U, а так же позволяет получать высокие, превышающие единицу, коэффициенты воспроизводства. Возможно применение плутония и в реакторах на тепловых нейтронах, что

хотя менее выгодно, однако увеличивает ресурсы ядерного топлива для реакторов этого типа. При этом следует иметь в виду, что для достижения требуемых глубин выгорания плутоний-содержащее металлическое топливо должно быть радиационностойким, иметь хорошие механические свойства, обладать совместимостью с конструкционными материалами и теплоносителем.

Твэлы с металлическим плутонием использовали в первых экспериментальных реакторах на быстрых нейтронах БР-2 и БР-5 (Россия), а так же «Клементина» (США). Однако плохая радиационная стойкость, низкие механические и коррозионные свойства металлического плутония практически исключают его применение в энергетических реакторах. Кроме того, концентрация делящихся нуклидов в металлическом плутонии является весьма высокой, и в него необходимо вводить как сырьевые нуклиды, так и легирующие элементы. Сплавы плутония являются более стабильными при облучении и обладают более высокими свойствами. Однако в настоящее время масштабы их применения в ядерных реакторах по разным причинам весьма ограничены. В тоже время большие коэффициенты воспроизводства и короткие времена удвоения при применении сплавов плутония в быстрых реакторах постоянно привлекают внимание к созданию новых сплавов, а также к исследованию их свойств и поведению при облучении.

Плутоний находит применение и в других областях. Так, нуклид ^{238}Pu является источником тепла в термоэлектрических преобразователях энергии, а плутоний–бериллиевые сплавы могут служить источником нейтронов, образующихся в результате (γ,n) и (α,n) реакций на бериллии.

Получение металлического плутония и его обработка. В настоящее время единственным источником получения плутония является отработавшее ядерное топливо, из которого его извлекают с помощью экстракционной гидрометаллургической переработки. Другие методы получения плутония (дробная дистилляция фторидов, экстракция жидкими металлами или растворами солей и т.д.) широкого распространения не получили.

Металлический плутоний производят восстановлением его галогенидных соединений кальцием. Перед брикетированием шихты в

нее вводят подогревающие добавки, например, йод. Реакция восстановления является экзотермической, и ее инициируют нагреванием стенок тигля токами высокой частоты. После завершения реакции содержимое тигля извлекают, и слиток плутония отделяют от шлака. При массе брикетов в 50 г выход металла достигает 98,5 % и выше.

В слитке содержится некоторое количество примесей, перешедших в металл из исходной галогенидной соли, а также кальция и материала футеровки. Кроме того, в нем всегда присутствуют фтористый или хлористый кальций в виде тонких включений, а также оксиды, карбиды и нитриды плутония. При рафинировочной плавке в вакууме металл очищается от многих загрязнений. Все они собираются в верхней части металлического расплава, после кристаллизации и охлаждения которого удаляются механическим путем. Содержание плутония в слитке по массе составляет 99,8–99,96 %.

Качество плутония чаще всего оценивают по величине его плотности. Металл, имеющий плотность более 19,65 г/см^3 , считается металлом очень высокого качества. Отличие измеренной плотности плутония от теоретической (19,816 г/см^3) обусловлено главным образом присутствием вакансий, микротрещин и остаточных фаз.

Процессы плавки металла и его сплавов ведут в индукционных печах в вакууме или в контролируемых газовых средах. Для охлаждения печей из-за опасности достижения критической массы используют жидкости, не содержащие водород (расплавы солей, жидкие металлы и т.д.)

Плутоний имеет хорошие литейные свойства. При низкой температуре плавления он обладает большой жидкотекучестью и высокой плотностью. При затвердевании его объем изменяется незначительно. Однако резкие объемные изменения в результате фазовых превращений при охлаждении отливок затрудняют производство сложных изделий, вызывая их коробление и растрескивание.

Пластическая деформация плутония при обработке давлением чрезвычайно затруднена низкой пластичностью и высокой хрупкостью низкотемпературной α-фазы. Благоприятным температурным

интервалом является область существования δ-фазы (310–451 °С), в которой плутоний весьма пластичен и может быть подвергнут всем видам обработки давлением. Однако при охлаждении изделий возможно их коробление и растрескивание вследствие происходящих в них фазовых превращениях.

Плутоний обладает высокой токсичностью, радиоактивностью, склонностью к окислению и малой критической массой (в три раза меньше, чем у ^{235}U). Эти особенности требуют определенной специфики проведения различных технологических операций и исследований с использованием материалов, содержащих плутоний. Все они выполняются в строгом соответствии с требованиями ядерной безопасности, дистанционно в полностью герметизированных перчаточных боксах, заполненных аргоном или осушенным воздухом. Максимальное количество плутония, которое может находиться в одном боксе, составляет 6 кг. При крупных масштабах производства, когда используют автоматизированные процессы, эти ограничения не представляют серьезных затруднений. Имеющиеся мировые запасы плутония являются значительными. По оценкам МАГАТЭ на конец 1997 г. из отработавшего ядерного топлива выделено 170 т плутония. Россией и США запланирована передача на гражданские цели 100 т плутония из демонтированных боеголовок. Кроме того, в хранящемся отработанном топливе совокупное количество плутония к концу 1997 г. составляло около 1 тыс. т, а к 2010 г. оно будет равно примерно 1700 т.

Физические свойства плутония

Изотопный состав. В настоящее время известно шестнадцать изотопов плутония, которые все являются радиоактивными. Среди них наиболее важное значение как делящийся изотоп имеет ^{239}Pu, которому обычно сопутствуют изотопы ^{240}Pu, ^{241}Pu и ^{242}Pu. Схема получения и распада этих нуклидов в реакторе показана на рис. 24.99.

Изотопный состав плутония, извлеченного из отработавшего ядерного топлива, зависит от глубины выгорания последнего, типа реактора, энергетического спектра нейтронов и числа циклов реге-

нерации отработавшего ядерного топлива. Изотопный состав плутония, нарабатываемого в тепловых реакторах, приведен в табл. 24.12.



Рис. 24.99. Схема образования и распада важнейших нуклидов плутония

Таблица 24.12

Изотопный состав плутония, получаемого в тепловых реакторах

Тип топлива	Тип реактора	Глубина выгорания, ГВт сут/т U	Время выдержки, год	Изотопный состав плутония , %					Тепловыделение, Вт/кг
				^{238}Pu	^{239}Pu	^{240}Pu	^{241}Pu	^{242}Pu	
U	MAGNOX	4	1	0,1	76,2	19,8	3,3	0,6	3,5
U	LWR	37	3	2,1	53,2	25,8	11,8	7,1	15
U-Pu	LWR	34	6	2,2	40,0	33,1	13,6	11,1	16

Соотношение изотопов плутония в облученном ядерном топливе быстрых реакторов является иным:

^{239}Pu	75,5–89,0 %,
^{240}Pu	19,5–9,7 %,
^{241}Pu	4,5–1,2 %,
^{242}Pu	0,5–0,07 %.

При длительном хранении изотопный состав плутония изменяется. Так, ^{241}Pu в результате β-распада превращается в ^{241}Am, что уменьшает общее содержание делящихся изотопов. При хранении в течение 10 лет потери делящегося плутония оцениваются в 9 %, а в течение 20 лет – в 14 %.

Ядерные свойства. В табл. 24.13 для сравнения приведены ядерно-физические свойства нуклидов ^{235}U и ^{238}U. Нуклиды плутония с четными массовыми числами ^{240}Pu и ^{242}Pu либо имеют малое сечение деления, либо практически не делятся. Ядерно-физические свойства нуклидов ^{235}U и ^{239}Pu при их взаимодействии с тепловыми нейтронами мало отличаются друг от друга. В то же время при взаимодействии с быстрыми нейтронами ядерные свойства ^{239}Pu являются предпочтительными. Количество нейтронов, образующихся при поглощении быстрого нейтрона ядром ^{239}Pu, равно 2,61, что дает возможность осуществлять расширенное воспроизводство ядерного топлива в быстрых реакторах.

Таблица 24.13

Ядерно-физические свойства важнейших нуклидов плутония и урана

Нуклид	Период полураспада, лет	Тепловые нейтроны (типичный ВВЭР)				Быстрые нейтроны (типичный БН)			
		$\sigma_{захв}$, барн	$\sigma_{дел}$, барн	ν, нейтрон деление	η, нейтрон поглощение	$\sigma_{захв}$, барн	$\sigma_{дел}$, барн	ν, нейтрон деление	η, нейтрон поглощение
^{239}Pu	24300	1011	742,5	2,871	2,108	2,11	1,85	3,10	2,6
^{240}Pu	6600	350	4,2	3,0	0,035	-	-	-	-
^{241}Pu	13	1377	1009	2,927	2,145	2,26	2,0	3,2	2,61
^{242}Pu	$5\cdot10^5$	23	-	-	-	-	-	-	-
^{235}U	$8{,}5\cdot10^8$	680,8	680,8	2,148	2,068	1,65	1,4	2,65	2,0
^{238}U	$4{,}5\cdot10^9$	7,6	7,6	-	-	6,225	0,095	2,6	0,97

Электронное строение. Конфигурация трех внешних электронных оболочек атома плутония имеет вид $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^2 7s^2$.

Наличие шести 5*f* электронов с очень узкой 5*f* зоной проводимости, имеющей очень высокую плотность состояний вблизи энергии Ферми, создает хрупкий баланс между локализованными электронами и многочисленными электронными конфигурациями с почти эквивалентными энергиями. Эта сложная электронная структура обуславливает уникальные макроскопические свойства плутония.

Алотропические превращения. Температура плавления плутония составляет 640 °С. Ниже этой температуры он может находиться в шести алотропических модификациях. Данные об их температурных областях существования, плотности и кристаллической структуре приведены в табл. 24.14.

Таблица 24.14

Свойства модификаций плутония

Модификация	Область существования, °С	Тип решетки	Число атомов в элементарной ячейке	Плотность, г/см^3
α	от –186 до + 126	Простая моноклинная	16	19,6
β	112–185	ОЦ моноклинная	34	17,70
γ	185–310	ГЦ моноклинная	8	17,14
δ	310–451	ГЦК	4	15,92
η	451–480	ГЦ тетрагональная	2	16,00
ε	480–640	ОЦК	2	16,51

Низкотемпературные модификации плутония обладают сложными кристаллическими решетками, в то время как кристаллические решетки высокотемпературных фаз, особенно фаз δ и ε, обладают высокой степенью симметрии. Объемные изменения при фазовых переходах весьма значительны и имеют разные знаки (табл. 24.15), вследствие чего при нагреве или охлаждении металла в нем возникают значительные напряжения.

Таблица 24.15

Объемные изменения при аллотропических превращениях плутония, %

α → β	β → γ	γ → δ	δ → η	η → ε	ε → жидкость
8,9	2,4	6,7	-0,4	-3,0	0

Среди фаз плутония наименьшей плотностью обладает δ-фаза, что необычно для структуры с компактной упаковкой. При нагреве низкотемпературные превращения α ⇆ β ⇆ γ ⇆ δ протекают с увеличением объема, а высокотемпературные δ → η → ε – с его уменьшением. При плавлении объем плутония практически не изменяется.

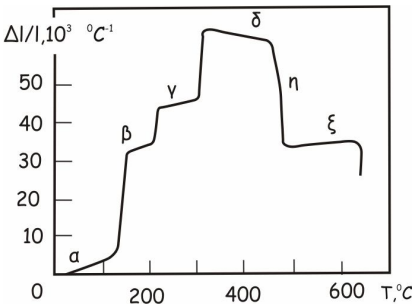


Рис. 24.100. Термическое линейное расширение плутония

Теплофизические свойства. Данные об удельной теплоемкости и коэффициентах термического расширения монокристаллического плутония приведены в табл. 24.16, а изменения термического линейного расширения высокочистого поликристаллического плутония с температурой изображены на рис. 24.100.

Таблица 24.16

Теплофизические свойства плутония

Фаза	Удельная теплоемкость, кДж/кг·°С			Коэффициент термического расширения, 10^{-6}/°С				
	Температура, °С	C_P	C_V	Температурная область, °С	a[100]	b[010]	c[001]	Среднее значение α
α	25	0,1401	0,1279	21–104	66	73	29	56
β	160	0,1612	0,1524	93–190	94	14	18	42
γ	225	0,2102	-	210–310	–19,7	39,5	84,3	34,3
δ	400	0,2277	-	320–440	–8,6	-	-	–8,6
η	470	0,2628	-	450–479	444,3	-	-1063,5	–57,9
ε	-	-	-	490–550	36,5	-	-	36,5
Жидкое сост.	-	-	-	665	-	-	-	α_V= =(50±25)

Табличные данные показывают, что теплоемкость плутония непрерывно возрастает с увеличением температуры. В то же время термическое расширение для монокристаллического и поликри-

сталлического плутония сильно изменяется при переходе от одной фазы к другой. Модификации α, β и γ монокристаллического плутония имеют резко выраженную анизотропию коэффициента линейного расширения, а модификации δ и η, обладающие простыми решетками, сжимаются при нагреве, что необычно для металлов.

Последнее обстоятельство согласно одной из теорий является следствием непрерывного перехода при нагреве из 5*f*-состояния в 6*d*-состояние и возникновения сил сжатия между слоями за счет гибридных направленных связей. Было показано, что в некоторых температурных областях δ- и ε-фазы сосуществуют подобно тому, как сосуществуют два типа атомов в марганце и вольфраме. Если атомы с различной электронной структурой сосуществуют в пропорции, которая изменяется в зависимости от температуры, то температурный коэффициент линейного расширения в некоторых случаях может стать отрицательным.

Добавка легирующих элементов изменяет концентрацию и энергию электронов в расчете на один атом плутония, что может повлиять на знак коэффициента термического расширения последнего. Действительно, в сплавах Pu–3 мас.% Al δ-фаза при всех температурах имеет положительный температурный коэффициент. При меньших добавках алюминия положительный знак коэффициента сохраняется только в нижней области существования α-фазы.

Теплопроводность плутония является весьма низкой для металлов, и она почти линейно увеличивается с температурой (рис. 24.101).

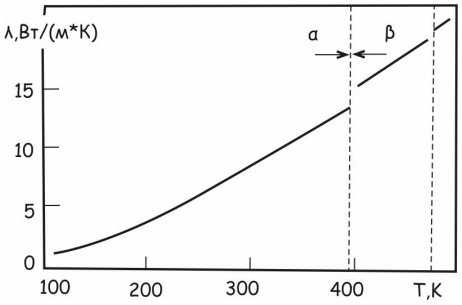


Рис. 24.101. Температурная зависимость теплопроводности плутония

Механические свойства. В α-фазе плутоний является высокопрочным, малопластичным и хрупким материалом. Его низкая пластичность в значительной степени обусловлена тем, что объемные изменения, происходящие при охлаждении, приводят к появлению в металле внутренних напряжений и микротрещин, которые так же снижают плотность.

В отличие от α-фазы высокотемпературные фазы более пластичны, особенно β-фаза. Однако их механическая прочность весьма мала (табл. 24.17).

Таблица 24.17

Влияние температуры на механические свойства плутония

Температура, °С	Фаза	Предел прочности, МПа	Предел текучести $\sigma_{0,01}$, МПа	Модуль упругости E, МПа	Относительное удлинение, %	Поперечное сужение, %
–30	α	400	352	103000	0,018	-
30	α	356	225	100000	0,068	-
70	α	307	106	88000	0,43	-
100	α	244	95,1	68000	1,0	-
110	α	231	86,0	70000	-	-
130	β	84,6	72,1	21000	294,0	100,0
160	β	39,3	27,6	-	570,0	100,0
180	β	25,0	18,3	-	503,2	100,0
190	β	22,9	15,5	11200	325,9	97,8
200	β	20,6	15,3		121,0	82,1
230	γ	30,9	27,0	12600	50,0	75,0
265	γ	24,2	20,3		57,2	77,0
300	γ	14,1	11,5	700	50,1	82,8
325	δ	6,3	5,5	266	67,3	98,0

Превращение α⇆β. При нагреве плутония от комнатной температуры до температуры выше 150 °С α-фаза очень быстро превращается в одну из высокотемпературных фаз. Однако ниже 120 °С превращение α-фазы в β-фазу происходит весьма медленно и не начинается даже после 48 часовой выдержки при 116 °С. На кинетику α→β превращения вплоть до 130 °С влияют величина зерна α-фазы и примеси, а также форма и объем образца.

Кривые изотермического β→α превращения имеют С-образную форму. Максимальная скорость превращения лежит в интервале от –20 до –40 °С. После кажущегося завершения β→α превращения остается заметное количество β-фазы, которое уменьшается при понижении температуры образца до комнатной.

Скорость β→α превращения уменьшается при предшествующей пластической деформации в β-области, увеличении размеров образцов. При понижении температуры изотермического β→α превращения снижается влияние как пластической деформации, так и продолжительности выдержки в β-области.

Инкубационный период изотермического β→α превращения уменьшается, если вначале металл испытывал превращение в γ-области или при более высоких температурах. В то же время гидростатическое сжатие (например, при 180°С) сдвигает изотермические кривые β→α превращения вправо.

Превращение β→α может происходить как диффузионным, так и сдвиговым путем. О сдвиговом, т.е. мартенситном характере β→α – превращения, можно судить по тому, что пластическая деформация стабильной β-фазы увеличивает инкубационный период и уменьшает скорость β→α-превращения, что характерно для превращения мартенситного типа, когда пластическая деформация стабильной мартенситной фазы тормозит изотермическое превращение и понижает его температуру.

Превращения β→γ. Изотермические кривые β→γ-превращения подобны кривым для α→β-превращения. При 250 °С превращение начинается через 1–2 с и заканчивается через 20 с. При 195 °С оно

протекает очень медленно: начинается через 15 мин и заканчивается через 24 ч.

Превращение γ→β→α. Диаграмма изотермических γ→β→α превращений показана на рис. 24.102. Верхние С-образные кривые соответствуют началу и концу γ→β-превращения, а нижние кривые – началу и концу γ→α-превращения. Скорость последнего в несколько раз выше, чем при закалке из β-области. Различие в скорости становится значительно больше вблизи «носа» кривой диаграммы изотермического β→α-превращения, так как из рис. 24.102 видно, что скорость образования α-фазы не проходит через максимум. Скорость превращения в α-фазу увеличивается уже при 85–112 °С, где γ-фаза вначале переходит в β-, а затем в α-фазу.

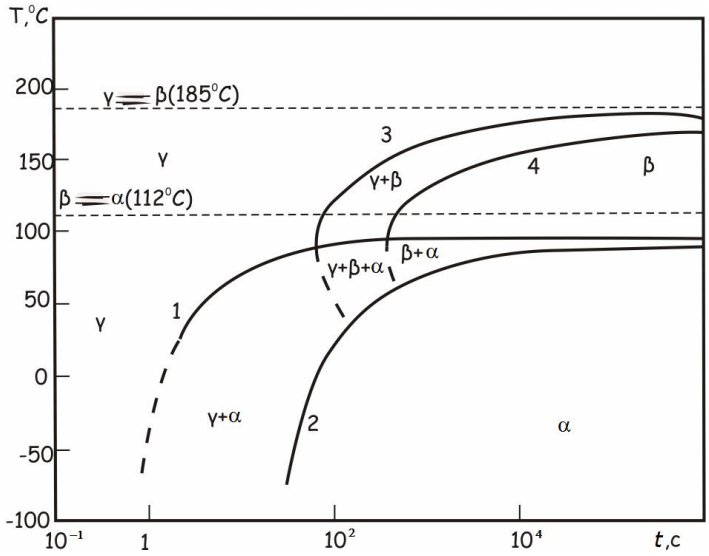


Рис. 24.102. Диаграмма изотермического γ→β→α-превращения плутония

Диаграмма изотермических γ⇆β⇆α-превращений (рис. 24.103) показывает, что хотя температуры равновесных α⇆β- и β⇆γ-превращений близки к 112 и 185 °С, практически температуры превращений β→α, α→β, γ→β и β→γ составляют соответственно 80–85, 125–130, 160–170, и 200–205 °С.

Превращение δ→γ. При быстром охлаждении процесс образования γ-фазы почти подавляется. При охлаждении скачок на термограмме, отвечающий δ→γ-превращению, появляется при 260±5 °С, а при нагревании это происходит при 315 °С.

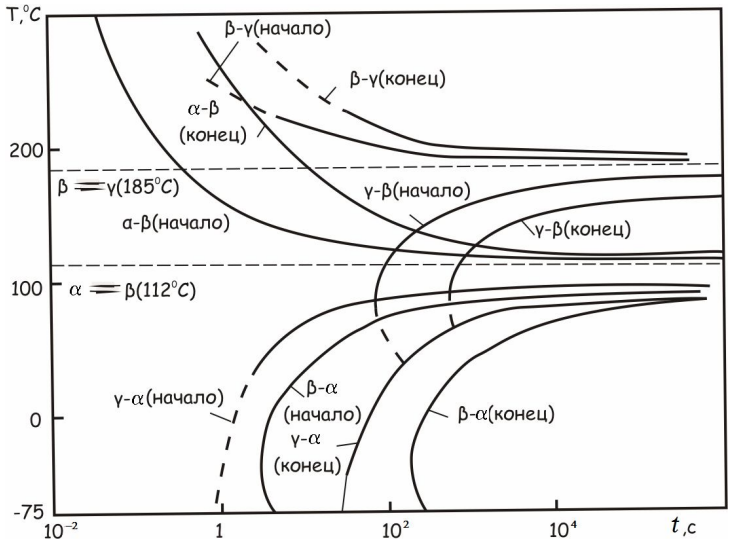


Рис. 24.103. Диаграмма изотермического γ⇆β⇆α-превращения плутония

Остаточные фазы и микротрещины в плутонии. Все низкотемпературные аллотропические превращения в плутонии протекают вяло, обнаруживают значительный температурный гистерезис и крайне чувствительны к скоростям нагрева и охлаждения. Это обстоятельство приводит к появлению в плутонии остаточных высокотемпературных фаз. Так, плутоний с плотностью более 19,6 г/см^3 и суммарным содержанием примесей <0,03 % в зависимости от предшествующей обработки может содержать при комнатной температуре до 4 % остаточных фаз. При большей концентрации примесей в плутонии, имеющем плотность 19,2 г/см^3, может сохраняться 10–15 % и более остаточных фаз (β или δ) в зависимости от предыстории металла и типа присутствующих примесей.

Количество остаточных фаз в плутонии можно уменьшить повышением температуры изотермического β→α-превращения, снижением концентрации стабилизирующих примесей, уменьшением остаточных напряжений, термическим циклированием в α-фазе и применением внешнего давления.

Фазовые превращения в плутонии, протекающие с большими объемными изменениями, которые могут иметь разные знаки, вызывают появление в нем микротрещин. Последние являются одним из характерных элементов микроструктуры, и их объем может составлять от 0,1 до 2 % от объема металла.

В отливках микротрещины образуются главным образом по границам зерен. Повышение температуры α→β-превращения и увеличение содержания примесей обычно усиливает образование микротрещин. Количество и размеры микротрещин значительно возрастают при циклических нагревах и охлаждениях металла через температуру α⇆β-превращения. Образование микротрещин происходит при степени α→β-превращения, превышающей 50–60 %. Гидростатическое сжатие металла до 600 МПа при 90 °С лишь слабо уменьшает объем микротрещин.

Циклическая термическая обработка плутония

При циклических нагревах и охлаждениях через температуры фазовых превращений в плутонии образуются поры, микро – и макротрещины, изменяются структура, форма и размеры образцов, а также возможно их полное разрушение. Повреждение при циклировании зависит от количества циклов и их температурной амплитуды, качества металла, размера образцов и скорости протекания фазовых превращений.

При медленном охлаждении образцов с температуры существования β-фазы (~2 град/мин) за один цикл могут образоваться поры, занимающие до 3 % объема. Термическое циклирование между β- и α-областями плутония с большими скоростями нагрева и охлаждения вызывает образование трещин и разрушение образцов, которое иногда происходит после 2–4 циклов. Плотность некоторых образцов после ЦТО между β- и α-областями снижается с 19,7 до 5 г/см^3.

Наибольшее снижение плотности образцов, связанное с образованием микротрещин в плутонии высокой чистоты, имеет место при β→α-превращении вблизи верхней границы α-фазы (рис. 24.104), когда количество остаточных фаз после циклирования мало. С другой стороны, образование остаточных фаз весьма значительно при температурах ниже комнатной, особенно в первом цикле.

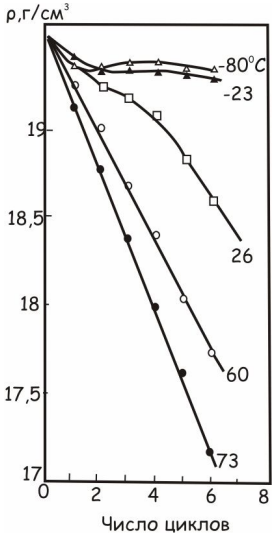


Рис. 24.104. Влияние циклов β⇆α на плотность плутония (цифры у кривых указывают температуру, до которой охлаждается образец в α-фазе при циклировании)

ЦТО плутония, не содержащего микротрещин, между β-областью и отрицательными температурами не приводит к образованию микротрещин. Если же металл содержит трещины, то такое же циклирование ведет к их увеличению. В цилиндрических образцах поры и микротрещины распределены приблизительно равномерно, но плотность их выше вблизи центра образца.

Увеличение размеров образцов сопровождается ростом количества пор и микротрещин. Это явление связано с большим градиентом температуры в образцах, что ведет к образованию на их поверхности более плотной и менее пластичной α-фазы, тогда как во внутренних областях находится менее плотная β-фаза, сжатие которой при дальнейшем β→α-превращении вызывает разрушение образцов.

При ЦТО через γ⇆α-превращение абсолютные изменения плотности меньше, чем при ЦТО через β⇆α-превращение, но они увеличиваются при понижении температуры γ→α-превращения (рис. 24.105). Физические повреждения при температурах, когда γ-фаза вначале превращается в β-, а затем в α-фазу, вероятно, не очень велики. Максимальное трещинообразование происходит в результате γ→α-превращения и последующей закалки до отрицательных

температур. Физическое повреждение не наблюдается при циклах γ⇆β или δ⇆γ.

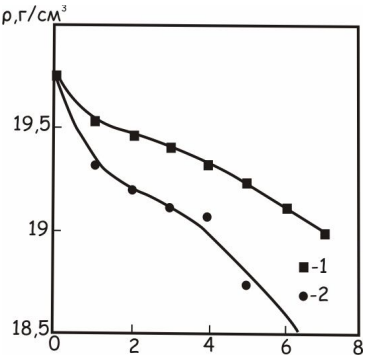


Рис. 24.105. Влияние циклов γ⇆α на плотность плутония:
1 – циклы между 260 и 73 °С;
2 – циклы между 260 и –75 °С

Циклирование δ⇆α или γ⇆α при температурах закалочной среды – 75 °С приводит к разрушению образца после нескольких циклов, что связано с большими различиями в атомных объемах фаз.

Никель и железо, имеющие незначительную растворимость в плутонии, в количестве 0,1 % снижают образование микротрещин на 2,5 % по сравнению с нелегированным плутонием при суммарном содержании в нем примесей ~0,025 %. Малые добавки алюминия (до 0,1 масс.%), которые хорошо растворяются в δ-фазе плутония, уменьшают или даже предотвращают образование микротрещин. В то же время некоторые элементы, такие как углерод, могут усиливать образование микротрещин.

Термическая обработка плутония

Физические и механические свойства плутония зависят от величины зерна, количества микротрещин и остаточных фаз, которые можно варьировать, изменяя условия деформирования, нагревания и охлаждения металла.

Возврат в деформированном α-плутонии имеет место при температурах ниже 25 °С. Рекристаллизация сильно деформированного металла также проходит при необычайно низких температурах.

Мелкозернистый металл со средней величиной зерна ~1 мкм получается закалкой из ε- или δ-области до отрицательных температур. Более крупное зерно размером 100–200 мкм образуется в результате медленного охлаждения из этих областей через γ- и β-области и превращения в α-фазу при 70–80 °С. Однако при такой термообработке металл содержит большее количество микротре-

щин. Относительно однородная величина зерна получается при нагревании металла до ε-области, тогда как после нагревания до β-области структура состоит из весьма неравномерных по размеру и форме зерен. Плутоний с размером зерна менее 5 мкм чрезвычайно хрупок и обладает весьма низкой вязкостью разрушения. Твердость α-фазы слабо зависит от окончательной микроструктуры.

При закалке δ-фазы процесс образования γ-фазы почти подавляется. При охлаждении скачок на термограмме, отвечающий δ→γ-превращению, появляется при 260±5 °С, а при нагревании это происходит при 350 °С.

Коррозия плутония

По своим коррозионным свойствам плутоний во многом подобен урану, однако он химически более активен, имеет более высокую реакционную способность и меньшую устойчивость против коррозии. В результате окисления плутония обычно образуется PuO_2, хотя могут присутствовать в значительном количестве низшие оксиды – PuO и Pu_2O_3. Среди продуктов коррозии обнаруживаются также гидрид и гидроокись плутония.

В виде порошка и тонкой стружки плутоний пирофорен и легко загорается на воздухе, образуя оксидные аэрозоли. Поверхность компактного плутония при выдержке покрывается легко отстающей оксидной пленкой, которая также способна образовывать аэрозоли. Появляющаяся в очень влажной атмосфере при 50 °С пленка PuO_2 имеет желтый цвет.

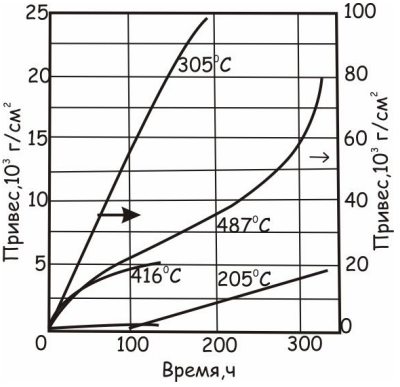


Рис. 24.106. Коррозия чистого плутония на воздухе при различных температурах

Коррозия плутония на воздухе при повышенных температурах зависит от его фазового состояния (рис. 24.106).

При температуре 205 °С, когда устойчива β-фаза плутония, скорость окисления имеет линейный характер, что свидетельствует об образовании пористой оксидной пленки. С наиболее высокой скоростью окисляется γ-плутоний (при 305°С), в то время как скорость окисления δ-плутония (при 416 °С) значительно меньше, и она подчиняется параболическому закону (оксидная пленка является защитной). Скорость окисления ε-фазы вначале следует параболическому закону, но впоследствии быстро возрастает в результате увеличения температуры за счет теплоты реакции (при 487 °С), что приводит к самопроизвольному воспламенению плутония.

Для предохранения плутония от окисления применяют защитные покрытия, такие, как пленки серебра, нанесенные гальваническим путем. Легирование плутония элементами, стабилизирующими δ-фазу (Al, Ga, Ce, Zr, Ti и др.), приводит к существенному повышению коррозионной стойкости аналогично γ-сплавам урана.

В воде плутоний корродирует с образованием оксида PuO_2, гидрооксида и гидрида. Скорость взаимодействия с водой при комнатной температуре низкая, но в кипящей воде она существенно увеличивается. Присутствие кислорода в воде снижает скорость коррозии плутония.

В растворах серной кислоты плутоний растворяется плохо, а в растворах азотной кислоты – незначительно, хотя его диоксид и гидрооксиды в этих концентрированных кислотах растворяются хорошо.

При комнатной температуре и особенно при 200 °С плутоний быстро реагирует с водородом, образуя гидрид PuH_{2+x}. С углекислым газом он активно взаимодействует уже при сравнительно низких температурах, восстанавливая его до CO, а при избытке плутония – до углерода. С азотом плутоний реагирует слабо даже при температурах 800–1000 °С, образуя PuN. Совместимость плутония с щелочными металлами изучена слабо.

Сплавы плутония

Металлический плутоний обладает низкой радиационной стойкостью и склонен, как и уран, к резкому изменению формы и объема в результате облучения и термических качек. Так, его облучение

при 350–400 °С (область δ-фазы) с циклическим охлаждением до температур γ- и β-фаз (44 цикла) привело к полному разрушению металла и показало невозможность его использования в качестве ядерного топлива.

Введение легирующих элементов позволяет существенно улучшить радиационную стойкость плутония, а также улучшить его физические, механические, физико-химические и технологические свойства. При легировании плутоний ведет себя подобно урану, однако для него характерна более сильная тенденция к образованию соединений.

В легировании плутония можно выделить следующие направления.

1. Легирование плутония элементами III и IV групп периодической системы Д.И. Менделеева (Al, Ga, Tl, Ce, Zr, Ti, Hf Th, Zn и др.) для фиксации при комнатной температуре пластичной δ-фазы с ГЦК структурой. Сплавы на основе высокотемпературной ε-фазы с ОЦК решеткой также могут представлять определенный интерес, однако ε-фаза фиксируется только в сплавах с ураном.

2. Легирование железом, кобальтом и никелем для снижения температуры плавления плутония и получения легкоплавких эвтектик, пригодных для использования в качестве жидкометаллического топлива.

3. Разработка уран-плутониевых сплавов с добавками других легирующих элементов для быстрых реакторов, которые позволяют получить высокий коэффициент воспроизводства ядерного топлива.

4. Создание сплавов плутоний–фиссиум (Pu–Fs) и уран–плутоний–фиссиум (U–Pu–Fs), т.е. легирование плутония и сплавов уран-плутоний осколками деления. Такие сплавы получают при пирометаллургической переработке облученного ядерного топлива. Они представляют значительный интерес для быстрых реакторов вследствие простоты процесса регенерации отработавшего топлива.

5. Создание сильноразбавленных сплавов плутония в виде композитов, структура которых представляет собой матрицу из конструкционного материала, в которую диспергированы плутонийсодержащие частицы топлива (дисперсное ядерное топливо).

Диаграммы состояния с важнейшими легирующими элементами. Практический интерес представляют системы сплавов с широкими областями твердых растворов на основе кубических модификаций плутония, или с низкими температурами плавления. Малые добавки большого числа растворимых легирующих элементов вызывают выклинивание области η-фазы плутония, вследствие чего она отсутствует на ряде диаграмм состояния.

Сплавы Pu-Al. Диаграмма состояния системы Pu-Al (рис. 24.107) во многом похожа на диаграмму состояния уран-алюминий. Введение алюминия в плутоний повышает температуру плавления последнего. Алюминий имеет невысокую растворимость в α-, β- и γ-плутонии, но в значительных количествах растворяется в кубических δ- и ε-фазах.

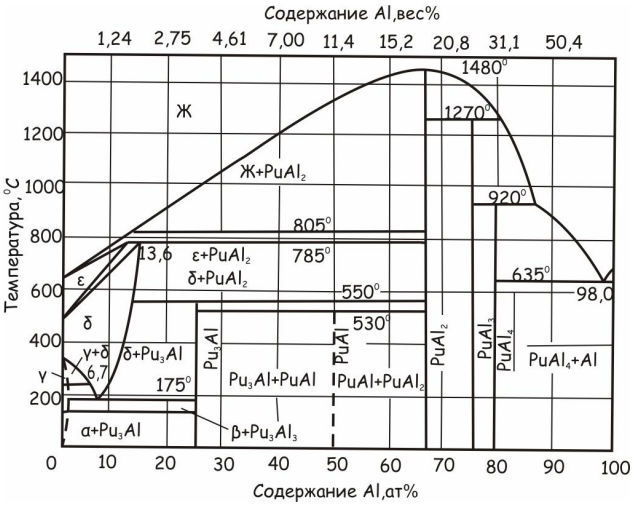


Рис. 24.107. Диаграмма состояния системы Pu–Al

В системе Pu-Al имеется пять интерметаллических соединений Pu_3Al, PuAl, $PuAl_2$, $PuAl_3$, $PuAl_4$. Первые два из них образуются по перетектоидным реакциям, $PuAl_2$ плавится с открытым максимумом, а два последних – по перетектическим реакциям.

В алюминии плутоний практически нерастворим во всем интервале температур. Сплавы на основе алюминия состоят из включе-

ний интерметаллида $PuAl_4$ в алюминиевой матрице, что позволяет их использовать в дисперсных твэлах.

Сплавы Pu–Ce. В системе Pu–Ce интерметаллические соединения отсутствуют (рис. 24.108). Церий практически не растворяется в α-, β-, γ-фазах плутония, однако растворимость его в ε- и δ-фазах значительна. Область твердого, раствора церия в δ-плутонии простирается до комнатной температуры. Плутоний имеет высокую растворимость в церии, которая быстро уменьшается при снижении температуры.

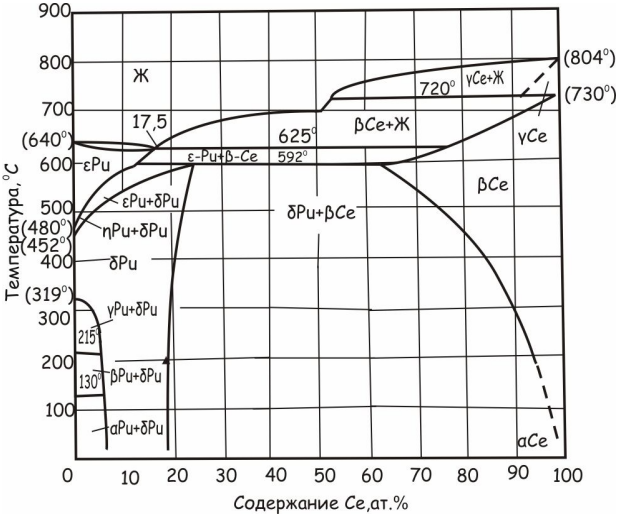


Рис. 24.108. Диаграмма состояния системы Pu–Ce

Сплавы Pu–Ga. Наиболее достоверный плутониевый участок диаграммы состояния системы Pu-Ga, являющийся важным в практическом отношении, изображен на рис. 24.109, *б*. Растворимость галлия в низкотемпературных модификациях α-, β- и γ-плутония незначительна, тогда как в δ-фазе она составляет более 10 ат.%, а в ε-фазе – около 15 ат.%. При температуре около 100 °С происходит эвтектоидный распад δ-фазы на α-фазу и соединение Pu_3Ga. Однако он протекает очень медленно и по проведенным оценкам для его завершения требуется более 10 000 лет.

В системе Pu-Ga содержится одиннадцать интерметаллических соединений, из которых только одно ($PuGa_2$) плавится с открытым максимумом. Растворимость плутония в галии отсутствует.

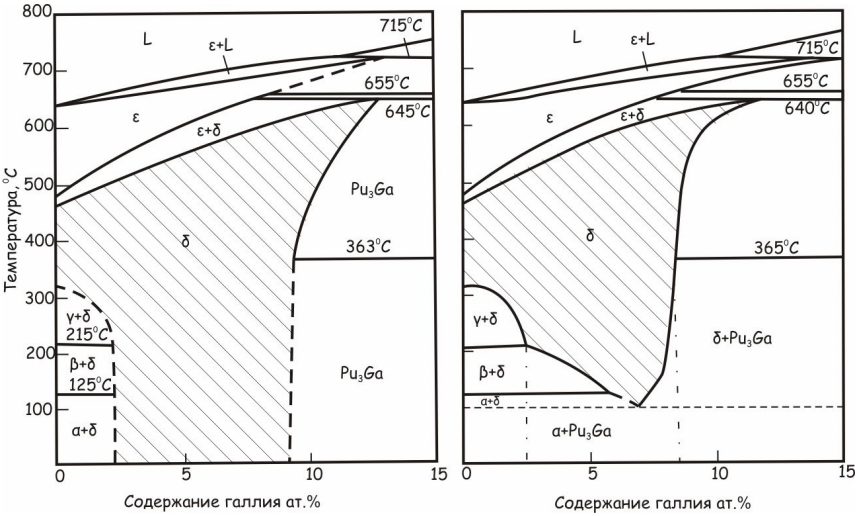


Рис. 24.109. Плутониевый угол диаграммы состояния системы Pu–Ga: *а* – ранний вариант; *б* – более поздний уточненный вариант

Сплавы Pu–Zr. Диаграмма состояния Pu–Zr характеризуется наличием двух промежуточных фаз, имеющих область гомогенности, широкой областью твердых растворов на основе δ-плутония и непрерывной областью твердых растворов между ε-плутонием и β-цирконием (рис. 24.110). Растворимость плутония в α-цирконии составляет около 13 ат.%.

Сплавы Pu–Fe. Растворимость железа в низкотемпературных модификациях α-, β- и γ-плутония практически отсутствует (рис. 24.111). В δ- и ε-фазах плутония растворимость железа составляет несколько процентов, причем в ε-фазе она выше. В системе существуют два интерметаллических соединения, одно из которых ($PuFe_2$) плавится с открытым максимумом, а второе (Pu_6Fe) образуется по перитектической реакции.

Важной особенностью диаграммы состояния Pu-Fe является наличие в области, богатой плутонием, легкоплавкой эвтектики при температуре 410 °С.

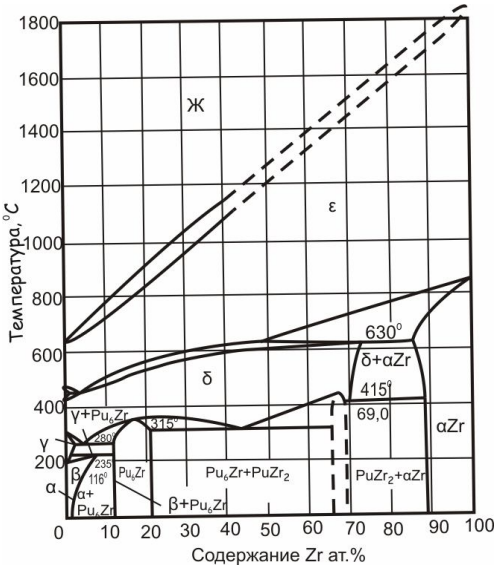


Рис. 24.110. Диаграмма состояния системы плутоний–цирконий

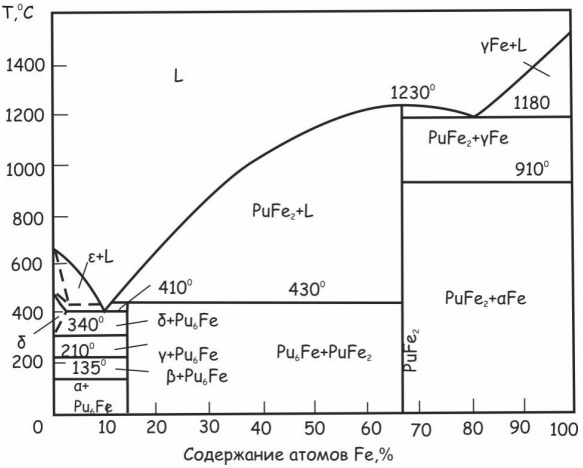


Рис. 24.111. Диаграмма состояния системы плутоний–железо

Сплавы Pu–U. Из диаграммы состояния (рис. 24.112) видно, что ε-плутоний и γ-уран образуют непрерывные ряды твердых растворов. Значительна растворимость урана в α- и особенно в β-фазе плутония. В то время как в γ- и δ-фазах она невелика.

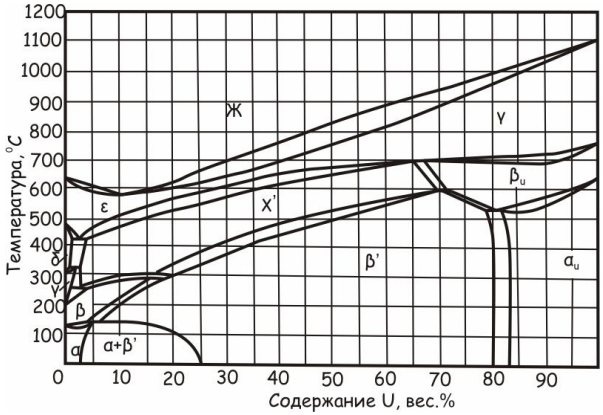


Рис. 24.112. Диаграмма состояния системы плутоний–уран

Особенностью диаграммы состояния является наличие промежуточных фаз β и χ с широкими областями гомогенности.

Сплавы Pu–Mo. Диаграмма состояния характеризуется наличием эвтектики при 590 °С, состав которой близок к плутонию, и отсутствием промежуточных фаз. Растворимость Mo в плутонии не обнаружена.

Сплавы Pu–Co. В системе сплавов Pu–Co обнаружено шесть промежуточных фаз и две эвтектики при 12 ат.% Co и 480 °С и при 82 ат.% Co и 1193 °С.

Максимальная растворимость кобальта в плутонии составляет приблизительно 2 ат.% при 419 °С. Растворимость кобальта в α-, β- и γ-фазе плутония, по-видимому, очень мала.

Сплавы U–Pu–Zr. Изотермические сечения этой системы при 700, 595 и 500 °С представлены на рис. 24.113. При высокой температуре преобладает γ-фаза с ОЦК решеткой, характеризующаяся значительной областью гомогенности, а при более низкой темпера-

туре наблюдается сосуществование интерметаллических фаз со сложными кристаллическими структурами.

Сплавы U–Pu–Mo. Диаграмма состояния характеризуется рядом четырех- и трехфазных моновариантных реакций в интервале температур 630–525 °С, что затрудняет построение изотермических сечений и получение достоверных данных. В сплавах с 5 ат.% Mo увеличение концентрации плутония вызывает быстрое снижение температур ликвидуса и солидуса. Закалка позволяет фиксировать при комнатной температуре в тройных сплавах γ-фазу, однако последняя является неустойчивой и распадается при выдержке в интервале температур 350–525 °С.

Сплавы на основе δ-фазы. Структуру δ-фазы имеют быстроохлажденные сплавы плутония, содержащие от 2 до 13,5 ат.% Al. В таких сплавах δ-фаза плутония является стабильной до температуры выше 600 °С. В быстроохлажденных сплавах плутония с содержанием менее 5 ат.% Al вследствие ликвации алюминия наблюдается присутствие нежелательной α-фазы. Однако отжигом в области температур δ-фазы можно полностью восстановить гомогенность этих сплавов.

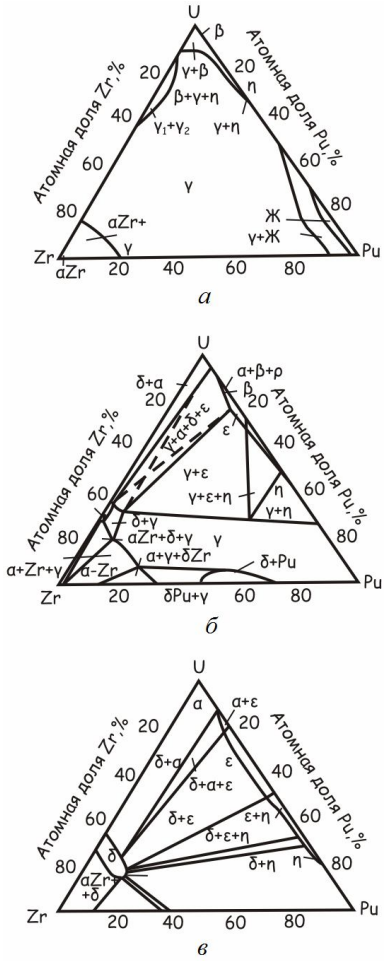


Рис. 24.113. Изотермическое сечение диаграммы состояния U–Pu–Zr при 700 (*а*), 595 (*б*) и 500 (*в*) °С

Растворимость элементов III группы – индия и таллия – в δ-фазе плутония уменьшается с увеличением порядкового номера элемен-

та. Легирование плутония церием и галием, а также переходными металлами IV группы (Ti, Zr, Hf и др.) также позволяет фиксировать δ-фазу. Так, в сплавах циркония с плутонием (3,9–22,9 ат.%) δ-фаза фиксируется при комнатной температуре в результате быстрого охлаждения с температур существования β-фазы. Эти сплавы обладают высокой пластичностью и повышенной коррозионной устойчивостью во влажном воздухе.

В сплаве плутония с 12,1 ат.% Zr δ-фаза претерпевает медленный распад на Pu_6Zr и $PuZr_2$. Сплавы плутония с цирконием имеют хорошую размерную стабильность при облучении в реакторе. Например, облучение сплава Pu–36,4 мас.% Zr при 500 °С, т.е. в области существования δ-фазы, до выгорания 0,83 % тяжелых атомов практически не привело к изменению формы образца. Исключительно большим сопротивлением распуханию обладает сплав Zr–40 мас.% Pu. Однако, несмотря на определенные успехи в создании радиационно стойких δ-сплавов, применения в атомной энергетике они не нашли.

Жидкометаллические сплавы. Добавки железа, кобальта, церия и никеля сильно снижают температуру плавления плутония, образуя с ним легкоплавкие эвтектики. Последние могут быть использованы в качестве жидкометаллического ядерного топлива, для которого отсутствует проблема радиационной стабильности. Такое топливо позволяет удалять из него газообразные и легколетучие продукты деления в процессе работы реактора.

В реакторе LAMPRE–I (США) при температуре 500 °С использовали в качестве топлива жидкометаллический сплав Pu–2,5 % Fe, температура плавления которого составляет 409 °С. Материалом кожуха для жидкого сплава служил тантал.

В качестве жидкого ядерного топлива могут оказаться перспективными также сплавы Pu–12 ат.% Co и Pu–12 ат.% Ni, плавящиеся соответственно при температурах 405 и 465 °С. Значительный интерес представляют тройные сплавы с церием. Так, сплавы Pu-Ce-Ni при концентрации плутония от 0 до 80 ат.% плавятся при температурах не выше 475 °С. В то же время температура плавления сплавов Pu–Ce–Co при концентрации в них плутония 0–88 ат.% не

превосходит 450 °С. При достаточном содержании церия в последнем сплаве существует широкий диапазон концентрации плутония, при котором температура плавления сплава не поднимается выше 430 °С. В качестве оболочек контейнеров для жидких сплавов Pu–Ce–Ni и Pu–Ce–Co могу быть использованы тугоплавкие металлы Ta, Nb и Mo, а также некоторые виды керамики.

Сплавы с ураном. Уран-плутониевые сплавы с 7,5 и 10 ат.% плутония, облученные при 500–700 и 315–400 °С соответственно, имеют недостаточную радиационную стойкость: как и в случае чистого урана, причиной их размерной нестабильности следует считать радиационный рост (выше 400 °С). Необходимо отметить, что образцы, выдавленные в α-фазе, показывают под облучением удлинение, обратное по направлению тому, которое испытывает текстурированный уран. Величина удлинения зависит от содержания плутония. Термообработка этих сплавов позволяет предотвратить радиационный рост, но получающиеся при этом крупные зерна приводят к значительному огрублению поверхности образцов после их облучения.

Литые уран-плутониевые сплавы, содержащие от 3 до 13 мас.% Pu, ведут себя под облучением хуже нелегированного урана. Однако измельчение зерна (например, выдавливанием в α-фазе с последующей термообработкой) улучшает их радиационную стабильность.

Низкая радиационная стойкость бинарных сплавов урана с плутонием может быть повышена путем введения в них других легирующих элементов. Весьма эффективна добавка к этим сплавам молибдена, если содержание в них плутония не превышает 10–15 мас.%. Так, сплав U–6,5 ат.% Pu–28 ат.% Mo, облученный при 700 °С, оказался значительно более стойким, чем двойной сплав урана с плутонием, и не показал видимых изменений своей формы. В тройных сплавах в области, ограниченной 20 мас.% Mo и 15 мас.% Pu, можно получить однофазную изотропную структуру на основе γ-урана, стабильную до 550 °С.

Для экспериментального реактора на быстрых нейтронах “Рапсодия” (Франция) испытывали сплав U–20 % Pu–10 % Mo, который

при температуре выше 525 °С представляет собой твердый раствор на основе γ-урана. Однако при 500°С, т.е. при предполагаемой рабочей температуре реактора, в сплаве одновременно могут присутствовать α-уран и δ-фаза сплава уран–плутоний, что отрицательно сказывается на его радиационной стойкости.

В качестве возможного топлива для реактора JER предложен сплав, имеющий следующий состав в массовых процентах: U–19 % Pu–10 % Zr. Следует отметить, что этот сплав при любой температуре не содержит фазы на основе α-урана, вместо которой доминирует низкотемпературная ε-фаза (U-Pu) и δ-фаза (U-Zr).

На рис. 24.114 показано приблизительное расположение фазовых составляющих при номинальной температуре и выгорании до 1 %. Аналогичная картина возникает и после более высокого выгорания. В микроструктуре топливного сердечника из сплава U–19 % Pu–10 % Zr, облученного до выгорания ~3 %, обнаруживается отчетливое светлое кольцо, представляющее собой область с уменьшенной радиационной пористостью, содержащую множество чрезвычайно мелких пузырьков. Эта область также обеднена (до ~2 %) Zr и обогащена U. Другие зоны, наоборот, обогащены цирконием при пониженном содержании урана. Развитие пористости и начало изменений свойств, по-видимому, как-то взаимосвязаны, но механизм миграции полностью не идентифицирован. Было предположено, что радиальное распределение фаз и разная растворимость циркония в этих фазах могут вызывать широкие изменения химической активности с увеличением коэффициентов диффузии.

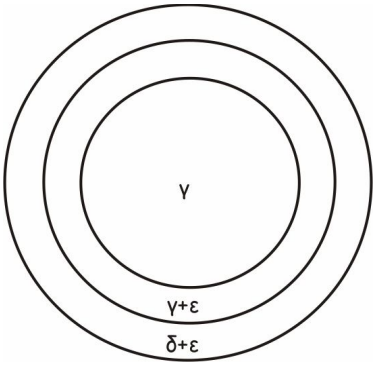


Рис. 24.114. Схематическое положение фазовых границ в топливном сердечнике из сплава U–Pu–Zr после облучения до выгорания ~1 %

Лабораторные испытания и предварительные эксперименты показывают, что введение циркония повышает температуру плавления топлива и приводит к образованию барьерного слоя из α-

циркония на его поверхности. В итоге замедляется проникновение актиноидов и лантаноидов в оболочку из аустенитной стали, а железа и никеля – в топливо. Эти защитные функции циркония сохраняются при температуре до ~725 °С, что превышает максимальную рабочую температуру твэла. Сплав U–Pu–Zr широко испытывался в реакторе EBR–II в целях усовершенствования конструкции твэла. Хорошую стабильность показали сплавы U–Pu–Zr, содержащие 15 % Pu и от 10 до 15 % Zr. Они успешно выдержали облучение в цилиндрических твэлах при максимальной температуре оболочки 666 °С и выгорании 12,5 ат.%. Испытания также показали, что сплавы имеют хорошую совместимость с аустенитной сталью до 668 °С в течение длительного времени; при более высоких температурах взаимодействие между ними наступает после сравнительно короткой выдержки.

Определенный интерес представляют также некоторые сплавы системы U–Pu–Th, которые имеют высокую температуру солидуса и хорошую коррозионную стойкость.

Сплавы уран–плутоний–фиссиум. Легирование уран-плутониевых сплавов элементами – продуктами деления – оказывает такое же положительное влияние на их радиационную стабильность, как и легирование молибденом. Состав продуктов деления, остающихся в топливе после его пирометаллургической переработки (так называемый «фиссиум»), отличается от состава фиссиума в сплавах U–Fs, так как кривая выхода продуктов деления плутония отличается от аналогичной кривой для урана.

Сплав U–20 % Pu–10 % Fs по массе, предназначавшийся для второй активной зоны реактора EBR–II, интенсивно распухал при облучении в интервале температур 25–370 °С, что намного ниже предполагаемой рабочей температуры 650 °С. Введенный в сплав фиссиум имел состав в мас.%: 4,6 Zr, 25,9 Mo, 39,8 Ra, 6,5 Ru, 23,2 Pd. Взаимодействие такого топлива с оболочкой из аустенитной стали начинается при довольно низкой температуре, причем при ее повышении скорость взаимодействия резко возрастает.

Небольшие изменения содержания циркония или фиссиума существенно не влияют на распухание. Однако снижение содержания плутония до 10 % резко улучшает поведение сплава при распуха-

нии. Было также показано, что прочная оболочка из сплава Nb–1 % Zr и аустенитной стали марки 304 ограничивают распухание топлива при температурах 150–700 °С и выгорании 0,8 ат.%.

Размер образцов сплава U–10 % Pu–10 % Fs мало изменялся после 100 циклов в интервале температуры от 450 до 700 °С. В то же время подобное циклирование сплава U–10 % Pu привело к удлинению образцов на 30 %, увеличению их диаметра вследствие распухания на 7 % и уменьшению плотности на 35 %. Наряду с фиссиумом был также предложен легирующий комплекс, имеющий более высокую, чем в фиссиуме, концентрацию циркония (так называемый «*физзиум*»).

Сильно разбавленные сплавы плутония. Среди этих сплавов практический интерес представляют сплавы системы Al–Pu, которые обладают малым паразитным поглощением тепловых нейтронов, хорошей радиационной стойкостью, высокой теплопроводностью и технологичностью. В этих сплавах плутоний находится в виде соединения $PuAl_4$, диспергированного в алюминиевой матрице. Сплавы, содержащие 0,5–20 мас.% Pu, показали достаточно хорошую стойкость при облучении до выгорания 60 %. Твэлы, содержащие эти сплавы, испытывали в реакторах PRTR, MTR и NRX. Дисперсные сплавы Al-$PuAl_4$ использовали также в так называемых запальных сборках твэлов, создающих избыточную реактивность в тепловых реакторах.

Самооблучение плутония и его сплавов

Плутоний, получаемый при регенерации отработанного ядерного топлива, имеет сложный изотопный состав, основным компонентом которого является ^{239}Pu. Последний испытывает α-распад, в результате которого образуются α-частица с энергией ~5 МэВ и ^{235}U в виде атома отдачи с энергией ~87 кэВ. Кинетическая энергия этих продуктов распада передается атомам решетки главным образом за счет упругих соударений и это поглощение энергии является причиной самонагрева плутония. В процессе торможения α-частица захватывает электроны и превращается в атом гелия; при этом она проходит в кристаллической решетке плутония расстояние в несколько

микрометров. Ядро отдачи ^{235}U проходит значительно меньший путь, составляющий около 50 нм, и тормозится в кристаллической решетке в междоузельной или замещающей позициях.

Взаимодействие продуктов α-распада ^{239}Pu с кристаллической решеткой последнего создает радиационные повреждения, скорость образования которых составляет ~0,1 сна/год. В то время как большинство смещенных атомов быстро возвращается в узлы решетки, оставшиеся вакансии и смещенные атомы вызывают эволюцию структуры. В металле образуются изолированные дефекты, происходит зарождение и рост протяженных дефектов, таких как пустоты и газовые пузырьки, изменяется дислокационная структура, ускоряются фазовые превращения и изменяется их характер.

Наряду с радиационными дефектами в результате протекания α- и β-распада в плутонии накапливаются нерастворимый гелий и продукты трансмутации, которые стабилизируют (Am) и, возможно, дестабилизируют (U и Np) кубическую δ-фазу. Скорость накопления этих продуктов распада составляет в год приблизительно $41 \cdot 10^{-4}$ ат.% He, $75 \cdot 10^{-4}$ ат.% Am, $35 \cdot 10^{-4}$ ат.% U и $6 \cdot 10^{-4}$ ат.% Np.

Самооблучение оказывает влияние на размерную стабильность, физические, механические и химические свойства плутония и его сплавов, изменяет их дефектную структуру; степень этого влияния зависит от температуры, при которой находится образец. Комнатная температура является для плутония относительно высокой гомологической температурой, что создает возможность протекания при ней диффузионных процессов, уменьшающих воздействие самооблучения на размерную стабильность и свойства. Поэтому влияние самооблучения на плутоний и его сплавы наиболее заметно проявляется при низких температурах.

Изохронный отжиг радиационных дефектов, изученный путем измерения электросопротивления и моделирования на сплавах Pu-Ga со структурой δ-фазы, показал следующее. При температурах, близких к абсолютному нулю, сплавы содержат в результате α-распада изолированные точечные дефекты на пути ионов гелия и плотные высокоэнергетические каскады столкновений. При изохронном отжиге при ~45 К наступает хорошо выраженная стадия возврата, обусловленная быстрой диффузией и аннигиляцией отно-

сительно больших кластеров межузельных атомов, образовавшихся непосредственно в каскадах смещений. Следующая стадия возврата связана с миграцией вакансий, происходящей приблизительно при 190 К. Восстановительный отжиг заканчивается, по существу, несколько выше 320 К, что связано с растворением крупных вакансионных кластеров.

Накопление гелия. Гелий нерастворим в плутонии и, объединяясь с вакансиями, образует вакансионно-гелиевые комплексы и пузырьки. Комплексы являются зародышами пузырьков, причем критическим зародышем может быть комплекс, состоящий из двух атомов гелия и одной или двух вакансий, например He_2V или He_2V_2. Модельные расчеты показывают, что с течением времени возрастает как количество пузырьков, так и их диаметр. В сплаве Pu-Ga со структурой δ-фазы после его выдержки в течение 21 и 35 лет установлено существование вакансионно-гелиевых комплексов – HeV.

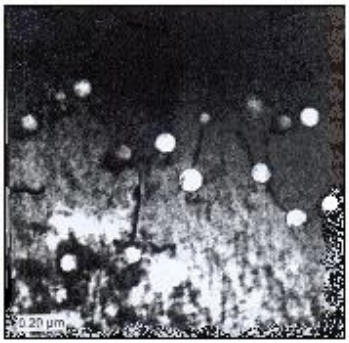


Рис. 24.115. Пузырьки гелия и ассоциированная структура в δ-сплаве плутония

Большие пузырьки гелия диаметром ~35 нм в сплаве Pu–Ga после выдержки в течение 35 лет и последующего отжига при 400 °С для укрупнения пузырьков, показаны на рис. 24.115. Рисунок показывает, что имеет место однородный разброс гелиевых пузырьков, прикрепленных к одной или более дислокациям. Плотность гелиевых пузырьков составляет $\sim 6{,}5 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$, их средний диаметр равен ~35 нм, а доля объема не превышает ~0,15 %.

Изменение размеров. Длина образца l из α-Pu при 4,2 К увеличивается со временем t с начальной скоростью:

$$\frac{1}{l} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta t} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ ч}^{-1}.$$

Она значительно возрастает (до $1 \cdot 10^{-5}$ ч$^{-1}$), если самооблучение происходит при более низких температурах 3,75 и 1,55 К (рис. 24.116). С ростом температуры начальная скорость уменьшается до $0{,}75 \cdot 10^{-6}$ ч$^{-1}$ при 78 К.

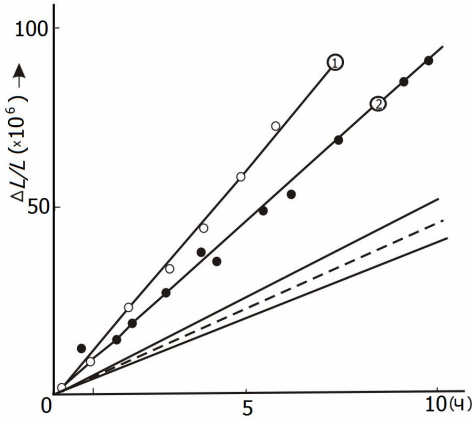


Рис. 24.116. Изменение длины образца α-плутония как функция времени при 4,2 К (кривая *1*), 3,75 К (кривая *2*) и 1,55 К (штрихованная линия)

При длительных периодах облучения увеличение длин имеет тенденцию к насыщению по уравнению:

$$\frac{\Delta l}{l} = A' \cdot \left[1 - \exp(-K' \cdot t)\right], \qquad (24.10)$$

где $A' = 2 \cdot 10^{-2}$ и $K' = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ ч $^{-1}$. Из уравнения 24.10 следует, что при весьма длительных периодах выдержки образцов увеличение их объема вследствие самооблучения может достигнуть 6 %. Увеличение объема в результате самооблучения при 4,2 К снижается на ~96 % при нагреве образца до 100 К, а оставшиеся 4 % отжигаются при 300 К.

Изменение размеров β-Pu из-за самооблучения сильно отличается от изменения размеров α-Pu. β-Фаза, полученная закалкой, испытывает при самооблучении при 4,2 К сжатие. Для β-Pu уменьшение длины образца со временем вследствие сжатия описывается выражением $\Delta l/l = -1{,}2 \cdot 10^{-6}$ ч$^{-1}$, а для Pu–Ti сплава со структурой β-фазы $-\dfrac{-\Delta l}{l} = -1{,}1 * 10^{-6}$ ч$^{-1}$.

На рис. 24.117 приведены временные зависимости изменения длины для α-Pu и двух сплавов Pu–Ti одинакового состава, но разного фазового состояния: α-(Pu–Ti) и β-(Pu–Ti). Таким образом, изменение длины $\Delta l/l$ во времени при 4,2 К отрицательно для образца, имеющего структуру β-фазы, и положительно для образца со структурой α-фазы. Для α-сплава изменение длины несколько

меньше, чем для α-Pu, что может быть обусловлено присутствием в α-сплаве некоторого количества β-фазы.

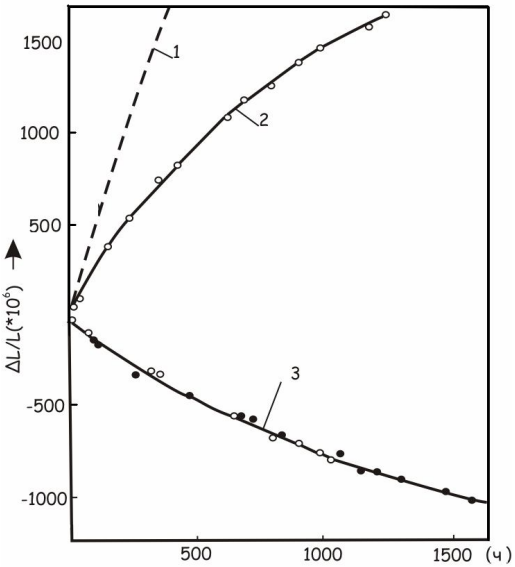


Рис. 24.117. Изменение длины образцов из α- Pu (*1*), из α-Pu-Ti (*2*) и β- Pu-Ti (*3*) как функция времени

В образце сплава Pu–6 % Al со структурой δ-фазы (ГЦК) при выдержке при 4,2 К также имеет место сжатие со скоростью $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ $ч^{-1}$. При отжиге эффект изменения длины образцов в результате самооблучения исчезает. Эффект сжатия образцов пропадает при отжиге β-Pu при 140 К, в то время как для δ-Pu он уменьшается на 80 % при 70 К и полностью исчезает при дальнейшем нагреве с последующей выдержкой в две стадии при 150 и 280 К.

Разный характер изменения длины при самооблучении образцов со структурой α-, β- и δ-фаз обусловлен, по-видимому, тем, что пары Френкеля имеют положительный объем образования $V_{ПД}$ в плотной α-фазе (как и во всех нормальных металлах), в то время как в менее плотных β- и δ-фазах $V_{ПД}$ является отрицательным.

Радиоактивный α-распад оказывает также влияние на химические и поверхностные свойства плутония. При высокой концентрации плутония в водном растворе такой распад может вызвать изменение его окислительного состояния путем радиолиза даже в отсутствии окислительно-восстановительных реагентов. Радиолити-

ческое разложение окружающей воды ведет к восстановлению Pu(VII) и Pu(V) в Pu(IV) и Pu(III) и, следовательно, к изменению химических свойств плутония со временем. Радиолиз водородосодержащих материалов может также сильно ускорить поверхностную коррозию плутония, создавая условия для доступа к нему водорода. Поэтому крайне важно избегать присутствия водородосодержащих материалов в непосредственной близости к плутонию при его хранении.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные методы получения металлического урана.
2. Какая чистота по примесям необходима для применения урана в качестве ядерного топлива?
3. Дайте характеристику макро- и микроструктуры металлического урана.
4. Какие фазовые превращения испытывает уран, и при каких температурах?
5. Какие типы кристаллических решеток у фаз урана?
6. Какова плотность урана и как она изменяется при фазовых превращениях?
7. Как изменяются теплоемкость, теплопроводность и коэффициент термического расширения урана с ростом температуры?
8. Дайте характеристику механическим свойствам фаз урана.
9. Что такое термическая ползучесть?
10. При каких температурах наблюдается резкое возрастание ползучести урана?
11. Назовите основные механизмы деформации в α-уране.
12. Что такое текстура и как она влияет на поведение урана под облучением?
13. Как ведет себя уран при циклических изменениях температуры?
14. Какие факторы влияют на коэффициент термического роста?
15. Какие изменения структуры происходят в уране под действием ЦТО?
16. Какие методы термической обработки применяются при производстве урановых сердечников?
17. Как протекает коррозия урана на воздухе и в воде? Назовите пути повышения коррозионной стойкости.
18. Каковы основные направления легирования урана и какие легирующие элементы используются?

19. Дайте характеристики диаграммам состояния урана с важнейшими легирующими элементами.

20. Какие структуры образуются в слаболегированных α-сплавах урана после различных видов термообработки?

21. В каком типе реакторов применяются слаболегированные сплавы урана?

22. Какие структуры образуются в среднелегированных сплавах урана после различных видов термообработки?

23. Как ведут себя среднелегированные сплавы урана под действием ЦТО?

24. Назовите основные γ-сплавы урана.

25. Какими преимуществами обладают γ-сплавы урана и где они используются?

26. Что такое «фиссиум»? Каким образом получают сплавы системы уран-фиссиум?

27. Дайте характеристику совместимости урана с материалами оболочек твэлов.

28. Что такое радиационный рост урана и какие факторы на него влияют?

29. Что влияет на радиационное распухание урановых сердечников?

30. В чем опасность радиационной ползучести урана?

31. Как получают металлический плутоний?

32. Назовите основные изотопы плутония.

33. Сколько аллотропических превращений испытывает плутоний?

34. Как зависят теплоемкость, теплопроводность и коэффициент термического расширения плутония от температуры?

35. Опишите особенности фазовых превращений в плутонии.

36. Как влияет ЦТО на плутоний?

37. Какие виды термообработки применимы к плутонию?

38. Дайте характеристику коррозионной стойкости плутония.

39. Укажите основные направления легирования плутония.

40. Назовите сплавы плутония, представляющие практический интерес.

41. Что сдерживает применение плутониевых сплавов в реакторах?

42. Какие процессы происходят при самооблучении плутония и его сплавов?

43. Почему невыгодны длительные выдержки отработанного ядерного топлива?

44. Назовите основные достоинства и недостатки металлического ядерного топлива.

24.3. Оксидное ядерное топливо

Под оксидным ядерным топливом понимают простые и сложные оксиды урана, плутония и тория. К числу наиболее широко используемых видов оксидного топлива в различных типах ЯЭУ относятся диоксид урана и смешанные оксиды урана и плутония. Они имеют высокие температуры плавления, изотропные кристаллические решетки, хорошую радиационную стойкость и совместимы со многими конструкционными материалами и теплоносителями. Среди недостатков оксидного топлива следует отметить невысокое удельное содержание урана и плутония в единице объема топлива, а также низкую теплопроводность. Некоторые свойства оксидного топлива по сравнению с другими видами керамического топлива представлены в табл. 24.18.

Таблица 24.18

Сравнительные свойства оксидного и других видов керамического ядерного топлива

Соединение	Решетка		Теоретическая плотность, г/см^3	$T_{пл}$, К	Содерж. U и Pu		Сечен. захв. немет. элем., барн
	Тип	Параметры, нм			мас.%	г/см^3	
UO_2	Кубич. типа CaF_2	a = 0,54704	10,97	3140	88,2	9,68	0,0002
PuO_2	Кубич. типа CaF_2	a = 0,539	11,46	2510	88,0	10,11	0,0002
UC	Кубич. типа NaCl	a = 0,4961	13,63	2640	95,2	13,0	0,0032
UC_2	Тетрагональная типа CaC_2 до 2100 К; выше 2100 К – кубич. типа CaF_2	a = 0,3524 c = 0,5999 a = 0,545	11,68	2740	90,8	10,60	0,0032
PuC	Кубич. типа NaCl	a = 0,497	13,60	2120	95,0	12,91	0,0032
UN	Кубич. типа NaCl	a = 0,48891	14,32	3120	94,4	13,50	1,88
PuN	То же	a = 0,4905	14,23	-	94,5	13,92	1,88
USi	То же	a = 0,54905	10,87	2720	88,1	9,60	0,0005

Важной особенностью оксидного топлива является то, что его различные виды относятся к нестехиометрическим оксидам и в зависимости от температуры, парциального давления кислорода в окружающей газовой среде и выгорания в них, в широких пределах, изменяется содержание кислорода в кристаллической решетке, характеризуемое отношением количества атомов кислорода к количеству атомов металла в оксиде (отношение O/M) или степенью *нестехиометрии*, определяемой как x = O/M – 2. Для застехиометрического топлива x имеет положительное значение, а для достехиометрического – отрицательное. Поэтому химическая формула нестехиометрического топливного оксида имеет вид $MO_{2\pm x}$, где M – U, Pu или (U+Pu).

Смешанные оксиды урана и плутония $(U,Pu)O_2$, получившие название *МОХ-топлива*, представляют большую ценность для быстрых реакторов, где их использование в качестве топлива дает возможность получать коэффициент воспроизводства существенно больше единицы. Однако вследствие медленных темпов строительства быстрых реакторов в последние годы появилась тенденция к использованию МОХ-топлива и в реакторах на тепловых нейтронах, что расширяет топливную базу последних, хотя не является экономически оправданным.

МОХ-топливо имеет высокую радиационную стабильность и хорошую совместимость с конструкционными материалами, что позволяет достигать больших глубин выгорания. К недостаткам МОХ-топлива следует отнести низкую теплопроводность, а также невысокое содержание урана и плутония в единице объема топлива.

МОХ-топливо также обладает высокой радиоактивностью и токсичностью, вследствие чего технологические процессы его производства требуют дистанционного управления и осуществляются в защитных боксах и камерах.

В твэлах реакторов на быстрых нейтронах используют МОХ-топливо с массовым содержанием плутония от 15 до 30 %, а в твэлах реакторов на тепловых нейтронах – с массовым содержанием от 4 до 8 %.

В областях гомогенности свойства оксидного ядерного топлива, а также характер и интенсивность процессов, происходящих в нем при выгорании и высоких температурах, сильно зависят от содер-

жания в оксиде кислорода, причем эта зависимость особенно велика вблизи стехиометрического состава. Поэтому при определении свойств оксидного топлива крайне важно контролировать его состав, чтобы иметь возможность соотнести измеренное свойство к оксиду с известным отношением O/M. В противном случае погрешность в измерениях свойств может быть большой и существенно превышать методическую погрешность.

24.3.1. Технология получения таблетированного оксидного топлива

Таблетки оксидного топлива изготавливают методами порошковой металлургии, включающими ряд последовательных операций: получение порошков оксидов урана и плутония, их смешивание и приготовление пресс-порошка, прессование и спекание таблеток, шлифование и контроль последних. Получение таблеток с требуемыми стабильными характеристиками является довольно сложной задачей, поскольку зависит от многих факторов, среди которых важное значение имеют свойства исходных порошков.

Технологические свойства порошков

Порошки оксидного топлива (UO_2, PuO_2, $(U,Pu)O_2$) обладают рядом регулируемых технологических свойств, которые оказывают большое влияние как на технологический процесс производства таблеток, так и на качество последних. К этим свойствам относятся удельная поверхность порошка и связанные с ней крупность и форма частиц порошка, насыпная плотность, текучесть. Они зависят не только от технологии получения порошка, но и от режима данного технологического процесса.

Удельная площадь поверхности порошка – одна из важнейших характеристик, определяющих потенциальные возможности порошка для получения таблеток с заданными свойствами. Удельная площадь поверхности порошков оксидного топлива колеблется в относительно широких пределах: от 3,5 до 7,0 $м^2/г$. Вместе с тем удельная площадь поверхности, в свою очередь, зависит от размера кристаллов, формы и структуры частиц, степени их агрегации. Каждая из этих характеристик по разному влияет на спекаемость таб-

леток. Поэтому нет строгой зависимости плотности таблеток от удельной поверхности используемых порошков. Так, порошок с большей удельной поверхностью обладает худшей спекаемостью, чем порошок с меньшей удельной площадью поверхности, а при повышении давления прессования плотность спеченных таблеток уменьшается. Между тем, основным общим требованием и критерием, характеризующим качество порошков оксидного топлива, является стабильность их свойств и, как следствие, стабильность качества получаемых таблеток.

Удельная площадь поверхности порошка в сочетании с методом подготовки пресс-порошка оказывает определяющее влияние еще на одну важную характеристику таблеток – *доспекаемость*, т.е. увеличение плотности в процессе облучения.

Насыпная плотность и текучесть порошка тесно связаны с удельной площадью поверхности и в известной степени характеризуют ее. Небольшая насыпная плотность свидетельствует о том, что порошки представляют собой мелкие частицы с разветвленной поверхностью и рыхлые агломераты. Такие порошки обладают и слабой *текучестью*. И насыпная плотность, и текучесть, с одной стороны, характеризуют технологический процесс получения порошков, а с другой – оказывают влияние на последующие стадии получения таблеток. Дело в том, что современное производство таблеток – это механизированный и в значительной степени автоматизированный процесс, одной из определяющих операций которого являются прессование. Для нормальной работы пресс-автоматов, производительность которых составляет 5 – 7 тысяч таблеток в час, необходимы хорошо текущие порошки со стабильной насыпной массой, быстро и равномерно заполняющие пресс-формы, без чего невозможно выполнять строгие требования по плотности и геометрии прессовок. Стабильность технологических свойств порошков повышается при введении дополнительной операции – получении пресс-порошка, включающей также введение в порошок пластификаторов.

Получение порошков UO_2 ,PuO_2 и $(U,Pu)O_2$.

Большая часть оксидного топлива используется в виде таблеток, приготовленных прессованием и спеканием.

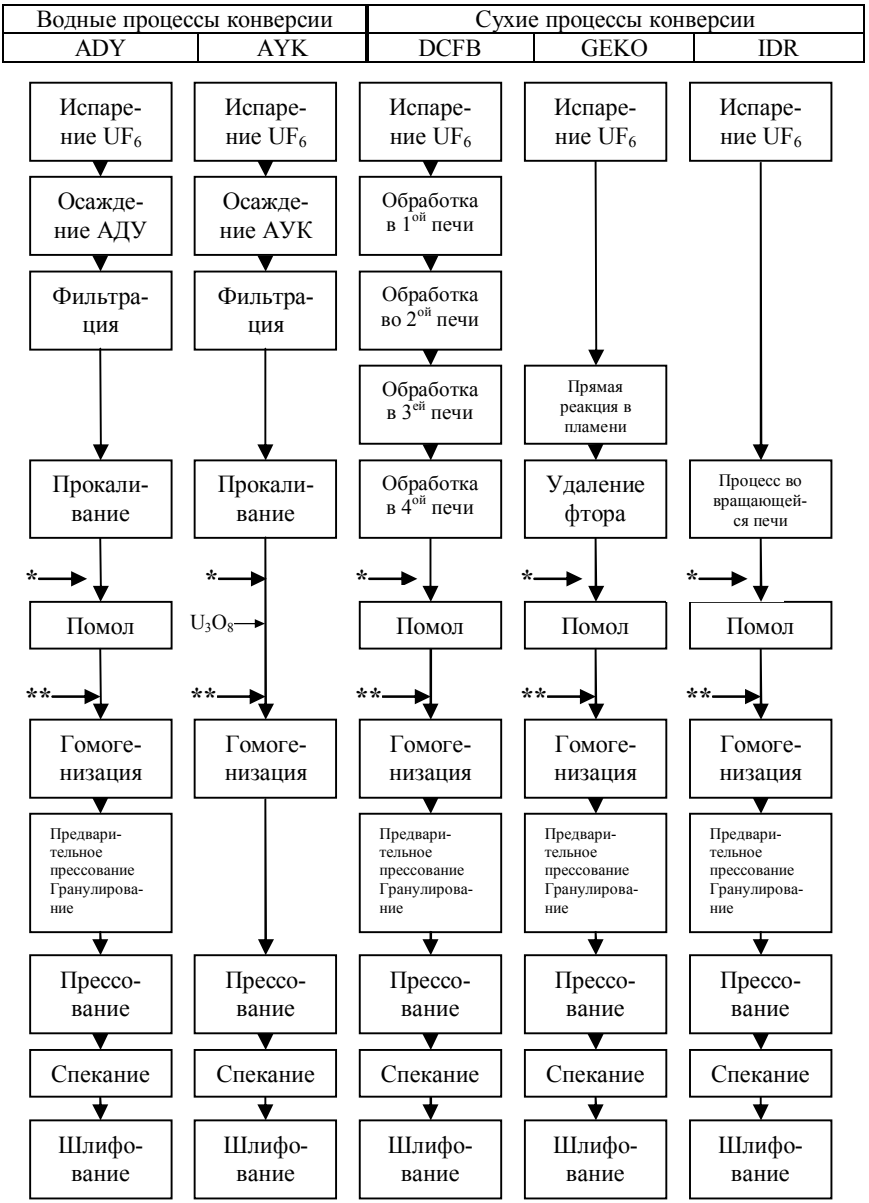


Рис. 24.118 Технологические схемы промышленных процессов получения таблеток UO_2 (* – добавки плутония или гадолиния; ** – смазки, связки и /или порообразователь (U_3O_8, КОНПОР))

Производство порошка UO_2. В большинстве современных ядерных реакторов в качестве топлива применяется таблетированный диоксид урана, обогащенный изотопом ^{235}U. Единственным соединением урана, используемым для его обогащения изотопом ^{235}U, является гексафторид UF_6. Поэтому это соединение является исходным при получении порошка UO_2 обогащенного с помощью различных процессов *конверсии* (превращении UF_6 в UO_2) (рис. 24.118), которые можно разделить на две группы:

а) водные химические процессы, в которых применяется осаждение урана из растворов солей урана. Промежуточный продукт затем прокаливается для получения диоксида урана;

б) сухие химические процессы, в которых конверсия UF_6 в UO_2 осуществляется с помощью реакций в газовой среде.

Порошки UO_2, получаемые с использованием этих процессов, должны обладать высокой стабильностью состава и технологических свойств как внутри партии, так и при переходе от партии к партии, а именно:

- постоянством изотопного и химического состава;
- высокой чистотой по лимитируемым примесям;
- стабильностью гранулометрического состава;
- определенным отношением O/U (оптимальное значение O/U от 2,1 до 2,15);
- оптимальным диапазоном значений удельной площади поверхности;
- высокой насыпной плотностью как при свободной засыпке, так и утряске;
- хорошей текучестью и прессуемостью;
- высокой спекаемостью и воспроизводимостью результатов спекания при обеспечении гарантированной плотности и структуры таблеток.

Особая специфика производства порошка UO_2 требует выполнения ряда промежуточных операций, связанных, в частности, с повышением его прессуемости и получением таблеток с необходимой микроструктурой.

Водные химические процессы. В промышленных условиях используются два основных конверсионных водных процесса АДУ и АУК, включающие в себя осаждение промежуточных продуктов

соответственно: АДУ – аммонийдиураната $(NH_4)_2U_2O_7$ или АУК – аммонийуранилкарбоната $(NH_4)_2UO_2(CO_3)_3$.

АДУ-процесс является одним из первых промышленных процессов конверсии UF_6 в UO_2 и все еще находит широкое применение. Подобно всем конверсионным процессам, АДУ-процесс начинается с испарения UF_6. С помощью гидролиза из него получают в водном растворе UO_2F_2. Промежуточный продукт АДУ представляет собой очень мелкий желтый осадок. При термическом разложении АДУ около 500°С в газовой смеси H_2O – H_2 протекают многочисленные химические реакции, связанные с этим процессом. Восстановление водородом до UO_2 может проходить как отдельно, так и одновременно с процессом химического разложения.

Для *АУК-процесса* характерно меньшее количество стадий по сравнению с АДУ-процессом; осадок содержит меньше фтора и более пригоден для дальнейших технологических операций, чем осадок АДУ. АУК представляет собой желтый крупнозернистый осадок с размером частиц около 8 мкм. Он имеет стехиометрический состав и крупнокристаллическую структуру с низкой удельной поверхностью. В печи кипящего слоя АУК разлагается с образование UO_3, который восстанавливается до UO_2 при использовании пара в качестве газа-носителя и водорода как восстановителя. После процесса восстановления температуру печи повышают для уменьшения содержания фтора в порошке UO_2 с помощью пирогидролиза. Затем порошок UO_2 передается пневматически на стадии гомогенизации и прессования таблеток. АУК-процесс является полунепрерывным и скорости потоков на его отдельных стадиях должны согласовываться между собой.

Сухие химические процессы. В этих процессах конверсия UF_6 в UO_2 осуществляется в результате прямых газофазных реакций, что позволяет существенно уменьшить количество жидких радиоактивных отходов. Они протекают при конверсии UF_6 перегретым водяным паром в уранилфторид UO_2F_2 с последующим восстановлением последнего.

В *DCFB* (*Direct Conversion Fluid Bed*) – процессе с использованием метода кипящего слоя осуществляется химическая конверсия UF_6 путем гидролиза в UO_2F_2 и дальнейшее превращение последнего в UO_2 с помощью пирогидролиза. Процесс высокопроизводителен, но для получения порошков требуемого качества и достиже-

ния приемлемой производительности необходим каскад из четырех реакторов, что затрудняет управление установкой, требует большого расхода газов. Другая особенность процесса – большая длительность нахождения частиц в реакторе, которая доходит до 30 – 40 ч.

GECO-процесс (*General Electric Company*) проходит в две стадии. На первой из них UF_6 конверсируется в UO_2, используя газ-восстановитель (H_2) и кислородосодержащий газ-носитель (водяной пар) с помощью восстановительной гидролизной реакции в активированном пламени. Избыток фтора в порошке удаляют прокаливанием последнего в обжиговой печи.

В одностадийном непрерывном *IDR*-процессе (*Integrated Dry Route*) газообразный UF_6 реагирует с перегретым водяным паром до получения UO_2F_2, который конверсируется в UO_2 в противотоке из смеси водяного пара и водорода.

Схемы процессов получения таблеток UO_2 с помощью водных и сухих методов конверсии изображены на рис. 24.118.

Качество промышленных порошков диоксида урана. Анализ свойств порошков UO_2, полученных разными методами, показывает, что наиболее качественные порошки UO_2 получаются при использовании АУК-процесса. Они достаточно полно удовлетворяют требованиям к порошкам, используемым при производстве таблеток диоксида урана. Для них характерна высокая текучесть (3 – 8 г/с), хорошая спекаемость при удельной поверхности 5 – 7 $м^2/г$; их можно прессовать без связки. Кроме того, они обладают высокой чистотой по лимитируемым примесям и высокой степенью очистки от фтора. В то же время для порошка, полученного по АДУ-процессу, характерна неоднородность свойств и плохая текучесть.

При конверсии UF_6 в UO_2 в пламенном реакторе по GECO-технологии продукт реакции представляет собой смесь диоксида урана с закисью-окисью, трехокисью, тетрафторидом урана и уранилфторидом. Порошок содержит 2 – 8 % адсорбированной влаги. Содержание фтора в нем колеблется от 4 до 20 мас.%. Фтор находится в порошке как в связанном состоянии, так и в виде адсорбированного фтористого водорода. Кратковременная термическая обработка порошка в водороде при 1273 К позволяет снизить содержание фтора до значений менее $3 \cdot 10^{-3}$ мас.%. Удельная поверх-

ность порошков велика: 10 – 15 $м^2/г$, размер частиц 0,0012 – 0,038 мкм. Частицы имеют дендритную или полудендритную структуру, собраны в цепочки. Порошки обладают хорошей прессуемостью и высокой спекаемостью.

Порошок, полученный по технологии IDR, состоит из субмикронных сцепленных друг с другом пластинчатых формообразований, из которых при прессовании таблеток легко образуются без применения связующего материала прочные брикеты. Состав его постоянен внутри партии и не изменяется от партии к партии, а любые агломераты – мягкие и легко разрушающиеся. Порошок легко смешивается с другими сортами UO_2, а также с порошками U_3O_8. Пластичная структура порошка ведет к очень низкой насыпной плотности и ограниченной текучести. Поэтому перед прессованием таблеток его предварительно уплотняют и гранулируют.

Сравнение технологических процессов и получаемых с их помощью порошков показывает, что наиболее перспективным и гарантирующим высокое качество порошков и таблеток из водных методов является АУК-процесс. Для предприятий с небольшой производительностью (менее 500 т/год) более предпочтительным является IDR-процесс.

Производство порошков PuO_2. Наиболее распространенным методом получения низкофонового PuO_2 является оксалатный метод, в котором в качестве осадителя используется щавелевая кислота. При этом получают соединения трехвалентного и четырехвалентного плутония: $Pu_2(C_2O_4)_3 \cdot 11H_2O$ и $Pu(C_2O_4) \cdot 6H_2O$. После разложения оксалатов при температуре 600 – 800 ºС получают PuO_2.

Оксалатному методу отдается предпочтение перед другими потому, что можно легко регулировать характеристики порошка диоксида плутония. Можно получать PuO_2 и методом аммонийного осаждения из раствора нитрата плутония с последующей фильтрацией, промывкой, сушкой осадка и его прокалкой при температуре от 650 до 850 ºС. Температура прокаливания влияет на удельную поверхность, размер и форму частиц порошка. На качество порошка сказывается также атмосфера прокаливания, скорость фильтрации, толщина слоя фильтра.

Исходный материал для производства таблеток МОХ-топлива может быть получен двумя путями: либо механическим перемешиванием порошков UO_2 и PuO_2, либо совместным осаждением этих оксидов из водных растворов их солей. Выбор способа зависит в значительной степени от требований к микрогомогенности распределения плутония в порошке $UO_2 – PuO_2$ и от физических свойств порошков UO_2 и PuO_2. Порошки, приготовленные совместным осаждением оксидов урана и плутония, обеспечивают получение таблеток с высокой равномерностью распределения плутония. Однако этот метод экономически менее выгоден для крупномасштабного производства по сравнению с методом механического перемешивания оксидов урана и плутония, который является в настоящее время доминирующим.

Производство порошков МОХ-топлива совместным осаждением. В последнее время широкое распространение находят методы осаждения PuO_2 и UO_2, существенно облегчающие получение твердых растворов диоксида урана и плутония. В качестве исходных растворов используют нитратные растворы урана и плутония, а в качестве осадителя – гидрооксид аммония, карбонаты или бикарбонаты. Полученный осадок отфильтровывают, промывают, сушат, прокаливают и восстанавливают. С целью производства порошков в виде кристаллитов (а еще лучше в виде гранул) разрабатывают специальные приемы, обеспечивающие получение малопылящих порошков, пригодных без дополнительной подготовки для прессования. Это существенно сокращает технологический цикл и обеспечивает лучшую экологическую обстановку на производстве. К таким методам относится метод получения кристаллических порошков осаждением карбонатами шестивалентных соединений урана и плутония. Обычно плутоний находится в растворе в наиболее устойчивом четырехвалентном состоянии. Однако его перевод в шестивалентное состояние позволяет получать твердый раствор $(U,Pu)O_2$ с шестивалентным же ураном после ряда технологических операций. Этот метод получил название *AUPuC – процесс* (AUPuC – аммоний – уранил – плутонил карбонат). Процесс состоит из трех основных стадий: окисления плутония четырехвалентного до плутония шестивалентного, осаждения и прокаливания.

Окисление осуществляют упариванием нитратного раствора плутония до плавления соли с последующим окислением путем введения малых добавок концентрированной азотной кислоты. Осаждение проводят из изотропичных растворов урана и плутония карбонатом аммония или аммиаком в смеси с углекислым газом. Полученную смесь разлагают при нагревании до 650 – 800 ºС в восстановительной среде, в результате чего образуется $(U,Pu)O_2$. Порошки обладают хорошей текучестью (3 – 6 г/с), незначительным пылеобразованием.

Требования к таблеткам

В области гомогенности свойства диоксида урана, а также характер и интенсивность процессов, происходящих в нем при высоких температурах, сильно зависит от содержания в диоксиде кислорода. Отклонения от стехиометрии ухудшают эксплуатационные свойства диоксида урана. Поэтому при производстве топлива стремятся к тому, чтобы его конечный состав был максимально близок к стехиометрическому составу или равен ему.

Обогащенный диоксид урана обычно используется в реакторах в виде таблеток. Таблетки с центральным отверстием или без него имеют разную форму и размеры в зависимости от типа реактора и глубины выгорания топлива. Как правило, производство порошка обогащенного диоксида урана и таблеток из него объединены в единый технологический цикл.

Значительно реже диоксид урана применяется в виде стерженьков, которые формуют мундштучным прессованием, а затем спекают. Разрабатываются также технологии получения гранулированного порошка UO_2 с помощью «золь-гель» процесса, который используется при производстве *виброуплотненных* твэлов.

При массовом производстве топливных таблеток важнейшим требованием к ним является высокая степень стабильности всех характеристик: состава, плотности, размеров, структуры и свойств. Желательно, чтобы стехиометрия таблеток была в пределах от 2,00 до 2,015, так как при больших отклонениях от стехиометрии сильно снижается их теплопроводность. В частности, снижение O/U от стандартного значения до 1,93 сопровождается значительным

ухудшением теплопроводности и, соответственно, ростом температуры в центре таблетки при облучении.

При эксплуатации оксидного ядерного топлива важными факторами являются: устойчивость микроструктуры, характер ее изменения в маневренных режимах работы реактора, способность удерживать продукты деления, в том числе ГПД, и противодействовать газовому распуханию, степень физико-химического и механического воздействия топлива на оболочку твэла.

Границы зерен являются идеальными стоками для ГПД. Растрескивание топлива при аварийных режимах – наиболее неприятное явление, осуществляемое путем образования макротрещин в радиальном и окружном направлениях таблетки, межзеренные и внутризеренные микротрещины, способствующие усилению газовыделения в зазор «топливо – оболочка».

Микроструктура, плотность и состав компактного оксидного топлива оказывают существенное влияние на свойства топлива: теплопроводность, модуль упругости, пластичность и др. Величина зерна оказывает определенное влияние на поведение топлива в процессе эксплуатации. Средние величины зерен лежат между 3 мкм и 30 мкм. Для получения стабильной структуры при высоких флюенсах, снижения выхода ГПД желательно иметь зерно в интервале от 30 до 45 мкм. Кроме того, крупнозернистая структура проявляет заметное сопротивление образованию *rim-слоя*. Оптимальная структура оксидного топлива – это равнозеренная гомогенная матрица без пустот, разрывов и чужеродных включений, относительно легко деформируемая при высоких температурах, легированная выгорающим поглотителем, добавками, повышающими теплопроводность и пластичность. Положительную роль могут играть внутризеренные выделения, места закрепления дислокаций, межзеренные вязкопластичные фазы для улучшения характеристик ползучести, добавки для увеличения теплопроводности.

Одна из основных характеристик топливных таблеток – плотность, устанавливается с учетом заданной глубины выгорания и режимов работы реактора. Для твэлов ВВЭР она составляет 10,3–10,7 г/см^3 с допустимым отклонением от номинала ~(0,1–0,15) г/см^3. Плотность и структура пористости являются параметрами, влияющими на распухание и усадку матрицы.

Высокая плотность необходима для обеспечения теплопроводности и высокой концентрации делящегося вещества, а для компенсации распухания необходима низкая плотность, точнее, определенная пористость. Пористость в топливе есть открытая и закрытая и характеризуется формой и распределением пор по размерам. Процент открытой пористости не представляет собой критической величины, но влияет на «высушивание» таблеток при изготовлении. Закрытая пористость замедляет высвобождение продуктов деления. Оптимальную величину пористости и соотношение открытой и закрытой пористости получают путем добавок к порошку UO_2 перед прессованием специальных *порообразователей*.

Диаметр таблеток d должен быть таким, что бы диаметральный зазор между топливным сердечником и оболочкой твэла реакторов разного типа составлял 130 – 270 мкм; в ВВЭР он равен $7{,}53^{-0{,}05}$ мм. Высота таблеток обычно находится в пределах от 1,1 до 1,5 d.

Предпочтительной с эксплуатационной точки зрения является гомогенная структура пор, а размер пор составлял 2 – 3 мкм (более мелкие поры содействуют радиационному уплотнению таблеток, а более крупные – распуханию). В этом случае наблюдается оптимальная компенсация распухания топлива, равнопрочность по сечению таблеток, свободная от дефектов поверхность таблеток, предсказуемость поведения топлива.

Заметного улучшения свойств таблеток UO_2 можно добиться путем их легирования. Легирующие добавки содействуют росту зерен и уменьшают тем самым выделение ГПД из топлива, снижают уровень механического взаимодействия топлива с оболочкой, что позволяет повышать глубину выгорания топлива. Они способствуют удержанию продуктов деления в топливе, улучшают спекаемость таблеток и т.д. Введение в таблетки выгорающих поглотителей нейтронов (ВПН) в виде, например, Gd_2O_3, позволяет увеличить глубину выгорания и повысить безопасность работы реактора. В настоящее время широко исследуются технологические аспекты получения легированных таблеток UO_2 и ведутся масштабные исследования их свойств и поведения под облучением.

Разработки нового топлива на большие выгорания (70 МВт·сут/кг U и более) направлены на достижение улучшения управления реактивностью активной зоны, расширение длительности внутриреакторного цикла, максимальное удержание продуктов

деления, высокую способность топлива к горячему пластическому деформированию для минимизации эффектов взаимодействия между таблетками и оболочкой. Укрупнения зерна можно достигнуть путем 100-часового отжига при 1800 ^{o}C, или же добавлением активаторов роста зерна, что важно при промышленном масштабе производства топлива. Активаторами роста зерен являются трехвалентные катионы, оксиды которых относятся к типу корунда M_2O_3, где M = Al, Cr, Ti, V, и др.

С целью замедления кинетики выхода ПД (например, цезия) из топлива, в него вводят специальные добавки. Топливо с повышенным удержанием цезия легируется добавками SiO_2 + Al_2O_3 или SiO_2 + ZrO_2, способными образовывать стабильные соединения с цезием, например, $CsAlSi_2O_6$ (поллюцит) и $Cs_2ZrSi_6O_{15}$. Добавками, способствующими росту зерна являются такие модификаторы матрицы, как TiO_2 и/или Nb_2O_5, усиливающие процессы диффузии в UO_2. Добавкой, модифицирующей состояние границ зерен, является силикат, который формирует стекловидную фазу и способствует спеканию. Силикатная стекловидная межзеренная фаза представляет собой путь быстрой диффузии. При добавке Al и Si наблюдали укрупнение зерен, причем скорость ползучести возрастала лишь при малом количестве этих добавок, а избыток приводил к снижению плотности таблеток из-за испарения алюминия и кремния. Кстати, количество этих добавок не оказывало существенного влияния ни на тепловое расширение, ни на температуропроводность UO_2. Из исследованных добавок TiO_2 и $Al_2Si_5O_5(OH)_4$, TiO_2 более эффективна для роста зерна, чем $Al_2Si_5O_5(OH)_4$. Наибольший размер зерна, 48 мкм, был получен при 0,2 мас.% TiO_2. Так как обе добавки способствуют образованию жидкой фазы при температуре на 100 К ниже температуры спекания, что проявляется в особенностях формирования пор в таблетках, то доля пор диаметром свыше 10 мкм возрастает, а доля мелких пор убывает. Привлекательным топливным материалом может быть твердый раствор UO_2 и ZrO_2, проявивший в процессе облучения исключительную стабильность.

Во ВНИИНМ изучено топливо, изготовленное по стандартному производственному процессу с комплексной добавкой в диоксид-0,25 мас.% ($2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$) + 0,1 мас.% Nb_2O_5, и получена плотность 10,4 г/см^3, отношение O/M = 2,0032. Введенные добавки увеличивают размер зерен в 1,5 – 2 раза. Фазовый и элементный анализы

показали, что Nb_2O_5 находится в твердом растворе, а алюмосиликат по границам зерен. В целом добавки увеличили термическую ползучесть, уменьшили предел текучести и температуру хрупко-вязкого перехода. Ведется поиск новых добавок для получения более крупного зерна.

Для решения проблемы повышения выгорания топлива и уменьшения выхода ГПД, японские фирмы разработали усовершенствованное крупнозернистое топливо путем добавления Al_2O_3 и SiO_2 (для получения размера зерна 20–30 мкм) к порошку UO_2. Прессованные таблетки спекали при 1750–1800 °С в течение 4–8 ч. Чтобы увеличить размер зерна в таблетках (до 30–50 мкм), во время спекания контролировали кислородный потенциал атмосферы спекания. Усовершенствованное топливо было испытано во внереакторных условиях и при облучении. Размер зерна таблеток не изменялся во время облучения. Внутри крупных зерен наблюдались пузырьки ГПД; на границах их не обнаружили.

Топливное отделение компании British Nuclear Fuels Ltd (BNFL) в течение тридцати с лишним лет изготавливало легированное оксидом ниобия топливо, причем использование оксида ниобия как активатора роста зерна позволило получить крупнозернистое топливо опять же при контроле кислородного потенциала атмосферы. Радиационные испытания подтвердили, что крупнозернистое, легированное оксидом ниобия топливо имеет несколько повышенную способность к удержанию ГПД, имеет повышенную склонность к ползучести. Легированное топливо было объектом нескольких проектов группы BNFL-Westinghouse. Однако по причине значительного распухания топлива (UO_2 + Nb_2O_5) и высокого поглощения нейтронов эти разработки были прекращены. В 1998 году начаты разработки нового поколения таблеток с добавками Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, MgO, Cr_2O_3 и Nb_2O_5, причем перспективными оказались добавки Cr_2O_3 в комбинации с другими добавками.

Для легированных топливных таблеток характерны более высокая плотность и более крупные зерна по сравнению с диоксидом. Легированное топливо имеет ряд преимуществ. Вследствие более высокой плотности (типичное значение которой составляет 10,67 г/см^3) возможно повышение массы урана в твэле, что важно при увеличении выгорания по ^{235}U.

В целом, зерно крупного размера в топливе ВВЭР можно получить разными методами, здесь же рассмотрим специально вводимые в диоксид «*затравки*». Например, использование «затравки» в виде порошка из монокристаллов диоксида урана (на стадии составления смеси порошков с UO_2), представляет собой новый подход в получении крупного зерна в традиционной технологии топлива. В сравнении с большинством альтернативных методик увеличения размера зерна, «затравливание» увеличивает движущую силу перемещения границ зерен и тормозит их движение.

Развитие микроструктуры во время спекания, в случае применения «затравки», проходит ряд стадий до полностью рекристаллизованной крупнозернистой структуры, и зависит от размера затравочных кристаллов, их плотности (массовой доли) и распределения. В целом, эти параметры и тепловой цикл компактирования будут факторами, определяющими конечный размер зерен в спеченных таблетках.

Разработка перспективных топлив UO_2 и MOX проводится во многих странах. Добавление оксида хрома в UO_2 позволяет увеличить размер зерен, обеспечить большие скачки мощности благодаря увеличению скорости ползучести топлива и замедлению трещинообразования на периферии таблеток. Экспериментальные твэлы с перспективными таблетками MOX и UO_2 (легированным Cr_2O_3) с оболочками из сплава $M5^{TM}$, находятся сейчас под облучением. Разрабатывается оксидное топливо с заданной микроструктурой следующих композиций: $(U,Pu)O_2$, $(Th,Pu)O_2$ и $(Th,U)O_2$ Изготовлены топливные таблетки со стабильной плотностью, крупным зерном, высокими пластичностью и скоростью ползучести. Поставлена задача изготовления таблеток из микросфер, полученных по золь-гель процессу, с низкотемпературным окислительным спеканием UO_2 и MOX (SGMP-LTS) и использованием методики пропитки пористого топлива на основе ThO_2 и UO_2. Пропитка перспективна для изготовления таблеток высокоактивного оксидного топлива, содержащего U^{233}. Для укрупнения зерна используются добавки диоксида титана и силикатов. Установлено, что крупнозернистые таблетки имеют на 10 – 15% более высокую теплопроводность.

Спеченные таблетки $(U,Th)O_2$ получали путем смешения порошков UO_2 и ThO_2. Эффект укрупнения зерна оксида увеличива-

ется в следующем порядке: Nb_2O_5, Cr_2O_3 и TiO_2. Отмечено полезное влияние добавки Nb_2O_5 (0,1 до 0,25 (%) Nb/U) на увеличение прочности UO_2 при температурах ниже 900 °С.

Получение таблеток

Рассмотрим факторы, определяющие спекаемость порошка. Состав, форма и размеры порошков, способ их получения, как сказано выше, оказывают значительное влияние на плотность и другие характеристики компактного диоксида. Кроме того, в зависимости от типа ядерного реактора к характеристикам оксидного топлива предъявляются специфические требования. Например, для тяжеловодных реакторов имеется ряд очень строго контролируемых факторов качества по химической чистоте, плотности и микроструктуре.

Свойства порошка, определяющие качество топливных таблеток, фиксируются на последних стадиях процесса, т.е. осаждении, прокаливании с восстановлением и кондиционировании (или пассивации). Свойства порошка UO_2 можно подразделить на химические и физические. Повышенные требования к химической чистоте UO_2 формулируются главным образом в связи с требованием минимизации паразитного захвата (поглощения) нейтронов. Химическая чистота влияет на качество спекания порошков. Например, уровень примеси серы 20 ppm в UO_2 оказывает влияние на повышенный рост зерна в таблетках, способствует возникновению таких дефектов, как удаление сердцевины (coring), отслаивание и растрескивание. Вредными считают примеси Ca, Mg и Si (избыток), которые могут оказывать нежелательное влияние на микроструктуру таблеток.

Физические свойства порошков UO_2, важные с технологической точки зрения, включают в себя геометрию (площадь поверхности), распределение частиц по размерам, степень и прочность агломерации. Физические свойства оказывают влияние на стехиометрию, объемную и пикнометрическую плотность, и плотность прессовок в не спеченном состоянии.

Влияние свойств порошка на качество спеченных таблеток UO_2 представлено в табл. 24.19.

Таблица 24.19

Влияние свойств порошка на качество спеченных таблеток UO_2

Физическое свойство		Технологические влияния
Площадь поверхности	Низкая:	Стабильность к окислению, низкая плотность при спекании, крупные поры при спекании.
	Высокая:	Легкость спекания до высокой плотности, растрескивание во время спекания, нестабильность к окислению
Размер частиц	Малый:	Трудное прессование, большие градиенты в не спеченных таблетках, легкость спекания до высокой плотности
	Большой:	Низкая плотность спеченного изделия, не спеченные таблетки более гомогенные
Сила агломерации	Низкая:	Легкость прессования, возможность спекания до высокой плотности, гомогенность структуры таблеток
	Высокая:	Трудность прессования, дефектность таблеток после спекания
Отношение кислород/уран (O/U)	Низкое:	Низкая плотность спекания, нестабильность порошка
	Высокое:	Легкость спекания до высокой плотности, негомогенность микроструктуры

Степень агломерации порошков и прочность агломератов. В процессе термической обработки порошка как конечной стадии его подготовки формируются агломераты с разным уровнем прочности связей между порошинками: топологические соединения, спеченные соединения. В целом, термообработанный порошок может содержать прочные, жесткие агломераты, способные противостоять высокому давлению. Это – так называемый «жесткий порошок». Наоборот, в «мягком» порошке агломераты легко деформируются во время прессования, теряя свою индивидуальность, так что изготовленные из них прессованные компакты имеют мономодальные спектры распределения пор по размерам. Возможны и промежуточные случаи, когда консолидированные до некоторой степени агломераты разрушаются при давлениях свыше некоторого предела. Таким путем, используя данные по спеченным таблеткам, можно установить логически убедительные корреляции между результатами производства и характеристиками порошков.

Подготовка порошка к прессованию. Порошки UO_2 в зависимости от их технологических свойств могут либо сразу направляется на прессование таблеток (прямое прессование), либо они подвергаются дополнительным подготовительным операциям.

Прямое прессование применяется в том случае, когда текучесть порошка, адекватная его спекаемости, обеспечивается в процессе конверсии. Эта операция обычно выполняется с порошками, полученными АУК-процессом. При этом гомогенизированный порошок UO_2 (или смесь порошков при добавке к исходному порошку порообразователей или порошков легирующих добавок) компактируется в пресс-форме, на стенки матрицы которой автоматически наносится тонкая пленка *смазки.*

Для порошков диоксида урана, которые далеко не во всем удовлетворяют технологическим требованиям, в частности, по текучести, вводится операция *гранулирования.* Она состоит в компактировании исходного порошка разными методами: выдавливанием через многоочковую матрицу, прессованием крупных брикетов (шашек), прокаткой в валках и т.п. с последующим разрушением полученных компактов при помощи различных *дезинтеграторов*. Требуемая фракция агломерированных частиц (так называемый пресспорошок) отделяется путем *отсеивания*. Хорошие результаты при получении пресс-порошка дает метод *вибрационного* рассева.

Гранулирование порошка имеет целый ряд положительных сторон. Оно повышает текучесть порошка, обеспечивает равномерное заполнение пресс-формы и постоянство насыпной массы, способствует улучшению спекаемости и получению таблеток с заданной структурой, создает более равномерное распределение добавок и оказывает благоприятное влияние на стабильность свойств спеченных таблеток. Гранулирование включает в себя также усреднение состава порошка, который может содержать порошок, полученный из бракованных оборотов (6 %). *Гомогенизацию* порошков осуществляют в смесителях разных типов; некоторые из них позволяют перемешивать до двух тонн порошка UO_2 с обогащением 4 % по ^{235}U.

Существуют два метода гранулирования:

- сухое гранулирование, когда из порошка прессуют компакты, которые потом размалывают, отсеивают нужную фракцию и

добавляют в полученный гранулят небольшое количество связующего;

- мокрое гранулирование, когда порошок UO_2 смешивают с растворителем, который содержит связку (пластификатор), затем сушат и *классифицируют* рассевом.

Подмешивание пластификаторов или смазывание матрицы пресс-инструмента необходимо во всех случаях для того, что бы избежать отрицательного влияния сил трения, которые проявляются во время прессования порошка и выпрессовки сырой таблетки из матрицы. Органические связующие и смазывающие агенты удаляются перед спеканием путем нагрева таблеток либо в слегка окислительной атмосфере (CO_2), либо в восстановительной (H_2). В качестве смазок и связок при прессовании таблеток UO_2 применяют: поливиниловый спирт (сухой); 10-процентный водный раствор поливинилового спирта; 20-процентный раствор парафина в CCl_4; 20-ти процентный водный раствор карбовакса; 5-процентный раствор стереотекса в CCl_4; стеарит или бегенат цинка; 10-процентный раствор кранко 82 или 253 (полибутилметаакрилат в дибутилфталате) в ацетоне; мовиоль; метилцеллюлоза и др.

Наиболее важные преимущества использования органических добавок заключаются в том, что: порошок становится текучим; уменьшается трение между частицами порошка, что приводит к снижению напряжений в прессуемых таблетках и их растрескивания после прессования; спрессованные таблетки приобретают большую прочность, что облегчает автоматизацию процесса их производства; обеспечиваются высокие скорости прессования таблеток; уменьшается абразивное воздействие порошка на пресс-инструмент.

К недостаткам применения органических добавок относятся следующие факторы: увеличивается стоимость производства таблеток вследствие введения дополнительных технологических операций; связки и смазки, которые не могут быть удалены в водородосодержащей атмосфере, необходимо удалять в атмосфере CO_2 при ~1100 ^oC; неполное удаление добавок ведет к увеличению содержания углерода в спеченных таблетках; при неоднородном распределении добавок в порошках возникает неоднородное распределение пористости в таблетках; применение связок и смазок не исключает смазывания пресс-инструмента.

Количество связки, вводимой в порошок UO_2, не может быть произвольным и выбирается по результатам технологических исследований. Недостаток связки увеличивает трение как между частицами порошка при прессовании, так и между порошком и матрицей пресс-формы. Это снижает плотность спрессованных таблеток и повышает давление выпрессовывания таблеток из матрицы. Избыток связки также уменьшает плотность спрессованных таблеток за счет увеличения объема связки. В случае использования в качестве связки раствора поливинилового спирта с концентрацией около 7 %, его количество обычно составляет от 4 до 10 % в зависимости от способа подготовки пресс-порошка. При применении неводных пластификаторов (бегенатов и стеаратов) их вводят в меньших количествах.

Исследования большой группы связывающих и смазывающих агентов показали, что почти все органические добавки, за исключением поливинилового спирта, стеарата и бегената цинка увеличивают тенденцию к образованию трещин при спекании таблеток.

При изготовлении таблеток с пониженной плотностью в исходный порошок добавляют порообразователи в виде органических и неорганических веществ, разлагающихся при нагреве (КОНПОР, стереотекс, U_3O_8 и др.). Порообразователи оказывают определенное влияние на характер образующихся при спекании пор. Так, внутризеренная пористость характерна для структуры таблеток, спеченных из порошка, полученного АДУ-процессом без добавок. Бимодальную структуру пор получают в таблетках, спеченных из порошка, приготовленного АУК-процессом, с добавлением 0,3 – 0,4 стеротекса. Структура с межзеренными порами присутствует в таблетках, сделанных из порошка, полученного АУК-процессом. В этом процессе для регулирования пористости при промышленном производстве таблеток используют исключительно добавки U_3O_8, сохраняя при этом существующие режимы прессования. Было также установлено, что смазки и связки, добавляемые к порошку UO_2 в процессе гранулирования, действуют как порообразователи.

Прессование таблеток. Прессование, так же как и спекание, является одной из важнейших операций при производстве таблеток. Это обусловлено тем, что плотность спеченных таблеток зависит от плотности «холодно» спрессованных таблеток. Прессование таблеток сопровождается перераспределением агломератов в ис-

ходные полости после разрушения перемычек между частицами, фрагментацией агломератов, перемещением частиц друг относительно друга (скольжение и вращение) и заполнением пор фрагментами первичных агломератов.

Плотность спрессованных таблеток определяется такими факторами, как давление прессования, удельная поверхность порошка, вид и количество связки и смазки, насыпная масса исходного порошка и пресс-порошка. При недостаточном давлении прессования получаются таблетки с низкой плотностью, которые имеют малую прочность и при спекании не обеспечивают получения требуемой плотности. В свою очередь, избыточное давление при прессовании приводит к так называемой *перепрессовке* таблеток, когда упругие остаточные напряжения вызывают их *расслоение* и *растрескивание*; расслоение таблеток может также происходить и при их медленной выпрессовке. При выборе давления прессования следует иметь в виду, что при увеличении давления от 0,7 до 12 т/см^2 плотность таблеток возрастает не пропорционально давлению.

Важную роль в прессовании таблеток играет удельная поверхность исходных порошков. Порошки с высокой удельной поверхностью не обеспечивают, как правило, при прессовании придания таблеткам высокой плотности. В то же время порошки, которые могут сильно уплотняться при прессовании, не обеспечивают получения при спекании таблеток с высокой плотностью. О влиянии связки на плотность спрессованных таблеток говорилось выше. Учитывая влияние многих факторов на давление прессования, его величина определяется и оптимизируется при проведении технологических исследований. Это позволяет сделать технологический процесс более устойчивым к случайным отклонениям от принятого режима получения таблеток. Прессование таблеток осуществляется на автоматизированных механических или гидравлических прессах двойного действия, снабженных системами автоматизированной подачи порошка в пресс-форму, дозаторами и устройствами для автоматической смазки пресс-инструмента. Производительность таких прессов составляет от 2500 до 5000 таблеток в час.

Спекание таблеток оксидного топлива. Спекание в решающей степени определяет важнейшие конечные свойства таблеток, а именно: стехиометрию, плотность, микроструктуру, размеры, гео-

метрию и внешний вид. Спекание сопровождается усадкой и повышением прочности таблеток.

Спекание таблеток UO_2 зависит от ряда факторов, а именно: температурного режима спекания; атмосферы спекания, расхода газа; характеристик исходного пресс-порошка; плотности спрессованных таблеток; присутствия примесей и легирующих добавок.

Все эти факторы находятся в сложной взаимосвязи и не могут изменяться произвольно. Возможными механизмами, ответственными за массоперенос и усадку таблеток UO_2 при их спекании, являются: испарение – конденсация; поверхностная диффузия; зернограничная диффузия; объемная диффузия.

Первый механизм (испарение – конденсация) дает незначительный вклад в массоперенос вследствие низкой упругости пара UO_2 при температуре спекания. Поэтому спекание таблеток диоксида урана определяется главным образом диффузионными процессами. В флюоритной решетке UO_2 подвижность ионов урана намного порядков величины меньше, чем подвижность ионов кислорода. Поэтому определяющим фактором для процессов, контролируемых диффузией (спекание, рост зерен, ползучесть и т.п.), является диффузия урана.

Коэффициент диффузии ионов урана D_U зависит от отношения O/M, величина которого определяется при спекании таблеток давлением кислорода в атмосфере спекания. Так, в окислительной атмосфере CO_2/CO, в которой отношение O/M спекаемых таблеток составляет 2,02, D_U в 108 раз больше, чем в атмосфере водорода, где O/U таблеток равно 2,00. Поэтому спекание в окислительной атмосфере, где таблетки имеют застехиометрический состав, проходит значительно быстрее и при более низких температурах, чем в восстановительной атмосфере, где таблетки имеют около стехиометрический состав. Сильная зависимость D_U от x обусловлена тем, что отклонение от стехиометрии приводит к образованию точечных дефектов как в анионной, так и в катионной подрешетках UO_{2+x}.

На процесс спекания оказывают влияние различные факторы.

Атмосфера спекания и отношение O/M. Атмосфера печи играет весьма важную роль в спекании таблеток, так как она влияет как на температурный режим процесса спекания, так и на его продолжительность. Это обусловлено тем, что при температуре спека-

ния кислородный потенциал газовой среды печи $\Delta\overline{G}_{O_2}$ ($\Delta\overline{G}_{O_2} = RT \ln p_{O_2}$, где R – газовая постоянная, T – температура в К, а p_{O_2} – парциальное давление кислорода в газе) определяет отношение O/M таблеток и, соответственно, коэффициент диффузии урана в UO_2, который контролирует процесс спекания таблеток. Если при температуре спекания кислородный потенциал атмосферы печи больше кислородного потенциала диоксида урана стехиометрического состава, то такая атмосфера для спекаемых таблеток является окислительной, меньше – восстановительной, если равен или близок к нему – нейтральный. К восстановительным газовым средам относят сухой водород и смесь аргона или азота с водородом, к окислительным – пар и CO_2. Кислородный потенциал увлажненного водорода и смеси CO + CO_2 зависит от величин отношений соответственно H_2O/H_2 и CO_2/CO. Такие газовые среды могут быть как окислительными, так и восстановительными в соответствии с их кислородным потенциалом при температуре термической обработки.

К нейтральным газовым средам, используемым при спекании таблеток, относят Ar, N_2 и вакуум. Спекание таблеток застехиометрического UO_{2+x} в инертных газовых средах, в частности, в азоте, приводит к потере ими кислорода и образованию стехиометрического диоксида урана. В восстановительной атмосфере таблетки приобретают стехиометрический состав значительно быстрее, вследствие чего для их спекания требуется высокая температура, В то же время известно, что при увеличении отношения O/M и использовании окислительных атмосфер, таких, как пар или CO_2, спекание идет быстро и при более низких температурах, чем в восстановительной атмосфере, вследствие, очевидно, увеличения диффузионной подвижности ионов урана. Так, таблетки из порошка, полученного АУК-процессом, приобретали требуемую плотность при спекании в окислительной атмосфере при 1100 °С, в то время как в восстановительной атмосфере та же плотность достигалась при 1750 °С. Однако после окислительного спекания таблетки необходимо было отжигать в восстановительной атмосфере при ~1100 °С для приобретения ими состава, соответствующего стехиометрическому значению.

Двухстадийное низкотемпературное спекание позволяет производить таблетки с плотностью 95 % от ТП при 1200 °С в атмосфере азота, причем для достижения такой высокой плотности использовался исходный порошок UO_2 с отношением O/M = 2,25. Для получения требуемого конечного значения O/M, равного 2,00, спеченные таблетки отжигались в атмосфере водорода в течение 1 ч при той же температуре.

Таблетки UO_2 легко спекаются при использовании двухстадийного окислительного процесса, состоящего из спекания таблеток в атмосфере CO_2-CO с последующей ее заменой на атмосферу водорода для восстановления таблеток диоксида урана до стехиометрического состава при более низкой температуре. Например, получали таблетки высокой плотности спеканием в CO_2 при 1300 °С с последующей их термической обработкой в восстановительной атмосфере.

Для низкотемпературного спекания более всего подходит порошок состава $UO_{2,25}$. Его получают добавкой порошка U_3O_8 в соответствующем количестве к порошку UO_2. Низкотемпературное спекание таблеток из стехиометрического порошка UO_{2+x} возможно проводить как в окислительной атмосфере CO_2, так и в нейтральной (N_2, Ar).

Застехиометрический оксид UO_{2+x} в атмосфере аргона спекается с заметной скоростью при 1100 – 1400 °С. Повышение температуры спекания снижает плотность таблеток в тем большей степени, чем выше отношение O/M исходного порошка.

Получение таблеток UO_2 возможно также непосредственно из порошка U_3O_8 путем совмещения операций спекания и восстановления. Образующаяся в процессе восстановления влага удаляется из таблеток со скоростью, не превышающей скорость процесса восстановления, что предотвращает растрескивание таблеток.

Окислительно-восстановительные циклы, измельчающие порошок UO_2, в значительной мере способствуют улучшению спекаемости таблеток. Однако, несмотря на то, что использование окислительной атмосферы может значительно снизить температуру спекания таблеток, в промышленных условиях таблетки спекаются чаще всего в атмосферах H_2 или Ar – 7 % H_2, так как это обеспечивает получение таблеток высокого качества, удовлетворяющих существующим требованиям по значению O/M, плотности, микроструктуре и *доспекаемости*.

Плотность спрессованных таблеток, давление прессования и размер гранул пресс-порошка. Плотность спрессованных таблеток и давление прессования оказывают значительное влияние на плотность спеченных таблеток. При спекании в атмосфере Ar – 8 % H_2 при 1600 °С она линейно возрастает с увеличением плотности спрессованных таблеток от 53 до 61 % ТП. Таблетки, спрессованные до одинаковой плотности из порошков с удельной поверхностью от 1,04 до 4 $м^2/г$, имели после спекания тем большую плотность, чем больше была удельная поверхность порошка.

Использование пресс-порошка из крупных гранул и высокого давления при прессовании брикетов ведет к получению спеченных таблеток с более низкой плотностью. В этом случае спеченные таблетки имеют в основном открытую пористость. С увеличением доли более мелкой фракции пресс-порошка плотность спеченных таблеток увеличивается, а влияние предварительного уплотнения при прессовании брикетов и более высокая плотность спрессованных таблеток способствуют значительному увеличению закрытой пористости. Эта тенденция усиливается при возрастании доли *мелкогранульной* фракции.

В интервале давлений прессования таблеток из порошка, полученного АДУ-процессом, от 70 до 560 МПа плотность спеченных таблеток мало зависит от давления прессования и достигает максимального значения при давлении прессования 275 МПа, после чего несколько уменьшается.

Удельная поверхность исходного порошка. Известно, что движущей силой спекания является уменьшение поверхностной энергии, вследствие чего мерой спекаемости порошка UO_2 является его удельная поверхность и поверхность раздела кристаллов. Кроме того, на плотность спеченной таблетки влияют форма, плотность и микроструктура порошков UO_2. Эти факторы определяются характером осаждения и прокаливания промежуточных продуктов АДУ-и АУК-процессов, а также процессами в обжиговой печи в сухих конверсионных процессах.

Мелкие порошки с большой удельной поверхностью и дефектной кристаллической структурой имеют повышенную способность к спеканию. При спекании изделий из таких порошков при режиме нагревания, исключающем быстрый рост зерен, поры преимущест-

венно располагаются по границам зерен, способствуя тем самым уплотнению таблеток за счет зернограничной диффузии.

При спекании таблеток при 1400 °С в течение 3 ч в восстановительной атмосфере плотность спеченных таблеток, приготовленных из порошков с удельной поверхностью от 7 до 17 $м^2/г$, максимальна при использовании порошка с удельной поверхностью 12 $м^2/г$ (рис. 24.119).

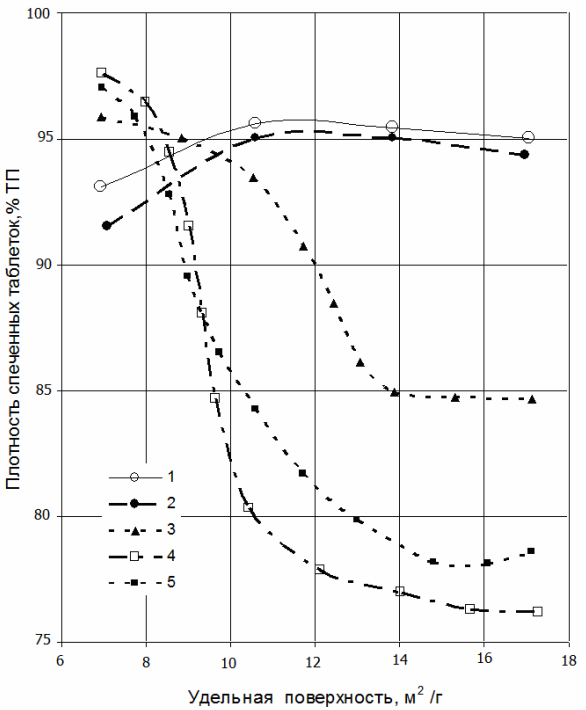


Рис. 24.119. Влияние влажной и сухой атмосфер печи на спекание в течение 3 ч при 1400 °С таблеток UO_2 без связки, приготовленных из порошков с разной удельной поверхностью:
1 – влажный азот; *2* – сухой азот; *3* – влажный азот, образцы восстанавливались при 600 °С до спекания; *4* – влажный водород; *5* – сухой водород

При спекании в инертной атмосфере (сухой азот) или слегка окисленной (влажный азот) максимум плотности лежит ниже удельной поверхности 7 $м^2/г$. Увеличение удельной поверхности порошка от 8 до 17 $м^2/г$ снижает плотность таблеток, спеченных в

этих газовых средах, соответственно от 96 % ТП до 75 % ТП. В то же время плотность таблеток, спрессованных до одинаковой плотности из порошков с удельной поверхностью от 1,04 до 4,0 $м^2/г$ и спеченных в атмосфере Ar – 8 % H_2 при 1600 °С, повышалась с увеличением удельной поверхности этих порошков.

Температурный режим спекания. Спекание является термически активируемым процессом, вследствие чего его температурный режим играет весьма важную роль в получении таблеток с требуемой плотностью, необходимыми структурой и свойствами. Так как в процессе уплотнения при спекании проходят многочисленные процессы, зависящие от его температурного режима, нельзя считать, что каждое увеличение температуры спекания будет приводить к повышению плотности таблеток. Температурный режим спекания зависит от таких факторов как атмосфера спекания, величина О/М спекаемых таблеток, удельная поверхность исходного порошка, тип и количество связки и смазки и т. д. Влияние атмосферы спекания и отношения О/М на температуру спекания было рассмотрено выше.

С повышением температуры спекания имеется тенденция к росту плотности таблеток, спрессованных из порошков, полученных АДУ-процессом, с разной удельной поверхностью, которую получали прокаливанием порошка при различных температурах от 600 до 1500 °С (рис. 24.120). Вместе с тем, плотность спеченных таблеток, приготовленных из порошка с самой большой удельной поверхностью (самая низкая температура прокаливания), увеличивалась с ростом температуры спекания, достигала максимума при ~ 1400 °С (~10,4 $г/см^3$), после чего дальнейшее повышение температуры спекания приводило к ее снижению.

Уменьшение удельной поверхности порошка заметно снижало плотность спеченных таблеток. Так, таблетки из порошка, прокаленного при 900 °С, имели плотность ~9,7 $г/см^3$ после спекания при 1700 °С. Размер зерен в таблетках возрастал с увеличением температуры спекания и был максимальным для таблеток из порошков с большей удельной поверхностью, спеченных при 1700 °С в течение 2 ч (средний размер зерен составлял ~33 мкм). Увеличение выдержки при спекании приводило к уменьшению общей и открытой пористости с одновременным ростом закрытой пористости и увеличением размера зерна.

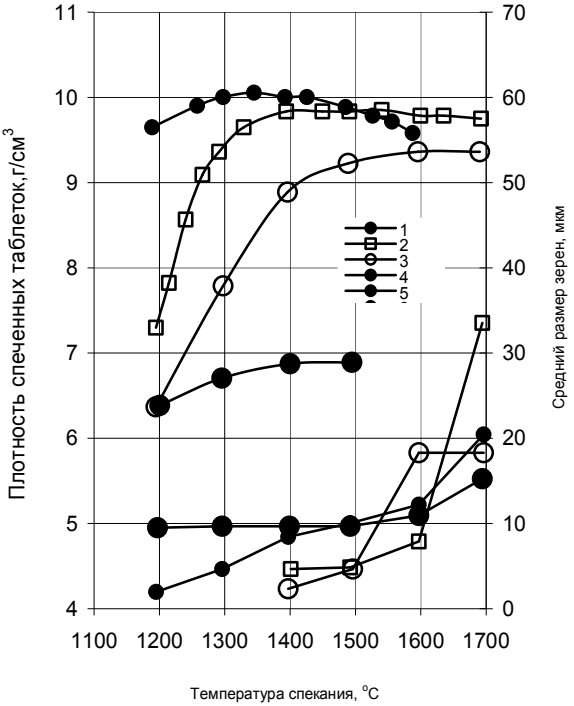


Рис. 24.120. Плотность и средний размер зерен таблеток UO_2, спеченных при различных температурах в течение 2 ч. Порошок UO_2 получен АДУ-процессом и прокален при температурах:
1 – 600 °С; *2* – 900 °С; *3* – 1200 °С; *4* – 1500 °С

Получение качественных таблеток определяется также режимами их нагревания и охлаждения. Высокие скорости нагревания оказывают, с одной стороны, положительное влияние на скорость уплотнения таблеток при температуре спекания. С другой стороны, при быстром нагревании в первую очередь уплотняются поверхностные слои таблеток, что затрудняет выход из них газообразных продуктов разложения органических агентов (связки и смазки). Это может разрыхлять таблетки, вызывать их растрескивание или даже разрушение. Поэтому обычно нагрев таблеток осуществляют медленно (100 – 300 °С/ч) с изотермической выдержкой при 700 – 800 °С для более полного удаления продуктов разложения связки и смазки. При охлаждении спеченных таблеток их поверхностные

слои могут окисляться вследствие более высокого кислородного потенциала газовой среды печи. Очевидно, что при больших скоростях охлаждения поверхностное охлаждение таблеток будет меньше, однако возникающие при этом термические напряжения могут оказаться значительными и вызывать появление микро- и даже макротрещин в таблетках. В этой связи, режим охлаждения спеченных таблеток, так же, как и режим нагревания спрессованных таблеток, должны быть оптимизированы.

Роль легирующих добавок. Введение в порошок UO_2 порошков некоторых активирующих добавок позволяет снизить температуру спекания таблеток, улучшить их структуру и свойства. Благоприятное влияние на спекание таблеток оказывают добавки в порошок UO_2 в количестве нескольких десятых долей процентов порошков таких оксидов как Nb_2O_5, TiO_2, V_2O_5 и других. Однако получение таблеток с добавками легирующих оксидов создает трудности в стабилизации как процесса спекания, так и характеристик таблеток, вследствие чего оно до последнего времени практически не использовалось. Вместе с тем в последние годы появилось большое количество работ, показывающих целесообразность легирования диоксида урана алюмосиликатами, оксидами ниобия, хрома и т.д.

Формирование пористой структуры при спекании. Открытая пористость в виде сетки связанных переплетенных цилиндрических каналов доминирует в спекаемых таблетках, плотность которых менее 90 % ТП. На локальных участках, где пористость снижается до 10 – 12 %, каналы перекрываются, и образуется закрытая пористость. При плотности спекаемых таблеток более 92 % начинает преобладать закрытая пористость (рис. 24.121).

В спеченных таблетках, имеющих плотность более 95 %, доля открытой пористости составляет менее 1 % (см. рис.24.121) и поры являются более равномерными. Поры образуются как по границам, так и внутри зерен. На характер их образования влияют многие факторы: скорость нагрева при спекании таблеток, газовая среда спекания, тип порообразователя. При больших скоростях нагревания в таблетках формируется преимущественно межзеренная пористость, в то время как при малых скоростях нагрева, способствующих росту зерен, – преимущественно внутризеренная. Формированию межзеренной пористости также способствует спекание

таблеток в гелии и вакууме, внутризеренной – в водороде. Так как образование внутризеренной пористости затрудняет достижение таблетками высокой плотности, спекание в водороде должно проводиться при более высоких температурах и в течение более длительного времени.

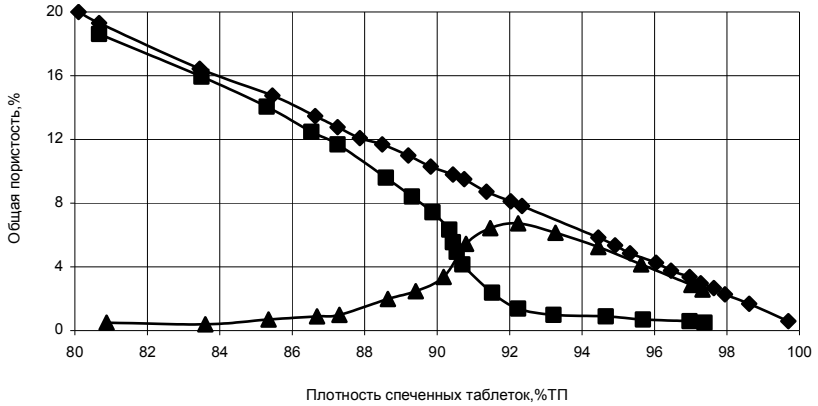


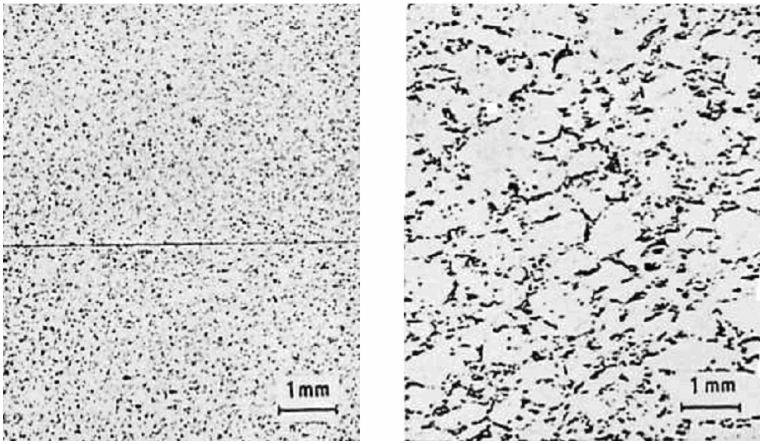
Рис. 24.121. Общая, открытая и закрытая пористости как функция плотности спеченных таблеток UO_2 (◆ – общая пористость; ■ – открытая пористость; ▲– закрытая пористость)

При закрытии пор в них остаются газы из атмосферы спекания, а также газообразные продукты взаимодействия примесного углерода и остаточных продуктов разложения органических агентов (связок и смазок) с кислородом таблеток и водородом атмосферы спекания. Присутствие газов в порах нежелательно, вследствие чего часть из них (особенно водород) удаляются при *обезгаживании* таблеток при повышенной температуре перед снаряжением твэлов.

Структура пор в спеченных таблетках определяется двумя основными факторами: объемным распределением пор и распределением пор по размерам.

Объемное распределение пор. При оценке объемного распределения пор необходимо различать два их структурных типа, связанных с процессом прессования. При прямом прессовании текучего крупнозернистого сфероидального порошка, полученного АУК-процессом, в спекаемых таблетках образуется гомогенная структу-

ра пор, в которой поры случайным образом распределены в объеме таблетки. Структура пор в спеченных таблетках из нетекучего мелкозернистого порошка UO_2, проходящего перед прессованием дополнительную обработку, включающую помол и гранулирование, имеет более или менее выраженный гранульный характер, зависящий от свойств гранул, условий брикетирования, прессования и спекания (рис. 24.122). Подобную, но менее выраженную гранульную структуру имеют таблетки из порошка, приготовленного GECO- и IDR-процессами.

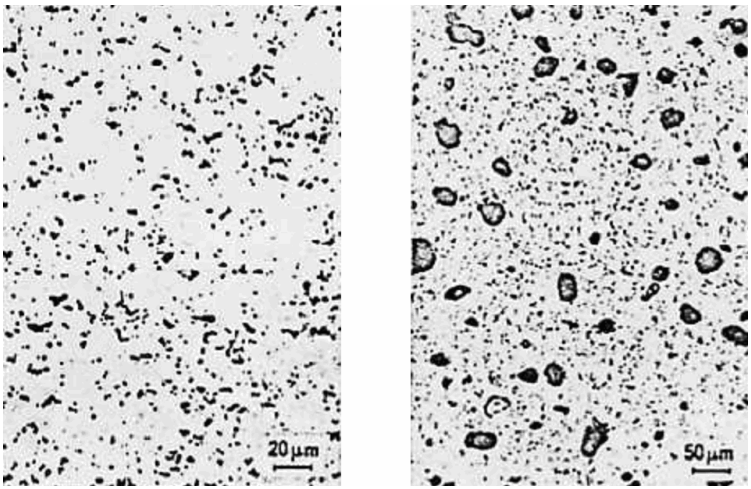


а *б*

Рис. 24.122. Гомогенная (*а*) и гранульная (*б*) структуры пор

Если рассматривать объемное распределение пор с учетом их размеров, то, возможно, различить моно-, би- и мультимодальное распределения.

Распределение пор по размерам. Распределение пор по размерам в спеченных таблетках зависит в первую очередь от размера частиц и структуры пор исходного порошка UO_2. В случае порошка, полученного АУК-процессом, который состоит из относительно небольших частиц UO_2 с мелкими межзеренными порами, образуется гомогенная мономодальная структура пор, имеющих размеры от 1 до 10 мкм (рис. 24.123), обеспечивающая объемную взаимную компенсацию распухающей матрицы и радиационной усадки пор при облучении топлива.



мономодальная *бимодальная*

Рис. 24.123. Пористые структуры с разным распределением пор

Типичный АДУ-процесс и сухие конверсионные процессы приводят к получению мелких частиц UO_2 с незначительной межзеренной пористостью. Количество этой «базовой пористости» зависит от спекаемости порошка и увеличивается при добавлении в порошок порообразующих веществ, таких как U_3O_8 (в АУК-процессе) или разлагающийся порообразователь. U_3O_8 образует поры вследствие изменения плотности в процессе его восстановления до UO_2. Таким образом, размер пор может быть определен размерами частиц U_3O_8, которые получаются при окислении отходов производства и могут быть отсеяны, если это необходимо.

Формирование зерен при спекании. Рост зерен при спекании таблеток UO_2 обусловлен процессами первичной и собирательной рекристаллизации. На первой стадии рекристаллизации образуются новые зерна из определенных центров, а на второй – происходит рост зерен, называемый нормальным ростом зерна. Он состоит в том, что большие зерна спонтанно растут за счет исчезновения более мелких[1].

[1] Физическое материаловедение. Т. 5. – М.: МИФИ, 2008. П.19.6.4.

Для керамических материалов кинетика роста зерен описывается выражением

$$d^n - d_0^n = K_0 \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \qquad (24.11)$$

d_0 – диаметр частицы до начала роста, d – диаметр частицы, выросшей за время t, Q – энергия активации роста зерен, R – газовая постоянная, T – температура, К, K_0 – константа, учитывающая природу материала.

Большинство экспериментальных кинетических результатов, касающихся роста зерен UO_2, хорошо описываются выражением (24.11) при значении $n = 3$.

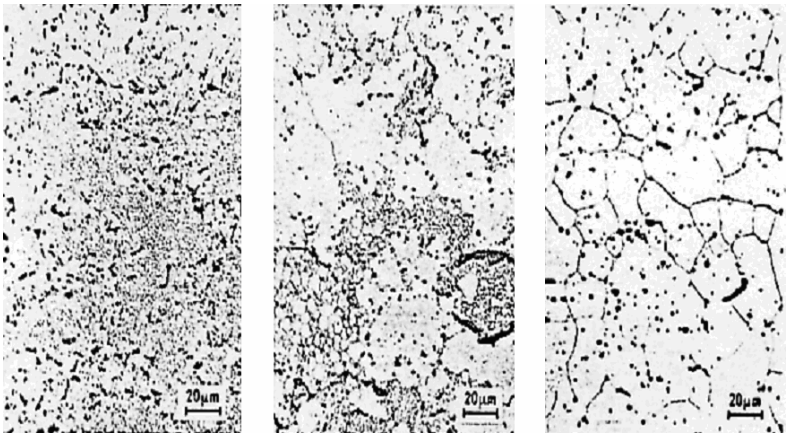
Крупные поры препятствуют протеканию собирательной рекристаллизации, вследствие чего она зависит от размера частиц исходного порошка, так как с его увеличением возрастают размеры пор. При спекании таблеток UO_2 из мелких порошков контуры отдельных частиц исчезают раньше, чем в таблетках из крупных порошков. С уменьшением пористости происходит увеличение, как среднего размера зерен, так и среднего размера пор.

Обычно размер зерен в спеченных таблетках обусловлен свойствами порошка UO_2 и условиями спекания. Размер зерен в таблетках UO_2 зависит от удельной поверхности исходного порошка. При использовании порошков с удельной поверхностью от 4,5 до 15,2 $м^2/г$ максимальный размер зерен имели таблетки из порошка с удельной поверхностью 9,8 $м^2/г$. Применение окислительных атмосфер (пар, CO_2 т.п.) позволяет не только снизить температуру спекания таблеток, но и получать таблетки с крупным зерном. Важно получать таблетки с крупным зерном подбором соответствующих параметров спекания при использовании существующих технологических процессов.

Структура зерен в таблетках UO_2 обычно является мономодальной, т.е. состоит из примерно одинаковых по размеру зерен (рис. 24.124).

Вместе с тем, иногда таблетки содержат, кроме нормальных, отдельные аномально крупные зерна. Их появление имеет место в тех случаях, когда зерно оказывается окруженным в процессе роста

более мелкими зернами, за счет поглощения которых оно увеличивает свои размеры, или когда блокирован (по тем или иным причинам) рост мелких зерен, т.е. за счет аномального роста зерен[1].



мономодальная *бимодальная* *мономодальная*

Рис. 24.124. Различная структура зерен таблеток UO_2

Промышленная технология спекания таблеток UO_2. В промышленных условиях спекание спрессованных таблеток UO_2 осуществляется в автоматизированных тоннельных печах непрерывного действия, имеющих три температурные зоны: нагревания, спекания и охлаждения таблеток. В первой зоне таблетки для предотвращения разрыхления и растрескивания медленно, в течение 4 – 5 ч, нагреваются до температуры 500 – 900 °С: при этом происходит удаление из таблеток адсорбированных газов и влаги, разложение и удаление органических агентов (связки и смазки). В случае использования водного раствора поливинилового спирта температура его удаления составляет 800 – 900 °С, в случае стеарата – 500 °С. Практически полное удаление углерода, образующегося в результате разложения органических веществ, осуществляется только при температуре спекания; углерод остается в таблетках на уровни примеси (менее 0,01 %). Происходит также восстановление застехиометрического UO_{2+x} до стехиометрического значения UO_2.

[1] Физическое материаловедение. Т. 5. – М.: МИФИ, 2008. П. 19.6.4.

Затем температура таблеток повышается до температуры спекания, которая составляет в зависимости от принятого технологического режима 1650 – 1750 °С. Длительность нахождения таблеток в высокотемпературной зоне спекания равна 4 – 6 ч. Общая продолжительность пребывания таблеток в печи от их загрузки до выгрузки составляет 30 – 35 ч. Режим спекания зависит от качества исходного порошка и задается скоростью периодического движения молибденовых поддонов с таблетками в направлении от входа в печь к выходу из нее. Их перемещение осуществляется с помощью толкателей различных типов, шагающей балки и т.п.

Спекание спрессованных таблеток обычно проводится в восстановительной атмосфере (в водороде или смеси аргона с 7 % водорода), которая не только способствует получению таблеток стехиометрического состава, но и содействует удалению углерода, оставшегося в таблетках после предварительной термической обработки. Движение газа и таблеток в печи организовано по принципу противотока: поток газа движется от зоны выгрузки к зоне загрузки таблеток, а поддоны с таблетками перемещаются в противоположном направлении. Газовый поток по мере движения по длине печи насыщается влагой, образующейся при взаимодействии водорода с избыточным, по сравнению со стехиометрическим составом, кислородом в спекаемых таблетках, и при выходе из печи сжигается в факеле пламени.

Для получения отношения О/М в спеченных таблетках, соответствующего стехиометрическому значению, кислородный потенциал атмосферы печи при температуре спекания (~1700 °С) должен быть близок к величине – 360 кДж/моль. Расход газа через печь зависит от количества загруженных таблеток, температурного режима и продолжительности спекания.

При температуре спекания, когда в таблетках формируется закрытая пористость, в порах остается газ из атмосферы спекания; также возможно присутствие в них газов CO, CO_2 и углеводородов, образующихся в результате взаимодействия примесного углерода с кислородом таблеток и водородом атмосферы спекания. Влияние захваченного порами газа является незначительным. Однако выделение водорода из пор при выгорании топлива может служить дополнительным источником гидрирования циркониевой оболочки твэла. Если поры становятся закрытыми на начальной стадии спе-

кания (например, при низкотемпературном спекании), то наличие в них продуктов разложения органических агентов может вызывать распухание таблеток при дальнейшем повышении температуры.

За время спекания изделия теряют до 1% своей массы в результате высвобождения избыточного кислорода и удаления органических агентов. Объемная усадка спеченных таблеток составляет 24 – 27 % и зависит от свойств исходного порошка и режимов спекания таблеток.

Высокая стоимость обогащенного урана обусловливает необходимость переработки брака и отходов, образующихся на различных стадиях производства таблеток диоксида урана. Объем таких отходов значителен и может доходить до 15 % от объема продукции. Бракованные прессовки и отходы, а также некондиционные спеченные таблетки по химическому составу идентичны штатным таблеткам. Поэтому они перерабатываются неводным окислительным методом. Остальные виды брака и отходов, а именно отходы от шлифования, зачистки оборудования, сжигания горючих материалов и некондиционные сбросные растворы, перерабатывают водными методами, включающими операции экстракционной очистки.

Дефекты спекания таблеток. Дефектами таблеток считают трещины, расслоения, недоспекание, дефекты выветривания и др.

Окружные трещины. В ряде случаев в цилиндрических компактах можно было обнаружить единственную трещину, идущую параллельно торцевой поверхности таблетки, расположенную на уровне вблизи середины компакта и простирающуюся примерно на половину пути вдоль боковой окружности. Возникало подозрение, что для данной партии порошка стандартное давление в действительности оказывалось избыточным. Было обнаружено, что снижение величины давления при окончательном компактировании устраняет этот дефект. Возможно, что при более высоком давлении компактирования упругое последействие компакта после снятия давления и вызывало этот излом в нейтральной плоскости вблизи середины высоты компакта. Окружную трещину удавалось устранить также и увеличением давления при предварительном прессовании.

Расслоения. Окружные трещины, которые называют расслоениями, вызываются одной из нижеследующих причин: прерыви-

стым движением пуансона вследствие плохой обработки стенки матрицы, или дефицита смазки на стенке матрицы, или же дефекта в гидравлическом цилиндре пресса; чтобы выявлять перебои течения смазки в цикле прессования, используют холостые движения без подачи порошка; отскоком прочных гранул; в таких случаях может помочь уменьшение давления предварительного прессования или увеличение давления окончательного прессования; неадекватная или избыточная конусность матрицы; недостаточное заполнение матрицы; неравные давления со стороны верхнего и нижнего пуансонов.

Эффект повторного спекания. При плотности прессовок около 50 %, вместо требуемых 95 – 98 % ТП проводят повторное спекание. Оно полезно, когда увеличение плотности оказалось незавершенным вследствие слишком быстрого проталкивания поддона через проходную печь или если в печи для спекания имел место временный спад температуры. Степень, до которой диоксид урана может окончательно увеличить свою плотность, зависит от гомогенности микроструктуры в не спеченном состоянии, степени пористости внутри нее и скорости нагрева. Повторное спекание не дает положительного результата для компактов, в которых выявляется дефект центральной части, являющийся результатом слишком низкой плотности из-за очень быстрого нагрева.

Возможно также, что плотность, полученная после первого спекания, частично снижается после повторного спекания. Это происходит вследствие так называемого *расспекания.* Оно свойственно, главным образом, неспеченным компактам с большими пустотами. Расспекание происходит в областях с пониженной плотностью, где усадка стеснена средней усадкой по всему телу таблетки.

Дефекты выветривания. На спеченных компактах UO_2, выгруженных из печи для спекания, иногда обнаруживаются участки непрочных зерен, легко отделяющихся от основного тела. Такие места возникают чаще на верхнем слое компактов в носителе загрузки, чем внутри. Эти незакрепленные зерна являются продуктами окисления. Данный дефект появляется, когда компакты удаляют горячими из печи и оставляют их в контакте с воздухом. При температурах свыше 230 °С окисление спеченного диоксида урана на воздухе происходит очень быстро, а любая влага, которая может в нем присутствовать, еще более увеличивает скорость окисления.

Таблица 24.20

Дефекты таблеток и способы их устранения

Дефект	Способы устранения дефектов
«Разноплотность» изделий после спекания от одного компакта к другому	Увеличить давление предварительного прессования (плотность гранул, текучесть). Просеять порошок для удаления тонко измельченного продукта и гомогенизировать гранулы. Увеличить давление окончательного прессования и время пребывания на этой операции
Низкая плотность после спекания	Увеличить давление окончательного прессования. Увеличить/уменьшить давление предварительного прессования до его оптимального значения
Беспорядочные (во многих направлениях) трещины по всему компакту	Доизмельчить порошок UO_2
Горизонтальные окружные трещины, обычно тонкие и единичные	Уменьшить давление окончательного прессования
Горизонтальные окружные трещины, толстые или тонкие, множественные, обычно, на одной стороне	Проверить качество поверхности втулки матрицы и непрерывность пленки для смазывания стенок матрицы
Расслаивание	Проверить движение пуансона, скорость выталкивания, конусность матрицы, время пребывания на операции, разность давлений внизу и наверху
Выветривание	Увеличить расход газа через печь. Проверить влажность. Выгружать из печи вполне остывшие загрузки. Размолоть или окислить-восстановить порошок
Язвы/впадины	Уменьшить скорость нагревания в цикле спекания (увеличить интервал проталкивания через печь). Обеспечить удаление связки или смазки путем испарения перед спеканием
Высокое содержание азота в спеченном UO_2	Использовать атмосферу, не содержащую азота

Влияние добавления пластификатора. Выход годного можно заметно увеличить путем добавления к диоксиду урана смазки в виде 0,3%-ного стеарата цинка со связкой. При этом возрастает прочность неспеченных компактов, возрастает их сопротивление разрушению при прессовании и выталкивании, уменьшает склонность к образованию трещин и концевых дефектов.

Таким образом, в компактном диоксиде возможны различные дефекты. Меры по устранению дефектов сведены в табл. 24.20.

Шлифование таблеток. Для обеспечения необходимых допусков на зазор «топливный сердечник – оболочка» боковые поверхности таблеток подвергают шлифованию абразивными кругами с алмазным покрытием на высокоскоростных бесцентровых шлифовальных станках. Применяют два метода шлифования: сухое и мокрое. При сухом шлифовании на поверхности таблеток образуются многочисленные сколы и трещины, а сами таблетки покрываются слоем пыли, которая адсорбирует влагу из воздуха. Однако этот метод шлифования исключает процесс сушки таблеток и уменьшает количество радиоактивных отходов.

При мокром шлифовании таблеток улучшается качество поверхности и уменьшается количество дефектов обработки. Поэтому этот метод является более предпочтительным. После мокрого шлифования таблетки сушат горячим воздухом при 120 ^{o}C или в атмосфере азота при 200 – 300 ^{o}C. Количество отходов при мокром шлифовании доходит до 2 %.

Применение шлифования увеличивает стоимость изготовления твэлов с таблеточным топливом на 8 %, что связано с увеличением брака вследствие разрушения таблеток при обработке и извлечением топлива из отходов, образовавшихся после шлифования, химическим путем.

Контрольные операции при производстве таблеток диоксида урана. Высокое качество таблеток и стабильность их характеристик обеспечиваются тщательным контролем химического состава, отношения О/М, геометрических размеров, плотности, чистоты поверхности, микроструктуры и размера зерен, влажности и содержания газов, пористости, термической стабильности, протяженности и формы трещин и сколов.

Таблица 24.21

Схема контроля качества порошка, гранул и таблеток UO_2

Материал	Содержание контроля	Частота контроля
Фторид урана	Содержание ^{235}U	По требованию
Порошок	Fe, Ni, Cu, Cr, коррозионные испытания	1 раз в месяц
Обожженный порошок	Удельная поверхность, F, O/M-отношение	Каждая партия
Порошок	^{235}U, F, O/M-отношение, H_2O, удельная поверхность	Каждая партия
Гомогенизированная партия (до 2 т)	Содержание ^{235}U	Каждая 5^{я} партия
	Ca, C, Cl, Fe, Ni, Si, плотность пор	Каждая 10^{я} партия
	B, Cr, Cu, Mn, Ni, W	Каждая 20^{я} партия
	Al, Co, In, Mg, Mo, P, Pb, Sn, Th, Ti, Tl, V, Zn, Li, Cd, Sm, Dy	Каждая 40^{я} партия
Измельченный порошок	O/M-отношение, удельная поверхность	Ежедневно
	Fe, W, H/M-отношение, Al	Раз в неделю
Гранулы UO_2	O/M-отношение, плотность пор, размеры	Каждая 10^{я} партия
	Ca, F, Si, Fe, W, U	Каждая 10^{я} партия
	^{235}U	Первые две партии и каждая 25^{я} партия
Спеченные таблетки UO_2	B, Ca, C, Cl, N, F, Mo, Si, O/M-отношение	Проба из партии 5 тыс. таблеток
	Al, Fe, Ni, P	Проба из партии 20 тыс. таблеток
	Cr, Cu, In, Li, Mg, Co, Cd, Mn, Pd, Si, Th, Ti, V, W, Zn, Dy, Sm, Gd, Eu, U-235	Проба из партии 60 тыс. таблеток
	Влажность, CO, CO_2, H_2 и N_2 при нагреве до 400 и 1000 ^{o}C в течение 2 ч	Ежедневные пробы для недельного анализа
	Металловедческие исследования. Исследование микро- и макропористости, размер зерна	Одна проба из каждых 3^{x} партий
Спеченные таблетки из ежедневного разрушаемого топливного блока	Влажность, CO, CO_2, H_2 и N_2 при нагреве до 400 и 1000 ^{o}C в течение 2 ч	1 образец в неделю
Физические испытания спеченных таблеток	Плотность, геометрия, чистота поверхности, состояние поверхности при визуальном осмотре в сравнении с допусками, термическая стабильность	

Американским национальным институтом стандартов (ANSI) выпущены стандарты, регламентирующие контрольные операции при производстве ядерного топлива. В табл. 24.21 приведена схема контроля качества порошка, гранул и таблеток UO_2, где даны объемы определений химического и изотопного состава, влажности и содержания газов, отношения O/M на разных стадиях изготовления таблеток UO_2.

Плотность таблеток измеряют многими методами: гидростатическим взвешиванием, измерением геометрических размеров и взвешиванием или радиометрическим методом по поглощению γ-излучения.

Контроль пористости производят оптическими методами, с помощью анализа реплик ртутной порометрией. Оптическими методами определяют поры величиной 2 мкм и более на поверхности таблеток, созданные растворимыми примесями, смазочными материалами, случайными неспрессовками и т.п. Величина этой пористости практически постоянна для каждого технологического процесса. С помощью анализа реплик определяют поры величиной менее 2 мкм. При этом точность измерения низкая (более 1 % пор не определяется). Такого рода пористость образуется в результате спекания частиц диоксида урана на стыке зерен или вследствие движения границ зерен и зависит от качества порошка, а также условий изготовления и спекания таблеток. Метод ртутной порометрии с использованием, например, установки «Porosimetr 4000», позволяет определять величину пористости, распределение пор по размерам и средний размер пор.

Контроль на «доспекаемость» (термическую стабильность) проводится для оценки склонности таблеток к радиационной доспекаемости на начальной стадии выгорания топлива. Он заключается в нагреве спеченных таблеток до 1700 – 1750 °С, т.е. выше их температуры спекания, и выдержке при этой температуре в среде Ar – 7 % H_2. При этом происходит уменьшение диаметра таблетки, которое не должно превышать 0,3 – 0,5 %. Отношение O/M таблеток чаще всего контролируется методом полярографии или методом эдс твердоэлектролитной гальванической ячейки. Допуск на доспекаемость зависит от допусков на наружный размер и внутренний диаметр твэльных труб.

Микроструктура, т.е. размер зерен и их распределение, контролируется металлографическими методами, из которых значительный интерес представляет применение оптического анализатора изображений с построением распределения зерен по размерам.

Отбраковка таблеток, имеющих трещины, должна проводиться на стадиях прессования и спекания. Определяемые визуально (на соответствие эталонам) дефекты на торце должны иметь протяженность менее одной четверти окружности и глубину не более 0,5 мм, причем занимаемая ими площадь должна составлять менее 25 %. Растрескивание всего торца и по телу таблеток не допускается.

Общее содержание влаги и водорода в таблетках определяют нагревом последних до 1200 °С и переносом выделившихся влаги и водорода с помощью газа-носителя в реактор-окислитель, где водород превращается в воду. Суммарное количество воды измеряют кулонометрическим датчиком влажности. Разработан также метод термической экстракции в вакууме технологических газов и воды из таблеток, нагреваемых до 1600 °С, с одновременной регистрацией их содержания путем измерения давления в аналитическом объеме установки за фиксированный промежуток времени. Этот метод позволяет также определять концентрацию выделившихся водорода и воды с помощью специальных датчиков.

Геометрические параметры и, в первую, очередь диаметр таблеток при малых масштабах производства контролируются вручную. При крупномасштабном производстве этот вид контроля автоматизирован и осуществляется с помощью лазерных микрометров, роботизированных комплексов, оптоэлектронных устройств.

Получение и использование гранулированного топлива

Рассмотрим требования к *гранулированному* оксидному топливу. Для снижения пылеобразования при технологических операциях производства оксидного топлива, более полной их автоматизации и упрощения дистанционным управлением производственным циклом значительный интерес представляет получение оксидного топлива в виде гранул, которые могут использоваться как для снаряжения виброуплотненных твэлов, так и для производства таблеток.

Гранулированное топливо должно иметь высокую плотность, равную не менее 95 % теоретической плотности (ТП), сферическую

форму и достаточную прочность, чтобы не разрушаться при технологических и транспортных операциях. Кроме того, для снаряжения виброуплотненных твэлов требуется несколько фракций гранул с разной, но строго заданной крупностью частиц.

Гранулированное топливо также должно иметь высокую гомогенность по составу и хорошо растворяться в азотной кислоте. Из всех изученных и разработанных способов получения гранулированного топлива основным является золь-гель процесс. Существуют две его разновидности: внешнего и внутреннего гелеобразования.

В *методе внешнего гелеобразования* высокодисперсный коллоидный раствор, так называемый золь, получают путем добавления в азотнокислый раствор солей урана и плутония специальных водорастворимых загустителей, например, поливинилового спирта, полиакриламида, метилэтилцеллюгозы и др., и веществ, модифицирующих поверхности глобул, например, формамид, изобутиловый спирт, карбамид и др. Принципиальная схема технологического процесса представлена на рис. 24.125.

Процесс гелеобразования осуществляется путем капельного диспергирования золя в раствор аммиака. Гидролиз солей урана и плутония осуществляется в объеме капли золя за счет транспортной реакции (диффузии) аммиака через ее поверхность. Сохранение сферического вида и формирование структуры геля при протекании процессов гидролиза идет за счет присутствия в исходном растворе загустителя и модификатора.

При сушке гель-сфер происходит их усадка, появляются новые типы связей – глобокоагуляционные контакты, приводящие к упрочнению структуры геля, а на более глубоких стадиях сушки между глобулами возникают и кристаллизационные контакты, которые в определенных условиях могут привести к формированию жесткого прочного пористого каркаса. После прокаливания, восстановления и спекания получают плотные (96 – 98 % ТП) или пористые (85 – 90 % ТП) микросферы.

Метод внутреннего гелеобразования дает возможность получать гранулы высокой степени сферичности и текучести в широком интервале плотностей, что позволяет использовать их как для изготовления твэлов методом виброуплотнения, так и в качестве исходного материала для прессования топливных таблеток. В этом методе процесс гелеобразования осуществляется за счет термиче-

ской нестойкости «доноров» аммиака, предварительно вводимых в исходный раствор.



Рис. 24.125. Технологическая схема получения гранулированного оксидного топлива методом внешнего гелеобразования

В качестве «доноров» аммиака обычно используют карбамид и гексаметилентерамин (ГМТА). В этом случае метастабильный исходный раствор получают при интенсивном перемешивании и охлаждении до +10÷ – 10°С путем растворения сухих карбамида и ГТМА в растворе солей актинидов или путем смешивания двух растворов.

По этой технологии, схема которой приведена на рис. 24.126, исходные кислотно-дефицитные растворы нитрата уранила и азотно-кислого плутония смешивают и к ним добавляют при темпера-

туре – 10÷+10 °С карбамид и ГМТА в виде раствора с концентрацией 3 моля на литр по каждому компоненту.

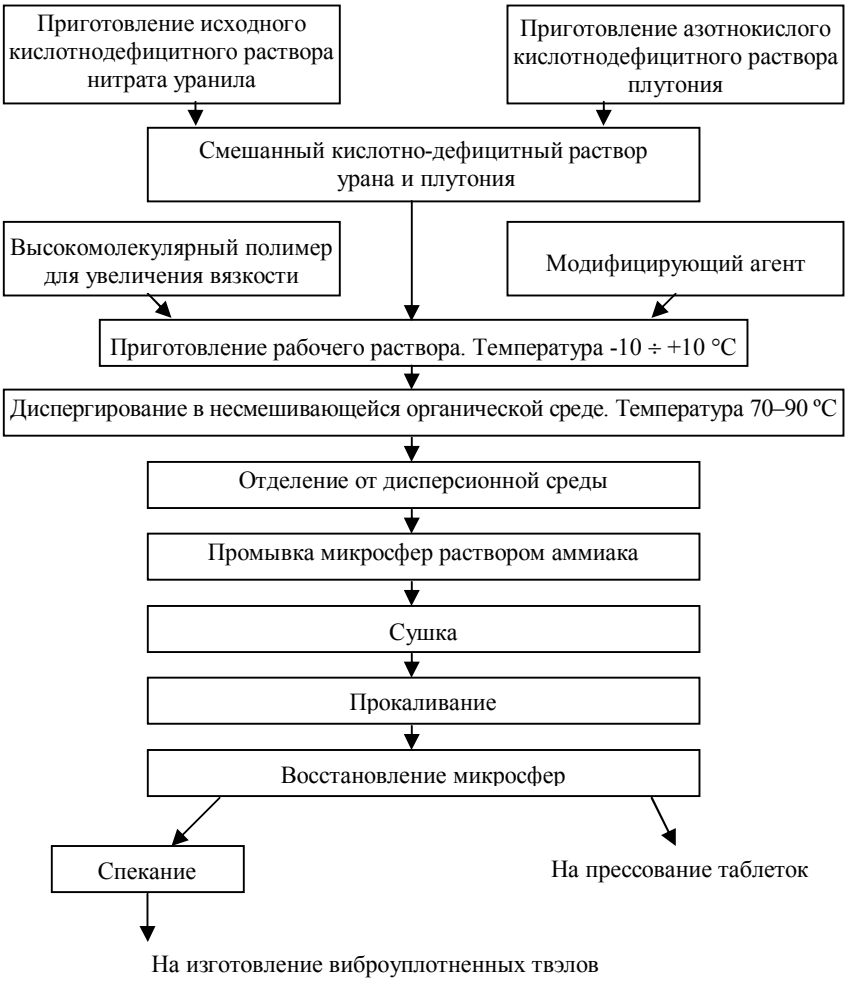


Рис. 24.126. Технологическая схема получения гранулированного МОХ-топлива методом внутреннего гелеобразования

Охлажденный до – 10÷+10 °С рабочий раствор капельно диспергируют в нагретую до 85 °С дисперсионную среду, не смеши-

вающуюся с водой (вазелиновое и силиконовое масла, три- и тетрахлорэтилен).

В процессе движения капель в дисперсионной среде они нагреваются, происходит гидролиз гелеобразования в их объеме. Размер получаемых микро сфер формируется на стадии диспергирования рабочего раствора в дисперсионную среду. Он зависит от диаметра капилляра и скорости истечения рабочего раствора. Наложение вибрации на струю рабочего раствора позволяет существенно снизить разброс размеров получаемых капель и повысить производительность процесса диспергирования. Изменяя частоту колебаний, диаметр капилляра и скорость истечения можно варьировать размер капель и, следовательно, гель-сфер в широком диапазоне размеров.

Термообработка микросфер. Режим сушки выбирают в зависимости от назначения микросфер. Для изготовления виброуплотненных твэлов требуются микросферы с высокой плотностью, поэтому сушку проводят на воздухе при минимальной температуре. В этом случае размеры кристаллитов будут минимальными и при спеканий микросфер легко получают плотность до 98 % ТП.

Если микросферы предполагается использовать для прессования таблеток, сушку проводят при высокой упругости паров воды и высокой температуре слоя гель-сфер, что обеспечивается, например, в аппарате сушки без продува воздуха. Это снижает усадку гель-сфер и одновременно обеспечивает рост кристаллов.

Высушенные гель-сферы подвергают прокаливанию при 600 – 700 °С с целью более полного удаления воды, аммиака и остатков ГМТА с карбамидом.

Основное влияние на физические (удельная поверхности плотность, размер кристаллитов) и механические свойства микросфер (прочность, модуль упругости) оказывает температура прокаливания. При получении микросфер для виброуплотненных твэлов спекание ведут в атмосфере водорода при 1600 °С в течение 4 ч.

Для получения твэлов с виброуплотненными сердечниками с высокой эффективной плотностью (~90 % ТП) производят микросферы трех фракций с диаметром 1200, 300 и 30 – 50 мкм в соотношении 40:10:1.Микросферы, предназначенные для прессования таблеток, должны иметь высокую плотность и небольшую прочность. Поэтому они подвергаются только прокаливанию при тем-

пературе 600 °С. В зависимости от качества исходных микросфер и режима прессования таблетки могут иметь разную плотность и микроструктуру.

Производство виброуплотненного топлива. В России первые эксперименты по использованию виброуплотненного оксидного топлива (ВОТ) для реакторов на быстрых нейтронах были начаты в ГНЦ РФ ВНИИНМ. Затем, в связи с развертыванием исследований по перспективному замкнутому топливному циклу реакторов на быстрых нейтронах, эти исследования были продолжены в ГНЦ РФ НИИАР, где в качестве первого этапа предполагались работы по созданию автоматизированной дистанционно-управляемой линии для изготовления виброуплотненных твэлов и ТВС с целью утилизации высокофонового плутония.

По мнению разработчиков, твэлы с виброуплотненным оксидным топливом можно рассматривать как альтернативу таблеточному топливу при создании замкнутого топливного цикла реакторов на быстрых нейтронах с использованием пирохимического метода переработки отработавшего ядерного топлива – метода, обеспечивающего оптимальный путь получения гранулированного топлива для виброуплотнения.

В отличие от традиционных водных методов переработки ядерного топлива в основу этих работ были положены принципы сухой технологии с использованием пироэлектрохимических методов переработки высокоактивного ядерного топлива в солевых расплавленных системах с получением *гранулята,* непосредственно пригодного для изготовления твэлов методом виброуплотнения. Так как полученный гранулят имел высокую радиоактивность, то технология его производства и изготовление виброуплотненных твэлов и ТВС были реализованы в горячих камерах, в том числе с использованием автоматизированных дистанционно управляемых процессов. Специфика состоит в том, что ВОТ спекается в процессе эксплуатации в реакторе, поэтому в настоящем разделе кратко рассмотрим принципы получения гранул оксидного топлива и его компактирование в оболочке виброуплотнением.

В НИИАР разработан пирохимический метод (технологический процесс) получения гранул оксидного топлива – гранулята. Схема организации пирохимических процессов показана на рис. 24.127. Отличительной особенностью пирохимической технологии являет-

ся проведение всех операций получения осадков в одном аппарате хлораторе – электролизере. Основные стадии процесса пирохимической переработки: растворение исходных продуктов (или отработавшего ядерного топлива) в расплаве солей; выделение из расплава кристаллического диоксида плутония или электролитических диоксидов плутония и урана; обработка катодного осадка и получение гранулированного топлива.

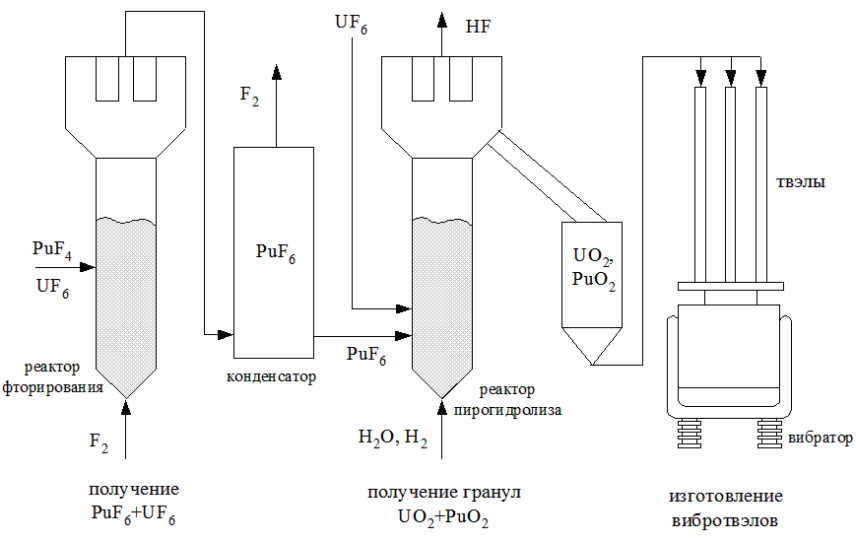


Рис. 24.127. Схема получения гранулята UO_2+PuO_2

В качестве топлива использовался гранулят различного происхождения (пироэлектрохимический, золь – гель, дробленые таблетки, пирогидролизный, полученный прямой конверсией гексафторида урана в диоксид) и состава (UO_2, PuO_2, (U + 5 % Pu) O_2, (U + 30 % Pu) O_2, (U,Pu)O_2 + U, (U,Pu)O_2 + Gd). В качестве выгорающего поглотителя в состав топливного сердечника на стадии смешивания вводился порошок металлического гадолиния. В ходе этих работ подтверждены ранее полученные закономерности по выбору оптимального фракционного состава для достижения необходимой эффективной плотности. Разработанная технология обеспечивает неравномерность распределения компонентов топливного сердечника не хуже ±5 %.

Прямой выход гранулята диоксида урана составляет 95 – 98 %. Безвозвратные потери урана не превышают 0,1 %. Опытная установка пирогидролиза с реактором КС имела производительность ~0,5 кг UO_2 в час. Для коррекции кислородного потенциала топлива и устранения влияния технологических примесей в состав гранулированного топлива на стадии приготовления порции порошка на один твэл вводится геттер в виде гранул металлического урана. Частицы порошка геттера имеют форму близкую к сферической с максимальным диаметром до 100 мкм. Технологический процесс обеспечивает равномерность распределения геттера по длине топливного сердечника в пределах ≤5 % от номинального уровня. Содержание геттера было оптимизировано с учетом термодинамических характеристик и необходимости достижения требуемого достехиометрического кислородного потенциала топлива.

Использование топливной композиции с добавкой геттера $(UPu)O_2 + U$ позволяет полностью исключить коррозионные процессы при последующем облучении твэлов, обусловленные наличием цезия и галогенов, а также возможными технологическими примесями, что практически расширяет предел по выгоранию из-за физико-химического взаимодействия топливо-оболочка. Гранулят диоксида урана, полученный методом пирогидролиза показан на рис. 24.128.

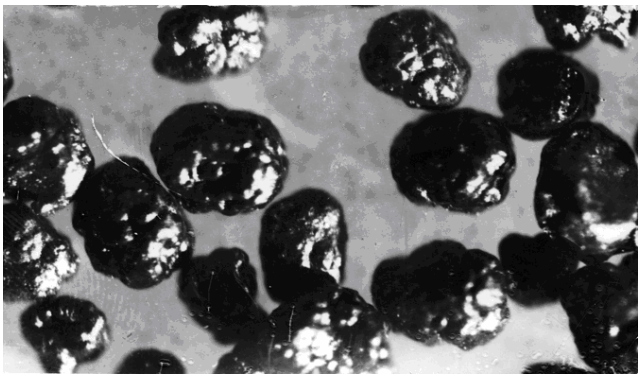


Рис. 24.128. Гранулят диоксида урана, полученный пирогидролизом

Процесс прямой конверсии гексафторида урана в гранулированный оксид заключается в следующем. В нагретый реактор, в кото-

ром потоком инертного газа (или азота) снизу создается «кипящий слой» (КС) частиц («затравки») диоксида урана вводятся газообразный гексафторид и смесь паров воды и водорода. При температуре 700 – 900 °С протекает реакция пирогидролиза:

$$UF_6 + 2H_2O + H_2 \Leftrightarrow UO_2 + 6HF.$$

В результате многоциклового взаимодействия циркулирующих частиц КС с гексафторидом и последующего обесфторивания микрослоев фторидов с образованием диоксида урана частицы КС растут в виде шарообразных гранул, достигая размеров от ~100 до 1200 мкм. Необходимые для изготовления твэлов методом виброуплотнения частицы размером менее 100 мкм получают дроблением промежуточных фракций. Интенсификация процесса путем перегрева частиц за счет пропускания через КС электрического тока позволила увеличить температуру обесфторивания и спекания частиц до 1400 – 1600 °С, и сделать процесс пирогидролиза практически одностадийным. Прямой выход гранулята диоксида урана составляет 95 – 98 %, на фильтрах улавливается 2 – 5 % урана в виде пыли оксидов и оксидофторидов; безвозвратные потери урана не превышают 0,1 %. При промышленном использовании процесса пирогидролиза основная часть технологического газа (азот + водород) после конденсации фтористоводородной кислоты может быть возвращена в реактор пирогидролиза, т.е. зациклована. Гранулят диоксида урана, полученный методом пирогидролиза, характеризуется следующими показателями:

- пикнометрическая плотность частиц 10,6 – 10,8 г/см^3;
- насыпная плотность 6,9 ± 0,1 г/см^3;
- текучесть 22 ± 2 г/с;
- кислородный коэффициент О/М 1,995 ± 0,005;
- содержание фтора $< 5 \times 10^{-3}$ масс %;
- содержание остальных примесей соответствует ТУ на ядерное топливо.

Технология виброуплотнения. Основная цель виброуплотнения гранулированного топлива в оболочке твэла – получение эффективной максимальной плотности топливного сердечника при равномерном ее распределении по длине твэла, как при использовании гомогенной (UO_2), так и механической ($UO_2 + PuO_2$) смеси гранул. Используют два способа изготовления: метод инфильтра-

ции (пропитки) каркаса для сферических частиц и высокоэнергетическое уплотнение частиц неправильной формы при одновременной загрузке всех фракций гранулята в оболочку твэла.

Изготовление твэлов с гранулированным топливом проводится по стандартной процедуре (в перчаточных боксах или защитных камерах). Основные преимущества технологии виброуплотнения и твэлов с виброуплотненным топливом: простота и надежность производственного процесса за счет меньшего количества технологических и контрольных операций, облегчающего автоматизацию и дистанционное управление; возможность использования гранулята любой формы: как гомогенного состава, так и в виде механической смеси; меньшее, по сравнению с таблеточным сердечником, термомеханическое воздействие виброуплотненного сердечника на оболочку при набросах мощности реактора; возможность изготовления твэлов произвольного профиля; ослабленные требования к внутреннему диаметру оболочек твэлов; возможность применения топливных сердечников с легко варьируемыми параметрами и на основе многокомпонентных композиций.Преимущество всей технологии производства виброуплотненного топлива могут наиболее полно проявиться при реализации *пристанционного* замкнутого топливного цикла реакторов на быстрых нейтронах, в котором используется высокоактивное (регенерированное) топливо.

В результате виброуплотнения эффективная плотность топливного сердечника для твэлов реакторов на быстрых нейтронах составляет 8,9 – 9,4 г/см^3. Для сравнения, эффективная плотность таблетированного топлива аналогичного типа твэлов равна 8,5 – 8,6 г/см^3. Неравномерность распределения эффективной плотности топливного сердечника и плутония вдоль оси не превышает 5 % номинального уровня. В реакторе БН-600 проводятся испытания ТВС с виброуплотненным уран – плутониевым оксидным топливом.

24.3.2.Структурно-фазовое состояние диоксидов

Диаграмма состояния системы уран–кислород. Система уран-кислород является одной из наиболее сложных. Она содержит, по крайней мере, 10 оксидных фаз, многие из которых имеют по несколько полиморфных модификаций. Хотя эта система иссле-

довалась во многих работах, все еще имеются расхождения в интерпретации отдельных частей ее диаграммы состояния.

Три оксида урана – диоксид UO_2, закись-окись U_3O_8 и триоксид UO_3 известны уже более ста лет. Исследования последних лет показали, что возможно существование монооксида UO, а также таких соединений урана с кислородом, как U_4O_9, U_3O_7, U_2O_5, и что эти соединения, как и три ранее известных оксида, не являются стехиометрическими, и в действительности существует разнообразие нестехиометрических форм. Было показано существование в системе U – O нескольких фаз UO, UO_2, U_4O_9, U_3O_7, U_3O_8, α-UO_3, β-UO_3.

При изучении системы уран – кислород обнаружено несколько гомогенных областей с переменным составом урана и кислорода. Одна из таких областей лежит, например, между составами UO_2 – $UO_{2,25}$. Существование стабильной фазы монооксида урана не доказано.

Монооксид урана. Низший оксид урана встречается только в виде тонких пленок на уране или включений в металл. Это хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском. По различным данным, его плотность составляет 13,6 – 14,2 г/см^3. Монооксид имеет кубическую решетку типа NaCl. По мнению некоторых исследователей, при обычных условиях в свободном состоянии UO не существует. Основная трудность его получения связана с тем, что он устойчив только при высоких температурах.

Диоксид урана UO_2 (точнее, $UO_{2\pm x}$) – вещество темно-коричневого цвета с кристаллической структурой флюорита типа CaF_2. Это нестехиометрическое соединение может иметь состав от $UO_{1,68}$ до $UO_{2,28}$.

Оксиды U_4O_9 и U_3O_7 образуют самостоятельные фазы нестехиометрического состава. Для оксида U_3O_7 характерно наличие метастабильных тетрагональных фаз. Существует, по крайней мере, пять таких фаз, которые при температуре выше 600 °С распадаются с образованием соответственно UO_2 и U_4O_9 или U_4O_9 и $UO_{2,6}$. При температуре выше 600 °С в системе U – O в области от U_4O_9 до U_3O_8 исчезают все метастабильные тетрагональные оксиды, и в равновесии находятся фаза U_4O_9 и фаза с ромбической структурой закиси-окиси.

Закись-окись урана U_3O_8 – нестехиометрическое соединение, имеющее несколько модификаций в зависимости от условий приготовления. Цвет вещества – от зеленого до оливково-зеленого и черного. Закись-окись образуется при окислении на воздухе диоксида урана и при прокаливании на воздухе до красного каления (650 – 900 °С) любого оксида урана, гидрата оксида или соли урана и летучего основания или кислоты.

Оксид U_3O_8 рассматривают иногда как $UO_2 \cdot 2UO_3$ на основании того, что при растворении его в растворе присутствуют U^{4+} и $2UO_2^{2+}$. Однако доказано, что все атомы урана в U_3O_8 структурно эквивалентны и несут равный средний положительный заряд $5\frac{1}{3}$.

Триоксид урана UO_3 – один из промежуточных продуктов в производстве чистых солей урана, встречающихся также в некоторых окисленных урановых рудах. UO_3 – оранжево-желтый порошок, существующий в одной аморфной и пяти кристаллических формах, плотностью 5,92 – 7,54 г/см^3.

Фазовые равновесия в системе уран – кислород в области, прилегающей к диоксиду урана, показаны на рис. 24.129.

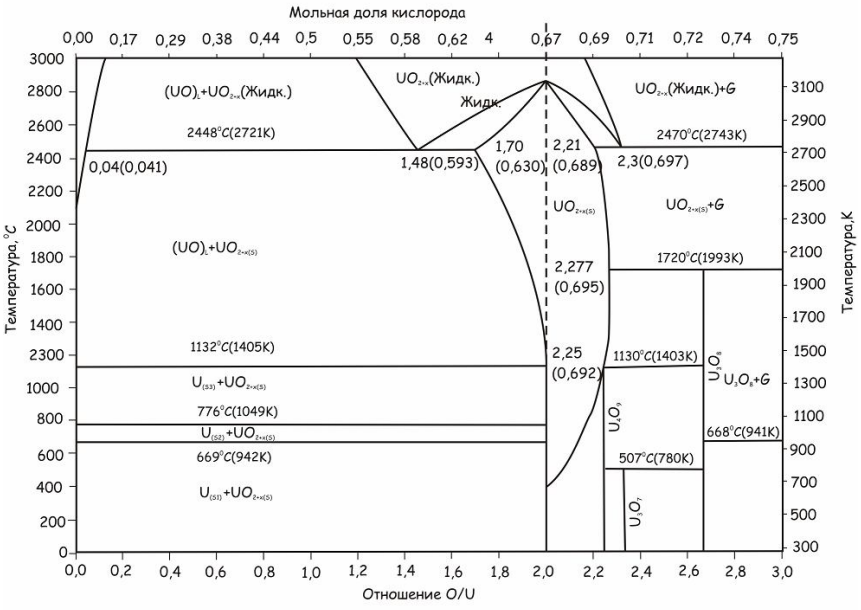


Рис. 24.129. Диаграмма состояния системы уран–кислород

Диоксид урана плавится конгруэнтно при ~3150 К. Его область гомогенности изменяется в широких пределах в зависимости от температуры и отношения O/U. Достехиометрический диоксид урана UO_{2-x} существует только при температурах выше 1500 К. Минимальная растворимость урана в UO_{2-x} имеет место при монотектическом равновесии при 2740 ± 30 К и соответствует составу 1,68; растворимость x описывается выражением

$$\ln(x) = 3{,}678 - 12675/T. \qquad (24.12)$$

Максимальная растворимость кислорода в UO_{2+x} увеличивается с температурой, по крайней мере, до 1352 К, где она соответствует значению O/U = 2,28. Оксидная фаза U_4O_9 образуется по перитектоидной реакции при температуре 1396 ± 5 К, имеет ГЦК решетку и сравнительно узкую область гомогенности. Максимальная растворимость кислорода в этой фазе соответствует значению O/U = 2,25.

Диаграмма состояния системы плутоний–кислород. В системе плутоний – кислород идентифицированы четыре оксидные фазы: гексагональный оксид Pu_2O_3 (β-Pu_2O_3), имеющий структуру полуторных оксидов; кубический полуторный оксид (α-Pu_2O_3), стабильный при температурах ниже 600 К; кубический оксид $PuO_{1,61}$ и диоксид плутония PuO_2. Ориентировочная фазовая диаграмма системы плутоний-кислород представлена на рис. 24.130.

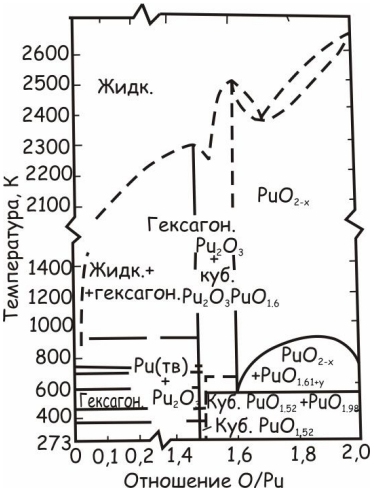


Рис. 24.130. Диаграмма состояния системы плутоний–кислород

Диоксид плутония имеет ГЦК структуру флюорита и для него возможен значительный дефицит кислорода, зависящий от температуры и парциального давления кислорода. Согласно последним данным, представленным на рис. 24.131, где изображены два варианта участка диаграммы состояния системы плутоний–кислород (1, 2, 3 – двухфазные области для которых химические

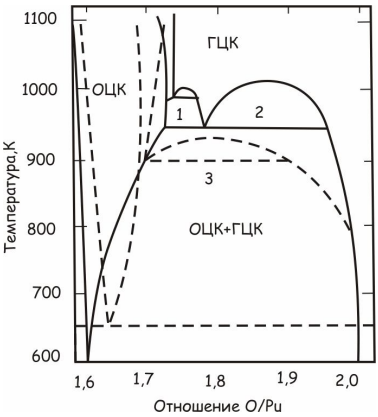


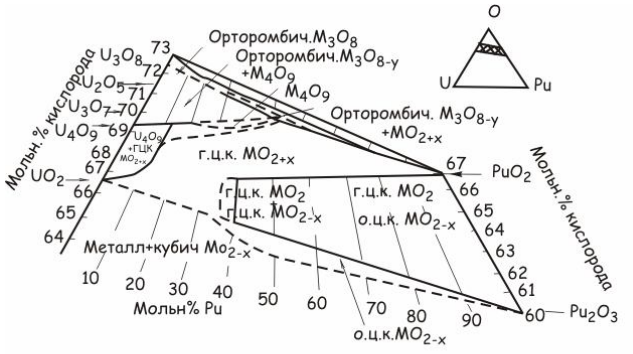
Рис. 24.131. Участок диаграммы состояния системы плутоний – кислород

потенциалы кислорода показаны на рис. 24.131), выше 1000 К фаза PuO_{2-x} имеет широкую область гомогенности, распространяющуюся до состава $PuO_{1,72}$. Вблизи него находится узкая двухфазная область, состоящая из PuO_{2-x} и фазы с решеткой ОЦК, которая существует в области составов от $PuO_{1,70}$. до $PuO_{1,61}$. Границы этой фазы выше 1000 К точно не установлены. При температурах выше 650 К в равновесии с фазой $PuO_{1,61}$. находится гексагональная фаза Pu_2O_3, область существования которой простирается до значения O/Pu = 1,5 при 1970 К.

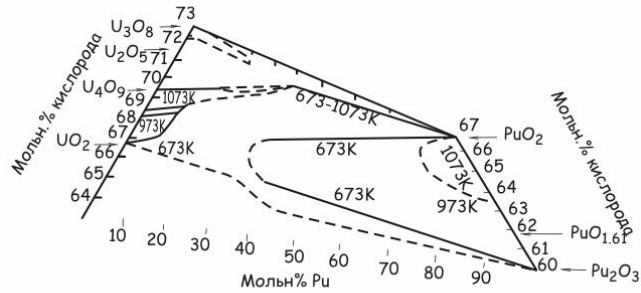
Диаграмма состояния системы уран–плутоний–кислород. Тройная диаграмма состояния системы U–Pu–O имеет чрезвычайно сложный характер, и она изучена лишь частично на наиболее практически важном участке, прилегающем к псевдобинарному разрезу $UO_2 – PuO_2$. На рис. 24.132 показаны участки этой диаграммы между $UO_{1,88} – U_3O_8$ и $PuO_2 – PuO_{1,5}$ при всех концентрациях плутония в области температур от комнатной до 1073 К.

Диоксиды урана и плутония, обладающие изоморфными решетками, образуют непрерывные ряды твердых растворов. Введение диоксида плутония в диоксид урана расширяет области гомогенности последнего, включая достехиометрическую область, вследствие чего смешанные оксиды урана и плутония имеют как до-, так и застехиометрические составы, и их принято записывать в виде $(U,Pu)O_{2\pm x}$. Восстановление смешанных диоксидов урана и плутония $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ с содержанием плутония $y > 0,4$ до достехиометрического состава приводит к образованию при комнатной температуре двух фаз $MeO_{2,00}$ и MeO_{2-x}. При нагреве эта двухфазная область сохраняется, в то время как границы однофазной области, где существует фаза $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$, смещаются. Восстановление смешанных оксидов с $y < 0,4$ не сказывается на существовании однофазной области фазы $U_{1-y}Pu_yO_{2\pm x}$ при всех температурах. Ее частичное

окисление при значениях y < 0,5 вызывает появление однофазной области MeO_{2+x}, которая переходит в двухфазную область, содержащую фазы MeO_{2+x} и Me_4O_9. Дальнейшее окисление приводит к исчезновению фазы MeO_{2+x} и появлению двухфазной области, где фаза Me_4O_9 находится в равновесии с фазой Me_3O_{8-z}.



а



б

Рис. 24.132. Участки тройной диаграммы состояния системы уран–плутоний–кислород между $UO_{1,88}$-U_3O_8 и PuO_2-$PuO_{1,5}$: *а* – при $T_{комн}$; *б* – при 1073 К

Кристаллическая структура и межатомная связь. Простые и смешанные оксиды урана и плутония кристаллизуются в гранецентрированную кубическую структуру типа CaF_2. В случае смешанных оксидов урана и плутония ионы урана и плутония занимают узлы в центре граней куба. Внутри каждой элементарной ячейки имеется куб, вершины которого заняты ионами кислорода.

Основной характер межатомной связи в $(U,Pu)O_2$ – ионный с некоторой долей ковалентной связи.

Фазовое состояние и микроструктура. Оксиды урана и плутония образуют твердый раствор, т.е. атомы плутония замещают атомы урана в катионной подрешетке в количестве, соответствующем содержанию плутония. В системе $UO_2 – PuO_2$ область твердых растворов простирается до содержания оксида плутония ~30 %.

Таблетки МОХ-топлива из $(U,Pu)O_2$ имеют структуру, состоящую из однородных зерен твердого раствора. В то же время при производстве МОХ-топлива из смеси порошков UO_2 и PuO_2 взаимодействие между ними при спекании таблеток может происходить не полностью, вследствие чего в таблетках обнаруживаются два твердых раствора с различным содержанием плутония. Основу такой структуры составляет твердый раствор $(U,Pu)O_2$, в котором имеются отдельные участки с большим содержанием урана.

Стехиометрия оксидов. Смешанные оксиды урана и плутония относятся к нестехиометрическим оксидам и в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в окружающей газовой среде могут в широких пределах изменять содержание кислорода в кристаллической решетке, характеризуемое отношением количества атомов кислорода к количеству атомов металла в оксиде (отношение O/M, где M = U+Pu) или степенью нестехиометрии, определяемой как $x = O/M – 2$. Напомним, что для застехиометрических смешанных оксидов ($O/M > 2$) величина x имеет положительное значение, а для достехиометрических ($O/M < 2$) – отрицательное; при $x = 0$ состав оксида соответствует стехиометрическому составу. Поэтому в общем виде химическая формула нестехиометрического смешанного оксида имеет вид $(U_{1-y},Pu_y)O_{2\pm x}$, где y – мольная доля PuO_2.

Отклонение смешанных оксидов урана и плутония от стехиометрического состава возможны потому, что эти элементы обладают многими валентными состояниями. У урана наиболее устойчивы валентные состояния U^{4+}, U^{5+} и U^{6+}, а у плутония – Pu^{3+} и Pu^{4+}. В стехиометрическом диоксиде ионы урана и плутония имеют заряд 4+. При удалении или добавлении к стехиометрическому оксиду некоторого количества ионов кислорода определенная часть катионов должна изменить валентность, чтобы сохранить электрическую нейтральность твердого тела. Добавление одного иона O^{2-} требует,

чтобы два иона U^{4+} превратились в ионы U^{5+}, поэтому доля пятивалентного урана в оксиде UO_{2+x} равна $2x$. Аналогично, электронейтральность оксидов плутония PuO_{2-x} поддерживается путем превращения части ионов Pu^{4+} в Pu^{3+}. Доля плутония, находящегося в 3-валентном состоянии в PuO_{2-x}, равна $2x$.

Отклонения от стехиометрии сопровождаются появлением дефектов Френкеля в подрешетке ионов кислорода. Избыток кислорода в UO_{2+x} вызывает образование ионов в межузлиях в структуре флюорита. Недостаток кислорода в PuO_{2-x} проявляется как вакансии в подрешетке кислорода. Подрешетка катионов остается идеальной даже если O/M отличается от двух, т.е. ионы урана или плутония распределены по всем имеющимся положениям в подрешетке катионов.

В МОХ-топливе застехиометрического состава $(U,Pu)O_{2+x}$ присутствие ионов Pu^{5+} и Pu^{6+} маловероятно, так как застехиометрический оксид PuO_{2+x} не образуется даже при температурах выше 2300К. Заряды, вводимые в кристалл $(U,Pu)O_{2+x}$ при добавлении в него кислорода, компенсируются, по-видимому, окислением части ионов урана до валентных состояний +5 или +6 (так же как и в чистых оксидах урана), в то время как плутоний остается в катионной подрешетке в виде Pu^{4+}.

В достехиометрическом МОХ-топливе $(U,Pu)O_{2-x}$ восстановление катионов плутония протекает легче, чем катионов урана. Поэтому достехиометрические смешанные оксиды урана и плутония содержат в катионной подрешетке U^{4+} и смесь катионов Pu^{3+} и Pu^{4+}.

Средняя валентность ионов плутония V_{Pu} в достехиометрическом смешанном оксиде с данными значениями x и y может быть легко определена из условия электрической нейтральности. Также может быть найдена и средняя валентность ионов урана V_U в застехиометрическом оксиде любого состава. Для достехиометрического оксида $(U_{1-y},Pu_y)O_{2-x}$:

$$V_U = 4; \qquad V_{Pu} = 4 - \frac{2x}{y}, \tag{24.13}$$

а для застехиометрического оксида $(U_{1-y},Pu_y)O_{2+x}$:

$$V_{Pu} = 4; \qquad V_U = 4 + \frac{2x}{y}, \tag{24.14}$$

где x – в обоих уравнениях считается положительным.

В смешанных оксидах урана и плутония до- и стехиометрического состава характерными типами дефектов кристаллической структуры, также как и в PuO_{2-x}, являются, по-видимому, кислородные вакансии и межузельные катионы. Кроме того, возможно также упорядочение кислородных вакансий. В кристаллической структуре застехиометрических смешанных оксидов, по аналогии с UO_{2+x}, естественно предположить доминирование сложных дефектов, образованных междоузельными анионами и вакансиями.

24.3.3. Физико-химические свойства диоксидов

Кислородный потенциал. Простые и смешанные оксиды урана и плутония при заданной температуре характеризуются определенным парциальным давлением газообразного кислорода, находящегося в термодинамическом равновесии с оксидом. Величину, представляющую собой свободную энергию, приходящуюся на моль кислорода в твердом теле, называют *кислородным потенциалом* и описывают следующим выражением:

$$\Delta\overline{G}_{O_2} = RT \ln p_{O_2}, \qquad (24.15)$$

где p_{O_2} – равновесное парциальное давление кислорода над оксидом при температуре T, а R – газовая постоянная.

Кислородный потенциал является весьма важной характеристикой топливных оксидов, так как: определяет интенсивность взаимодействия продуктов деления с оболочкой твэла; контролирует химическое состояние продуктов деления, их взаимодействие с топливом, вклад в распухание, летучесть и перераспределение компонентов топлива; влияет на давление паров компонентов топлива и контролирует, таким образом, перераспределение урана и плутония в МОХ-топливе; оказывает влияние на теплопроводность, ползучесть, диффузионную подвижность и многие другие свойства оксидного топлива.

Связь между парциальными молярными энтальпией $\Delta\overline{H}_{O_2}$ и энтропией $\Delta\overline{S}_{O_2}$ растворения кислорода в твердом теле, которые в первом приближении не зависят от температуры, выражается через

кислородный потенциал с помощью известного соотношения (см. п. 4.1):

$$\Delta\overline{G}_{O_2} = \Delta\overline{H}_{O_2} - T \cdot \Delta\overline{S}_{O_2}. \qquad (24.16)$$

Зависимость равновесного парциального давления кислорода в системе уран – кислород от температуры и отношения O/U показана на рис. 24.133.

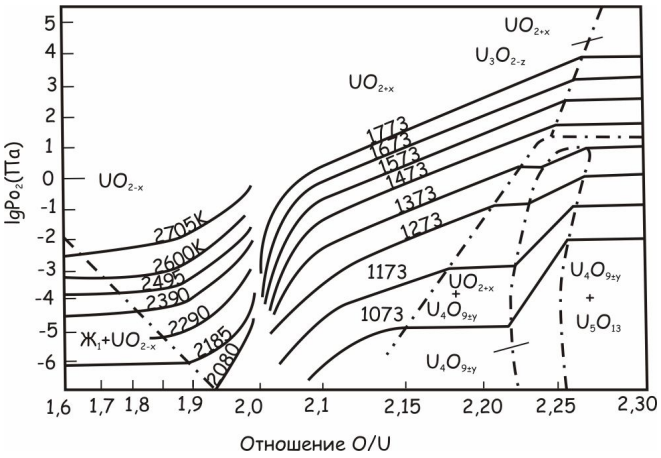


Рис. 24.133. Зависимость равновесного парциального давления кислорода в системе уран–кислород от отношения O/U при разных температурах

В двухфазной области Ж + UO_{2-x} равновесное парциальное давление кислорода от отношения O/U не зависит. В достехиометрической области UO_{2-x} давление p_{O_2} имеет весьма низкие значения даже при высоких температурах. В застехиометрической области равновесные парциальные давления существенно выше и они возрастают как с ростом температуры, так и с отношением O/U. В двухфазных областях UO_{2+x}+$U_4O_{9\pm y}$ и UO_{2+x}+U_3O_{8-z} их значения от отношения O/U не зависят. Вблизи стехиометрического состава парциальные давления кислорода резко изменяются в зависимости от O/U как в до-, так и в застехиометрической областях. Полученное расчетным путем изменение $\Delta\overline{G}_{O_2}$ UO_{2+x} от температуры и O/U представлено на рис. 24.134.

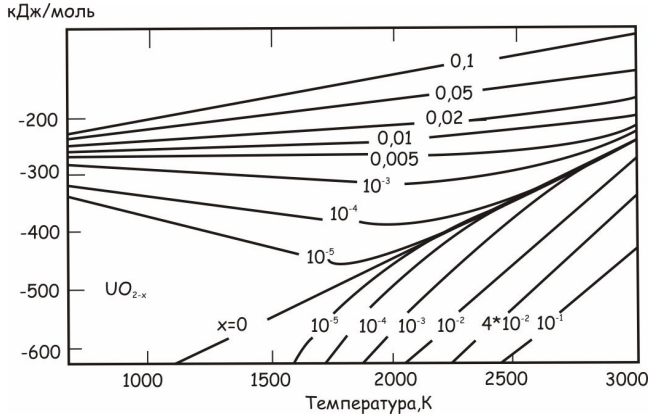


Рис. 24.134. Расчетные зависимости кислородного потенциала UO_2 в зависимости от температуры и отношения кислород/уран

Прямая, соответствующая значению $x = 0$, показывает изменение $\Delta\overline{G}_{O_2}$ диоксида урана стехиометрического состава с ростом температуры. Линии, лежащие выше ее, описывают изменение $\Delta\overline{G}_{O_2}$ застехиометрических, а линии, лежащие ниже – достехиометрических оксидов. При фиксированных значениях O/U изменение $\Delta\overline{G}_{O_2}$ с ростом температуры имеет нелинейный характер (см. рис. 24.134), что не позволяет экстраполировать низкотемпературные значения $\Delta\overline{G}_{O_2}$ в область высоких температур, и наоборот.

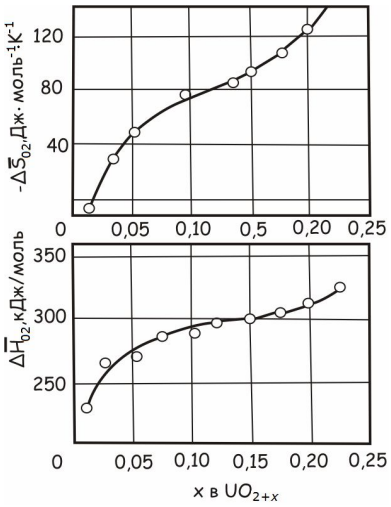


Рис. 24.135. Зависимости $\Delta\overline{H}_{O_2}$ и $\Delta\overline{S}_{O_2}$ застехиометрического диоксида урана от отношения O/U

Экспериментальные зависимости $\Delta\overline{H}_{O_2}$ и $\Delta\overline{S}_{O_2}$ застехиометрического диоксида урана от отношения O/U показаны на рис. 24.135. Они могут быть использованы для расчетов значений $\Delta\overline{G}_{O_2}$

по уравнению (24.16) в широком интервале температур. Вблизи стехиометрического состава на этих зависимостях при O/U ≈ 2,0018 установлено существование резко очерченных максимумов (на рис. 24.135 не показаны), что, по-видимому, связано с изменением концентраций сложных дефектов кристаллической структуры диоксида урана в зависимости от отношения O/U.

Зависимости химических потенциалов кислорода оксидов плутония от температуры и отношения O/Pu показаны на рис. 24.136. Из рисунка видно, что с увеличением отношения O/Pu химические потенциалы кислорода возрастают и имеют максимальные значения для диоксида плутония около стехиометрического состава (O/Pu=1,997).

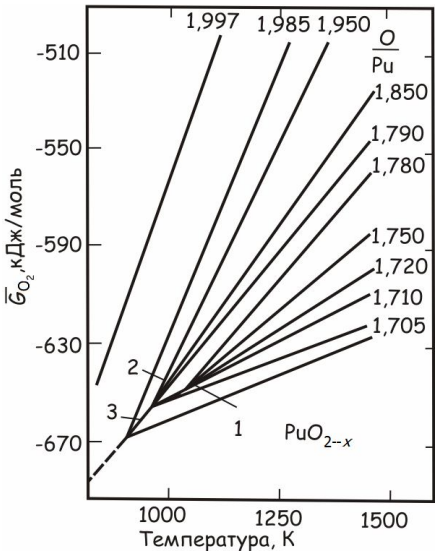


Рис. 24.136. Зависимости кислородного потенциала PuO_2 от температуры и отношения O/Pu (цифры *1*, *2* и *3* на нем обозначают кривые, построенные для двухфазных областей диаграммы состояния плутоний–кислород на рис. 24.131, отмеченных теми же самыми цифрами)

Типичные изотермические зависимости кислородного потенциала от отношения O/M смешанного оксида, содержащего 30 мас.% PuO_2, показаны на рис. 24.137.

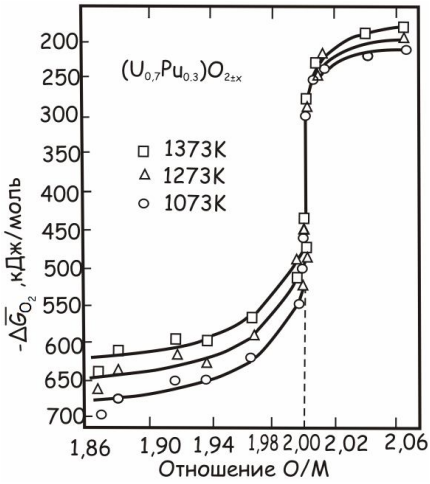


Рис. 24.137. Изотермические зависимости кислородного потенциала $\Delta\overline{G}_{O_2}$ смешанного оксида $(U_{0,7}Pu_{0,3})O_{2\pm x}$ от отношения кислород/металл

Таким образом, с ростом температуры кислородный потенциал увеличивается, а вблизи стехиометрического состава происходит резкое изменение $\Delta\overline{G}_{O_2}$. Это свойство кислородного потенциала МОХ-топлива, которое также присуще и кислородному потенциалу диоксида урана, оказывает влияние на его поведение в реакторе. Возрастание отношения O/M и концентрации диоксида плутония в МОХ-топливе повышает его кислородный потенциал (рис. 24.138).

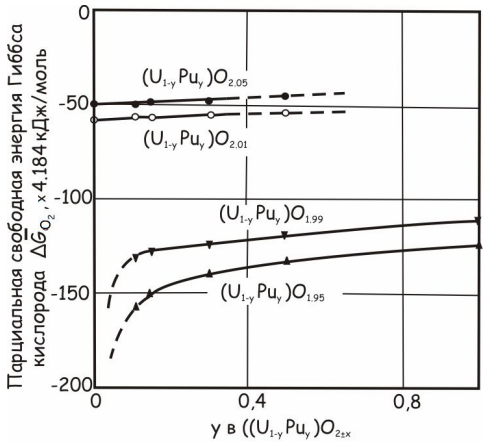


Рис. 24.138. Зависимость кислородного потенциала смешанного оксида $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$ от содержания плутония при температуре 1000 °C

Хотя кислородные потенциалы смешанных оксидов урана и плутония изменяются в зависимости от температуры линейно, значения $\Delta\overline{H}_{O_2}$ и $\Delta\overline{S}_{O_2}$ зависят, как показывают экспериментальные данные, главным образом от валентности тяжелых металлов в оксидах. В достехиометрических оксидах парциальные молярные термодинамические свойства зависят только от средней валентности катионов плутония, определяемой по уравнению (24.13), а в застехиометрических – от средней валентности катионов урана, рассчитываемой по уравнению (24.14) (рис. 24.139 и рис. 24.140).

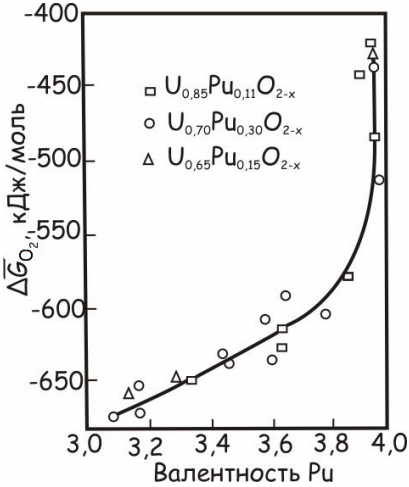


Рис. 24.139. Зависимость кислородного потенциала смешанных оксидов урана и плутония в достехиометрической области от валентности плутония при 1273 К

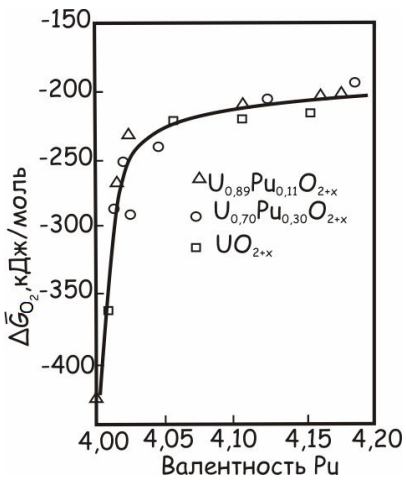


Рис. 24.140. Зависимость кислородного потенциала смешанных оксидов урана и плутония, а также диоксида урана в застехиометрической области от валентности урана при 1273 К

Такой характер зависимости $\Delta\overline{G}_{O_2}$ от валентности катионов тяжелых металлов получил название *правила Маркина – Мак-Ивера.* Оно позволяет оценивать величины $\Delta\overline{G}_{O_2}$ для любых однофазных смешанных уран-плутониевых оксидов. Рассчитанные с его помощью кислородные потенциалы смешанных оксидов урана и плутония в до- и застехиометрической областях составов изображены на рис. 24.141.

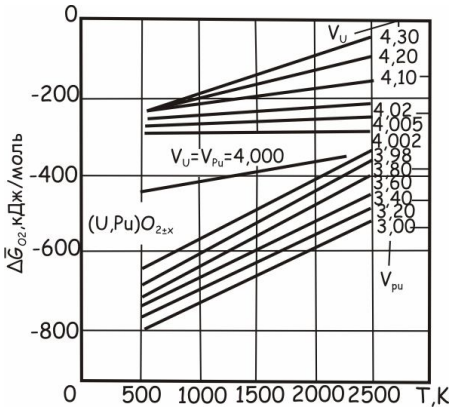


Рис. 24.141. Температурная зависимость кислородного потенциала оксида $(U_{1-y}Pu_y)O_{2\pm x}$ в до- и застехиометрических областях составов

Испарение оксидного топлива. Учитывая высокие рабочие температуры оксидного топлива, важно знать величины равновесных давлений пара и его компонентов над смешанными оксидами, которые определяют многие процессы, происходящие в топливе при выгорании и, в первую очередь, такие, как перестройка структуры, перераспределение актиноидов и т.п., за счет механизма испарение-конденсация. Испарение диоксида урана стехиометрического состава до 2300 К имеет конгруэнтный характер. С увеличением температуры этот состав обедняется кислородом, достигая при ~2650 К значения $UO_{1,949}$.

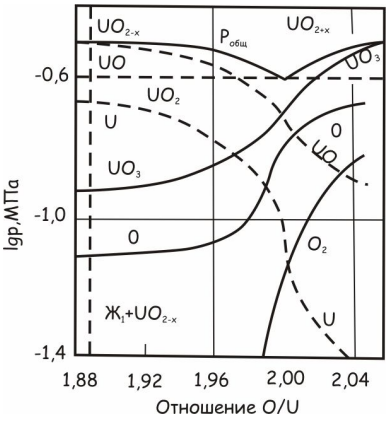


Рис. 24.142. Зависимость состава равновесного пара над $UO_{2\pm x}$ от отношения O/U при 2185 К

Зависимость состава конгруэнтно испаряющейся фазы от температуры описывается уравнением:

$$x\cdot\ln x = (-,850 \pm 0,100) + (3,832 \pm 0,396)\cdot 10^{-4}\cdot T, \quad (24.17)$$

где x определяет состав оксида UO_{2+x}.

В случае нестехиометрических соединений парциальные давления компонентов пара зависят от состава твердой фазы, а состав газовой фазы обычно отличается от состава твердой фазы. Следовательно, в такой фазе процесс испарения вызывает постепенное изме-

нение состава. Зависимость состава равновесного пара над UO_{2+x} от отношения O/U при 2185 К показана на рис. 24.142.

В зависимости от отношения O/U изменяется как общее давление пара, так и относительное содержание в паре его компонентов. В достехиометрической области основной вклад в равновесное давление вносят молекулы UO и UO_2, а в застехиометрической – молекулы UO_3 и UO_2. Над диоксидом урана, конгруэнтно испаряющегося состава, пар состоит в основном из молекул UO_2.

Давление пара урана резко уменьшается, а кислорода – увеличивается при переходе из достехиометрической области в застехиометрическую. Общее равновесное давление пара является минимальным для конгруэнтно испаряющегося диоксида урана. В зависимости от температуры оно описывается уравнением:

$$\lg p\ (\text{Па}) = 11{,}1741 - \frac{3{,}7195\cdot 10^4}{T} + \frac{3{,}5162\cdot 10^6}{T^2} + \frac{2{,}6178\cdot 10^9}{T^3}. \quad (24.18)$$

В области температур 1600 – 2200 К эта зависимость почти линейна, а при более высоких температурах наблюдается отклонение от линейности, вызванное, очевидно, появлением в паре значительных количеств молекул U_2O_4.

Для жидкого UO_2 до температуры 5000 К имеет место следующее соотношение:

$$\lg p\ (\text{МПа}) = 28{,}650 - 34930/T - 5{,}64\cdot\lg T. \quad (24.19)$$

Вычисленная по (24.19) температура кипения UO_2 равна 3660 К, причем теплота испарения при этой температуре составляет 497 ± 28 кДж/моль.

В равновесном паре над PuO_{2-x} обнаружены следующие компоненты: O, O_2, Pu, PuO и PuO_2 (рис. 24.143). Парциальное давление PuO_2, которое вносит основной вклад в общее давление, слабо растет с увеличением отношения O/Pu. Парциальное давление PuO уменьшается с ростом O/Pu; при O/Pu < 1,80 оно выше давления PuO_2, а при O/Pu > 1,80 – меньше. Давление чисто кислородных компонентов пара O и O_2 вблизи стехиометрического состава существенно превосходит давление других компонентов.

Температурная зависимость равновесного давления пара над PuO_2 описывается зависимостью, подобной (24.18), однако давление пара над PuO_2 приблизительно на четыре порядка выше, чем над UO_2. В паре, находящемся в равновесии с $(U,Pu)O_{2\pm x}$, установ-

лено присутствие девяти компонентов: O, O_2, U, UO, UO_2, UO_3, Pu, PuO и PuO_2. Состав пара и его давление зависят от отношений O/M, Pu/U и температуры. Давление металлосодержащих компонентов пара в до- и застехиометрической областях составов при 2000К, полученное расчетным путем, показано на рис. 24.144. Основным компонентом пара над застехиометрическим топливом является UO_3, а не, хотя UO_2 преобладает в паре над $UO_{2,000}$. Причина этого заключается в значительно большем парциальном давлении кислорода над застехиометрическим топливом по сравнению со стехиометрическим.

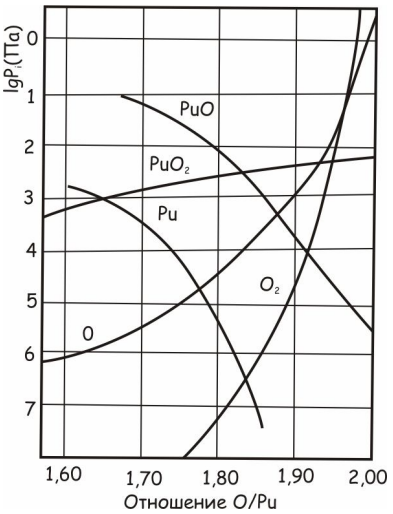


Рис. 24.143. Зависимость состава равновесного пара над PuO_{2-x} от отношения O/Pu

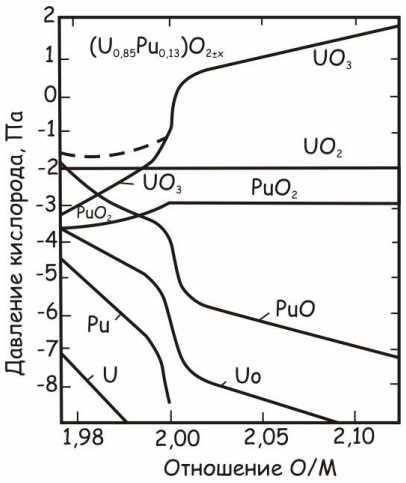


Рис. 24.144. Равновесное давление металлосодержащих компонентов пара над смешанным оксидом $(U_{0,85}Pu_{0,15})O_{2\pm x}$ при температуре 2000 К

Отношение U/Pu в равновесной паровой фазе над застехиометрическими оксидами выше, чем в твердой фазе. Длительное испарение обогащает твердую фазу плутонием. В случае достехиометрических оксидов, наоборот, паровая фаза обогащена плутонием по сравнению с твердой. При O/M = 1,96 соотношение тяжелых металлов в паровой и твердой фазах одинаково, т.е. испарение оксида такого состава носит конгруэнтный характер. Конгруэнтно испаряющийся состав топлива определяется главным образом отноше-

нием O/M; зависимость его от отношения Pu/U и температуры значительно слабее. Паровая фаза обычно содержит больше кислорода на атом тяжелого металла, чем твердая оксидная фаза, вследствие чего в результате испарения смешанные оксиды становятся более достехиометрическими.

Важной особенностью процесса испарения смешанного оксидного топлива является то обстоятельство, что его неконгруэнтный характер приводит к образованию на поверхности оксидов тонкого поверхностного слоя толщиной от 0,1 до 10 мкм, концентрации металлических компонентов в котором могут заметно отличаться от их средних значений по объему образца. Наличие такого слоя может оказывать заметное влияние на измеряемые величины коэффициентов диффузии, скорости испарения, поверхностной энергии и других физико-химических свойств оксидов, а также на скорость миграции пор и перераспределение компонентов оксидов в неоднородном температурном поле по механизму испарение-конденсация.

Теплофизические свойства топливных оксидов

Температура плавления. Величина температуры плавления является важной характеристикой ядерного топлива, так как она определяет допустимую мощность твэла. Температура плавления смешанных оксидов урана и плутония плавно понижается от температуры плавления UO_2 (2847 ± 30 ºС) до температуры плавления PuO_2 (2428 ± 35 ºС) по мере повышения в них концентрации оксида плутония (рис. 24.145).

Отклонение от стехиометрического состава в области до- или застехиометрии, а также выгорание снижают температуру плавления смешанных оксидов. Последнее обстоятельство обусловлено физико-химическим взаимодействием матрицы топлива, как с продуктами деления, так и с оксидом америция Am_2O_3, температура плавления которого составляет 2197 ± 15 ºС.

Принято считать, что при выгорании 100 ГВт·сут/т температура плавления МОХ-топлива снижается приблизительно на 100 ºС. Экспериментальные результаты по определению температуры плавления облученного МОХ-топлива показаны на рис. 24.146.

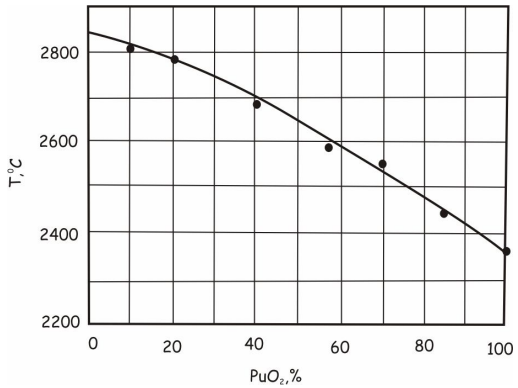


Рис. 24.145. Температура плавления смешанных уран-плутониевых оксидов

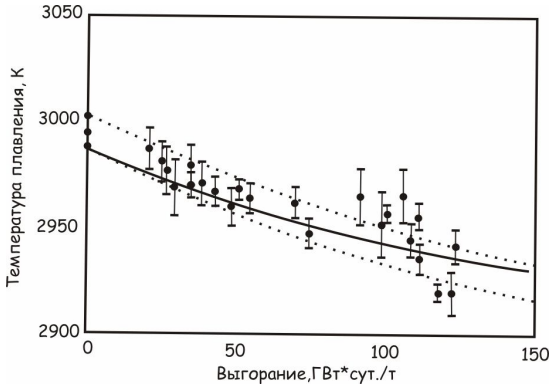


Рис. 24.146. Влияние выгорания на температуру плавления смешанного оксидного топлива

Термическое расширение. Коэффициенты термического расширения топлива и оболочки определяют величину зазора между ними при выходе твэла на мощность. Коэффициенты термического расширения UO_2, PuO_2 и МОХ-топлива имеют близкие значения (рис. 24.147) и могут быть с хорошей точностью описаны следующими выражениями:

$$\frac{\Delta L(T)}{L(273)} = -2{,}66 \cdot 10^{-3} + 9{,}802 \cdot 10^{-6} \cdot T - \\ - 2{,}705 \cdot 10^{-10} \cdot T^2 + 4{,}391 \cdot 10^{-13} \cdot T^3; \qquad (24.20)$$

$$L(T) = L(273)\cdot(9{,}9734\cdot10^{-1} + 9{,}802\cdot10^{-6}\cdot T - \\ - 2{,}705\cdot10^{-10}\cdot T^2 + 4{,}391\cdot10^{-13}\cdot T^3), \quad (24.21)$$

$$\alpha_{ср} = 9{,}828\cdot10^{-6} - 6{,}39\cdot10^{-10}\cdot T + \\ + 1{,}33\cdot10^{-12}\cdot T^2 - 1{,}757\cdot10^{-17}\cdot T^3 \quad , \quad (24.22)$$

для температурного интервала от 273 до 923 К, а для более высоких температур, вплоть до температуры плавления:

$$\frac{\Delta L(T)}{L(273)} == -3{,}28\cdot10^{-3} + 1{,}179\cdot10^{-5}\cdot T - \\ - 2{,}429\cdot10^{-9}\cdot T^2 + 1{,}219\cdot10^{-12}\cdot T^3, \quad (24.23)$$

$$L(T) = L(273)\cdot(9{,}9672\cdot10^{-1} + 1{,}179\cdot10^{-5}\cdot T - \\ - 2{,}429\cdot10^{-9}\cdot T^2 + 1{,}219\cdot10^{-12}\cdot T^3), \quad (24.24)$$

$$\alpha_{ср} = 1{,}1833\cdot10^{-5} - 5{,}013\cdot10^{-9}\cdot T + \\ + 3{,}756\cdot10^{-12}\cdot T^2 - 6{,}125\cdot10^{-17}\cdot T^3. \quad (24.25)$$

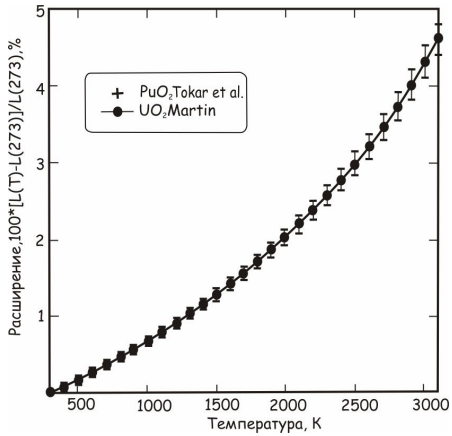


Рис. 24.147. Термическое расширение диоксида урана и диоксида плутония

Отклонение от стехиометрии в сторону застехиометрии повышает коэффициенты термического расширения оксидного топлива, а в сторону достехиометрии – понижает. Влияние нестехиометрии может быть учтено с помощью следующего множителя

[1+(3,9±0,9)·x], где x – отклонение от стехиометрии. Для смешанных уран-плутониевых оксидов термическое расширение при температуре T определяется как средняя величина из соответствующих значений для UO_2 и PuO_2, пропорциональная их массовым долям. Увеличение концентрации плутония в МОХ-топливе приводит к снижению коэффициента термического расширения при низких температурах и повышению его при высоких (рис. 24.148).

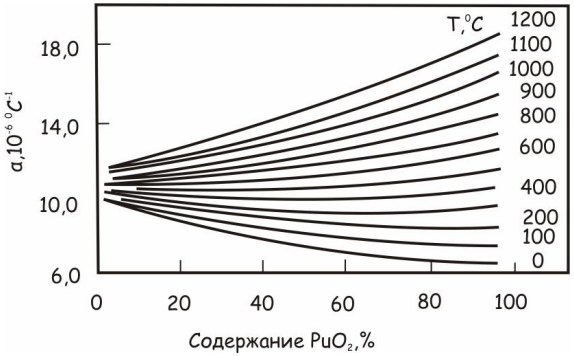


Рис. 24.148. Термическое расширение смеси оксидов UO_2 и PuO_2 в зависимости от содержания PuO_2.

Экспериментальные значения коэффициента термического расширения для таблеток состава 75 % UO_2 – 25 % PuO_2 приведены в табл. 24.22.

Таблица 24.22

Коэффициент термического расширения таблетки 75 % UO_2 – 25 % PuO_2

Температурный интервал, ºС	20 – 300	20 – 600	20 – 800	20 – 1000
α, 10^{-6} град.$^{-1}$	8,2	9,9	10,5	11,4

Теплоемкость. Удельная теплоемкость топлива C_p имеет важное значение для оценки поведения реактора в переходных режимах; кроме того, она связана с теплопроводностью топлива[1]. Теплоемкость оксидного топлива можно представить в виде суммы различных составляющих, которые обусловлены фононами, даю-

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.7.2.

щими основной вклад в теплоемкость, ангармоническим смещением анионов, термическим расширением, дефектами Шотки и электронными дефектами.

Выражение, описывающее зависимость теплоемкости UO_2 от температуры включает в себя три слагаемых, которые имеют физическое обоснование. Первое учитывает вклад фононов, второе – вклад теплового расширения, а третье – электронный вклад. Это выражение может быть записано в следующем виде и справедливо в интервале температуры от 300 до 3120 К:

$$C_p(T) = C_1 \cdot \frac{\Theta^2 \cdot \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{T^2 \cdot \left(\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1\right)^2} + 2 \cdot C_2 \cdot T + \frac{C_3 \cdot E_a}{T^2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (24.26)$$

где C_1 = 302,27 Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$; C_2 = 8,463·10^{-3} Дж·кг$^{-1}$·К$^{-2}$; C_3 = = 8,741·10^7 Дж·кг$^{-1}$; Θ = 548,68 К; E_a = 18531,7 К.

Теплоемкость диоксида плутония описывается тем же выражением, но константы в этом случае будут следующими: C_1 = 322,49 Дж·кг$^{-1}$·К$^{-1}$; C_2 = 1,4679·10^{-2} Дж·кг$^{-1}$·К$^{-2}$; C_3 = 0 Дж·кг$^{-1}$; Θ = 587,41 К; E_a = 18531,7 К.

Теплоемкость смешанного уран-плутониевого оксидного топлива (МОХ-топлива (U_yPu_{1-y})O_2) может быть рассчитана исходя из *закона аддитивности (Коппа – Ноеманна):*

$$C_p(T, (U_{1-y}Pu_y)O_2) = (1-y) \cdot C_p(T, UO_2) + y \cdot C_p(T, PuO_2), \quad (24.27)$$

где $C_p(T,UO_2)$ – теплоемкость UO_2 при температуре T, а $C_p(T, PuO_2)$ – теплоемкость PuO_2 при этой же температуре.

Температурные зависимости теплоемкости UO_2 и PuO_2 изображены на рис. 24.149 и 24.150, из которых видно, что значения теплоемкости этих двух оксидов имеют близкие значения во всем интервале температуры вплоть до температуры плавления. Выше ~1800 К происходит аномальный рост теплоемкости, и ее величина оказывается приблизительно в 2 раза больше значения, даваемого законом Дюлонга–Пти. Этот рост обусловлен электронными дефектами, количество которых значительно возрастает по мере приближения к температуре плавления.

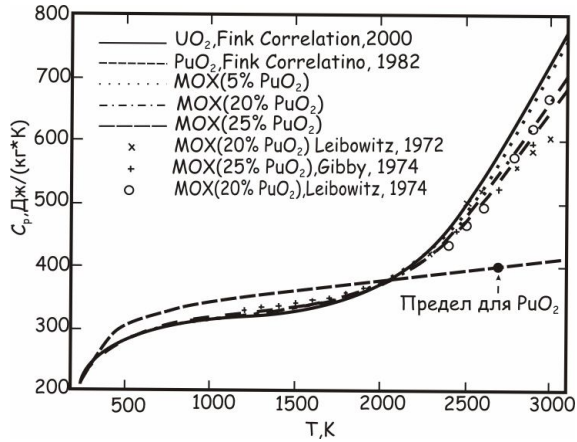


Рис. 24.149. Температурная зависимость теплоемкости диоксида урана

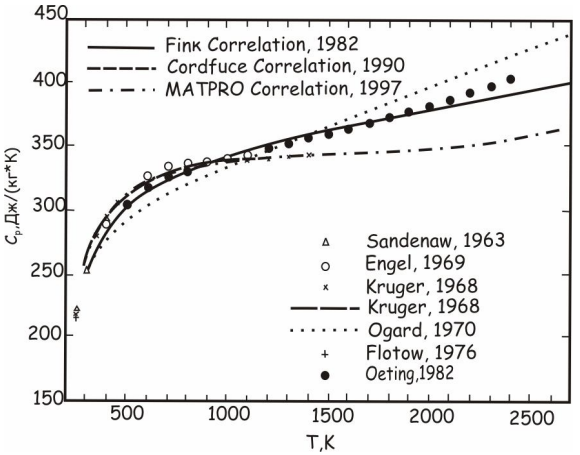


Рис. 24.150. Температурная зависимость теплоемкости диоксида плутония

Теплоемкость топливных оксидов растет не только с увеличением температуры, но и с отклонением от стехиометрии, что обусловлено, по-видимому, повышением концентрации дефектов кристаллической решетки. Влияние отклонения от стехиометрии (x) на теплоемкость UO_{2+x} изучено не так широко. В графической форме экспериментальные температурные зависимости теплоемкости для интервала температуры 373÷1673 К и различных значений x представлены на рис. 24.151.

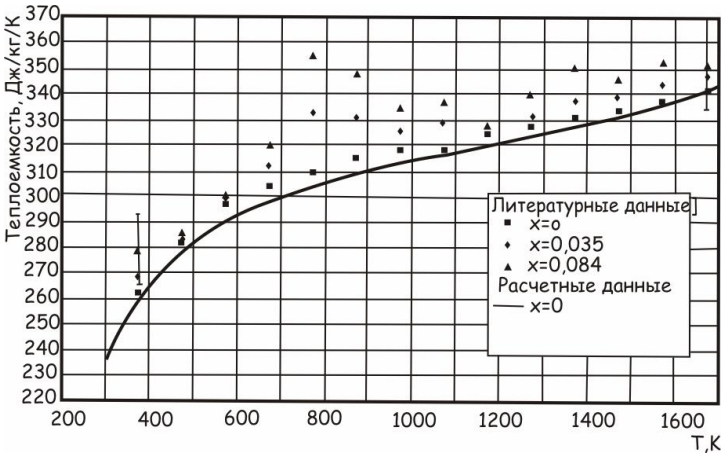


Рис. 24.151. Экспериментальные значения теплоемкости UO_{2+x}.

Из представленного рисунка видно, что с ростом отклонения от стехиометрии значения теплоемкости UO_{2+x} слегка увеличиваются. Кроме того, на экспериментальных зависимостях теплоемкости $UO_{2,035}$ и $UO_{2,084}$, в интервале температуры 673÷873 К наблюдаются пики, которые по видимому, связаны с растворением фазы U_4O_9 в UO_{2+x}.

Теплоемкость легированного диоксида урана так же как и теплоемкость МОХ-топлива можно рассчитать по закону аддитивности (24.27).

Данные по влиянию выгорания на теплоемкость диоксида урана в литературе крайне ограничены. Оценка влияния выгорания на теплоемкость диоксида урана по данным, полученным на *модельном ядерном топливе* (МЯТ).

МЯТ содержит твердые имитаторы продуктов деления (ИПД), концентрация которых соответствует заданному уровню выгорания, но не содержит газообразные и легколетучие ПД. Было показано, что с увеличением концентрации ИПД (что эквивалентно увеличению выгорания) теплоемкость диоксида урана слегка повышается. Отмечается, что измеренные значения теплоемкости МЯТ хорошо совпадают с результатами, рассчитанными по закону аддитивности. На основании полученных данных было предложено выражение для расчета теплоемкости UO_2 с учетом влияния выго-

рания. Это выражение основано на уравнении (24.26), в котором для учета влияния выгорания эмпирический коэффициент C_2 заменен на C_2':

$$C_2' = C_2 \cdot (1 + 0{,}011 \cdot b), \qquad (24.28)$$

где C_2 – эмпирический коэффициент, равный $2{,}43 \cdot 10^{-2}$ Дж·кг$^{-1}$·К$^{-2}$, а b – величина выгорания топлива в ат. %. Влияние выгорания для образцов МЯТ стехиометрического состава с имитацией выгорания 0,3 и 8 ат. %, представлено на рис. 24.152.

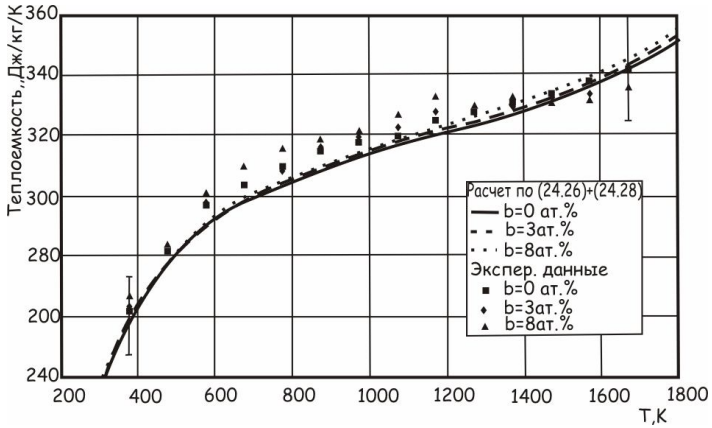


Рис. 24.152. Температурные зависимости теплоемкости UO_2 с имитацией выгорания 0, 3 и 8 ат.%

Таким образом, выгорание приводит к незначительному повышению теплоемкости диоксида урана.

Теплопроводность. Радиальное распределение температуры в топливном сердечнике, а так же максимальная температура в центре твэла определяется теплопроводностью λ, которая зависит от температуры, пористости, стехиометрического состава, размера зерен, характера и количества примесей и т.д. оксидного топлива.

Теплопроводность[1] оксидного топлива можно рассматривать, по крайней мере, как сумму трех составляющих: фононной или решеточной проводимости $\lambda_ф$, фотонной или радиационной $\lambda_р$ и электронной (включая амбиполярную – вызванную совместным пере-

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.7.3.

мещением зарядов обоих знаков, т.е. электронов и положительно заряженных ионов) λ_e:

$$\lambda = \lambda_ф + \lambda_р + \lambda_e. \qquad (24.29)$$

В оксидном топливе основную роль в процессе переноса тепла при температурах ниже 1600 – 1500 К играет фононная составляющая теплопроводности, которая описывается выражением:

$$\lambda_ф = \frac{1}{3} C_V \cdot v \cdot l \cdot \rho, \qquad (24.30)$$

где C_V – удельная теплоемкость при постоянном объеме, v – средняя скорость фонона, приблизительно равная скорости звука в твердом теле, l – длина свободного пробега фононов, а ρ – плотность твердого тела.

При температуре выше 1200 ºС оксидное топливо является полупроводником. Для него электронная составляющая теплопроводности описывается выражением:

$$\lambda_e = 2E\frac{k^2}{e^2}\cdot\sigma\left[1+\frac{2\sigma_1\sigma_2}{\sigma}\left(2+\frac{E_0}{kT}\right)^2\right], \qquad (24.31)$$

где k – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, σ_1 и σ_2 – соответственно электронная и дырочная проводимости, $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$, а E_0 – энергия активации.

Составляющая переноса тепла через среду за счет излучения в первом приближении имеет вид:

$$\lambda_р = \frac{16 \cdot k \cdot n^2 \cdot T^3}{3\alpha}, \qquad (24.32)$$

где α и n ($n \approx 2$) – соответственно коэффициенты поглощения и преломления, а k – постоянная Стефана – Больцмана. Она вносит лишь незначительный вклад в теплопроводность оксидного топлива.

Вклады первых двух составляющих в общую теплопроводность диоксида урана представлены на рис. 24.153, из которого видно, что при высоких температурах вклад электронной составляющей теплопроводности превышает вклад фононной.

Таким образом теплопроводность UO_2 теоретической плотности снижается с повышением температуры, достигая минимума при ~1800 – 2000 К, а затем повышается вплоть до температуры плавления. Подобным образом ведет себя и теплопроводность МОХ-топлива.

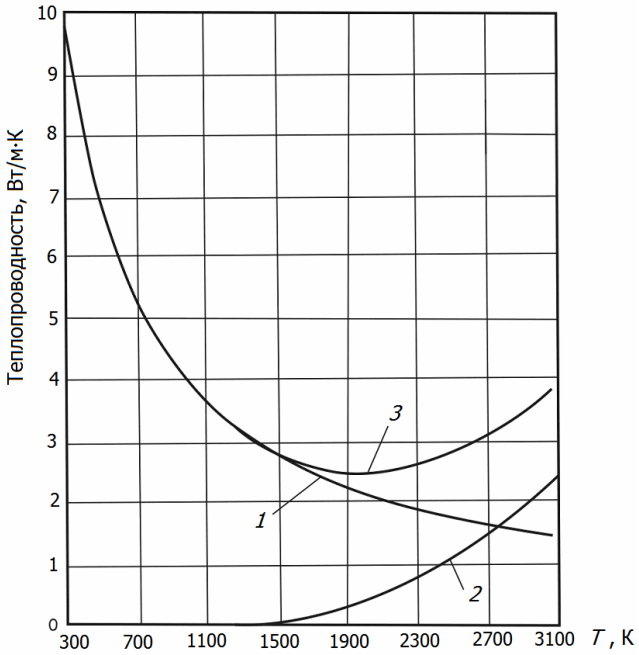


Рис. 24.153. Теплопроводность UO_2:
1 – фононная составляющая теплопроводности UO_2; *2* – электронная составляющая теплопроводности UO_2; *3* – полная теплопроводность UO_2

Некоторые соотношения, описывающие температурную зависимость теплопроводности диоксида урана, содержат три члена, но в большинстве из них используются два члена: первый, который уменьшается с температурой, и второй, который возрастает с температурой. Эти два слагаемых соответствуют двум составляющим переноса тепла: фононной (снижающейся с температурой) и электронной (повышающейся с температурой). При этом в некоторых соотношениях последнее слагаемое может включать в себя другие составляющие (радиационную и амбиполярную).

Наиболее известными и широко используемыми соотношениями, которые отражают эволюцию в подборе аналитической функции описывающей зависимость коэффициента теплопроводности образцов диоксида урана теоретической плотности от температуры, являются следующие.

1. Формула Хардинга и Мартина (Harding and Martin), которая широко используется в компьютерных программах для расчета температуры топлива, а также как основа для других соотношений:

$$\lambda(T) = \frac{1}{0{,}0375 + 2{,}165 \cdot 10^{-4} T} + \frac{4{,}715 \cdot 10^{9}}{T^{2}} \exp\left(-\frac{16361}{T}\right). \quad (24.33)$$

Это выражение справедливо для значений T от 298 до 3120 К. Авторы оценивают погрешность этого соотношения в 7 % при $T < 1800$ К и 15 % при $T = 3120$ К.

2. Выражение, представленное в MATPRO (Американский справочник MATerial PROperties), которое получено с помощью аппроксимации большого количества экспериментальных данных:

$$\lambda(T) = \frac{1}{0{,}04378 + 2{,}294 \cdot 10^{-4} T} + 1{,}429 \cdot 10^{-2} \exp(-1{,}867 \cdot 10^{-3} T). \quad (24.34)$$

3. Формула Рончи (Ronchi), в которой предложено новое выражение для амбиполярной составляющей:

$$\lambda(T) = 1{,}158 \cdot \left(\frac{100}{6{,}548 + 23{,}533 \cdot t} + \frac{6400}{t^{5/2}} \exp\left(-\frac{16{,}35}{t}\right) \right), \quad (24.35)$$

где $t = T/1000$, T температура в К, а множитель 1,158 необходим для пересчета значений коэффициента теплопроводности образцов UO_2 с 95 на 100 % от теоретической плотности (ТП). Это выражение справедливо для температур от 298 до 3120 К.

4. Формула Финка (Fink), в которой для фононной составляющей теплопроводности используется модифицированное выражение, полученное с помощью применения метода наименьших квадратов к данным различных исследователей, а для амбиполярной составляющей используется выражение, полученное Рончи:

$$\lambda(T) = 1{,}158 \cdot \left(\frac{100}{7{,}5408 + 17{,}692 \cdot t + 3{,}6142 \cdot t^{2}} + \frac{6400}{t^{5/2}} \exp\left(-\frac{16{,}35}{t}\right) \right). \quad (24.36)$$

Погрешность этого соотношения составляет 10 % при температуре от 298 до 2000 К и 20 % от 2000 до 3120 К.

В графической форме эти зависимости приведены на рис. 24.154. При низких температурах (< 1900 К) значения λ UO_2 полученные по всем выражениям хорошо согласуются в пределах ± 10 % погрешности, в то время как при высоких температурах вы-

ражение MATPRO дает завышенные значения λ. Незначительные расхождения теплопроводности, рассчитанной по этим выражениям при низких (< 1000 К) и высоких температурах (> 1900 К) скорее всего, связаны с видом аппроксимирующего выражения и количеством экспериментальных данных, которые использовались для получения необходимых в этих выражениях констант.

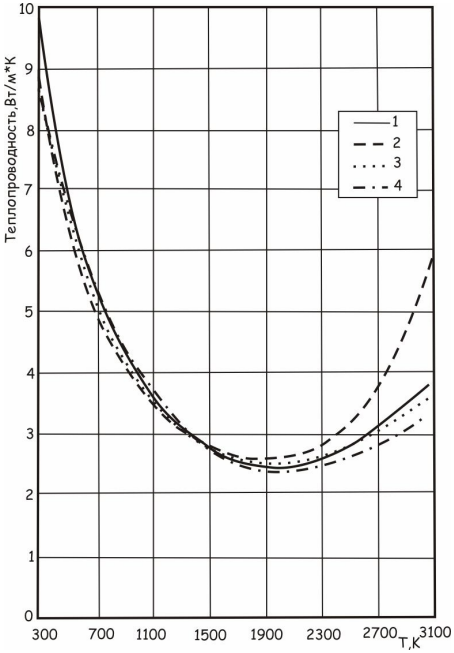


Рис. 24.154. Зависимость коэффициента теплопроводности диоксида урана теоретической плотности от температуры:
1 – расчет по выражению (24.33); *2* – расчет по выражению (24.34);
3 – расчет по выражению (24.35); *4* – расчет по выражению (24.36)

Теплопроводность МОХ-топли-ва несколько ниже, чем теплопроводность UO_2, что обусловлено деформацией его кристаллической решетки вследствие образования твердого раствора при введении PuO_2 в диоксид урана. Однако теплопроводность МОХ-топлива практически не зависит от содержания диоксида плутония при его малых концентрациях (до 5–10 мас. %), но она ниже, чем теплопроводность диоксида урана, а при более высоком содержа-

нии (> 10 мас. %) она снижается с повышением содержания PuO_2 в топливе. Температурная зависимость теплопроводности МОХ-топлива в зависимости от содержания плутония и отклонения от стехиометрии представлена на рис. 24.155 и 24.156.

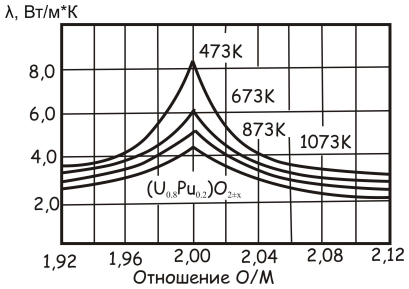


Рис. 24.155. Зависимость теплопроводности смешанного оксида $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2\pm x}$ от температуры и нестехиометрии

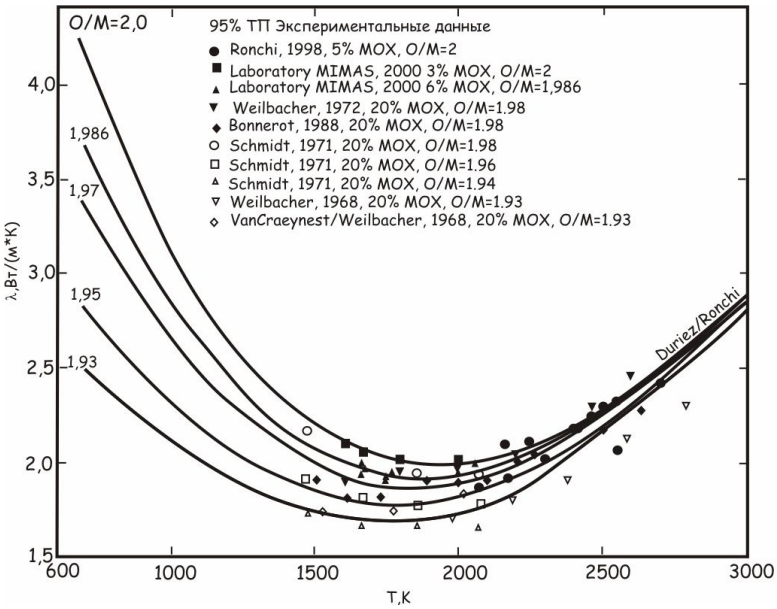


Рис. 24.156. Зависимость теплопроводности 95% плотного МОХ-топлива от температуры и отклонения от стехиометрии

Рис. 24.155 показывает, что максимальной теплопроводностью обладают стехиометрические оксиды. Отклонение от стехиометрии в до- и застехиометрическую области составов приводит к сниже-

нию теплопроводности. С увеличением температуры влияние нестехиометрии на теплопроводность уменьшается. Когда отношение O/M в смешанном оксиде уменьшается от 2,00 до 1,93, теплопроводность при 1080 К уменьшается на ~40 %. Изменение отношения O/M в смешанных оксидах оказывает намного большее влияние на их теплопроводность, чем изменение концентрации плутония.

Тепловое сопротивление оксидов можно выразить в виде:

$$R(T) = R_i + R_p(T), \tag{24.37}$$

где R_i и $R_p(T)$ – тепловые сопротивления, обусловленные соответственно структурными дефектами и рассеянием фононов решеткой твердого тела. Значение $R_p(T)$ пропорционально температуре, а R_i – постоянная величина. Тогда тепловое сопротивление:

$$R(T) = A + B \cdot T. \tag{24.38}$$

Отсюда следует

$$\lambda_{\phi} = \frac{1}{R(T)} = \frac{1}{A + B \cdot T}. \tag{24.39}$$

Из выражения (24.39) видно, что λ_{ϕ} уменьшается с ростом температуры.

Оксидное топливо обычно содержит определенную долю пористости p, что обусловлено как технологией его приготовления, так и необходимостью достижения глубоких выгораний. Пористость МОХ-топлива для быстрого реактора выше, чем для теплового вследствие более высоких выгораний, обычно достигаемых в быстрых реакторах. Однако пористость снижает теплопроводность топлива. Влияние пористости на теплопроводность можно записать в следующем виде:

$$\lambda = \lambda_m k_p, \tag{24.40}$$

здесь λ_m, λ – теплопроводность UO_2 теоретической плотности и образца с пористостью соответственно, а k_p – коэффициент, зависящий от относительного объема, размера и распределения пор.

Для маленьких сферических пор, распределенных равномерно, модифицированное уравнение Лоеба, учитывающее зависимость k_p от температуры, может быть представлено в следующем виде:

$$k_p = 1 - (2{,}58 - 0{,}58 \cdot 10^{-3} \cdot T) \cdot p, \tag{24.41}$$

где $p = 1 - \frac{\rho}{\rho_m}$ – доля пористости, ρ – плотность образца с пористостью; а ρ_m = 10963 ± 70 кг/м^3 – теоретическая плотность диоксида урана при T = 273 К. Хотя данная зависимость часто применяется для необлученного топлива, она неприменима для образцов с большими порами, и поэтому, она не может быть использована для облученного топлива.

Формула Максвелла – Эукена включает фактор формы пор и может быть использована для высокопористого топлива (> 20 %):

$$k_p = \frac{1-p}{1+(\sigma-1)\cdot p}, \qquad (24.42)$$

где σ – фактор формы пор, равный 1,5 для крупных пор; он больше для более крупных пор и меньше для трубчатых пор.

Также используют следующее соотношение для пористого материала:

$$k_p = (1-p)^{(1-\cos^2\alpha)/(1-F)+\cos^2\alpha/2F}, \qquad (24.43)$$

где F – фактор формы пор, а $\cos^2\alpha$ – ориентационный фактор. При этом показатель степени в этом выражении может принимать значения от ½ до 3 в зависимости от формы и размеров пор.

На основании (24.43) и большого объема экспериментальных данных получено следующее выражение для учета пористости:

$$k_p = (1-p)^{2,5}, \qquad (24.44)$$

Температурные зависимости теплопроводности диоксида урана, в зависимости от плотности, представлены на рис. 24.157.

Влияние пористости на теплопроводность UO_2 сильно зависит от относительного объема, размера и распределения пор. Результаты, рассчитанные по приведенным выше зависимостям, могут различаться более чем на 25 % для одинаковых значений пористости. Поэтому для корректного учета влияния пористости необходимо знать размеры и распределение пор в образце. Однако необходимо так же учитывать, что при облучении топлива в реакторе эти параметры могут сильно изменяться.

Исходя из изложенного выше, нужно очень внимательно подходить к выбору расчетных соотношений для учета влияния пористо-

сти материала на его теплопроводность, а так же учитывать то, что при использовании различных соотношений экспериментальные результаты, приведенные к одному и тому же значению плотности, могут сильно различаться.

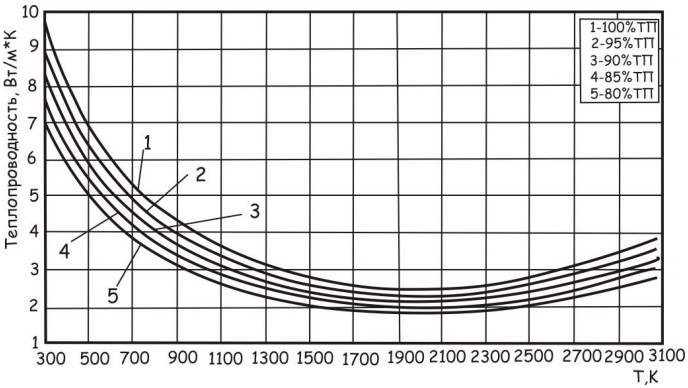


Рис. 24.157. Зависимость теплопроводности диоксида урана от плотности

Влияние нестехиометрии на теплопроводность UO_{2+x} показано на рис. 24.158.

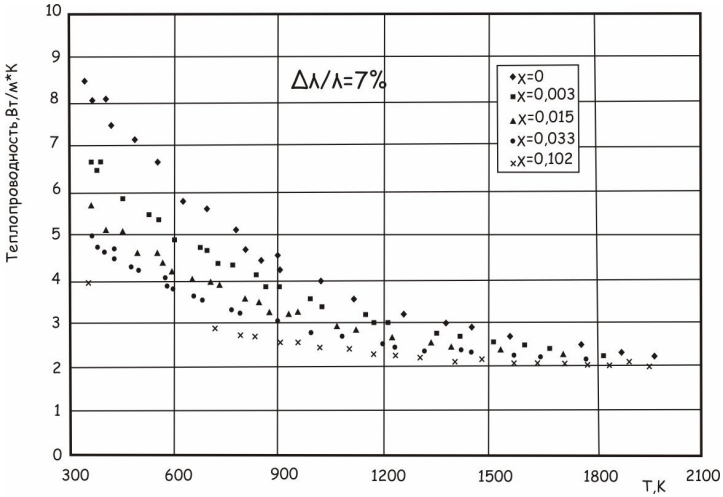


Рис. 24.158. Зависимость теплопроводности UO_{2+x} ($0 \le x \le 0{,}102$) от температуры

Теплопроводность диоксида урана имеет сильную зависимость от величины отношения O/U при низких температурах и уменьшение этой зависимости с ростом температуры.

Известно, что выше комнатной температуры теплопроводность керамических материалов обусловлена в основном фононной составляющей. При этом предполагается, что термосопротивление материала ($R = 1/\lambda$) определяется совместным фонон-фононным рассеянием и рассеянием фононов дефектами кристаллической решетки материала (вакансии, дислокации, кластеры, границы кристаллитов, примесные атомы и т.п.). В кристаллической решетке UO_{2+x} избыточные атомы кислорода располагаются в межузлиях анионной подрешетки. Для выполнения принципа электронейтральности необходимо образование пятивалентных ионов урана U^{5+} в катионной подрешетке и эти катионы можно рассматривать как точечные дефекты.

Параметр решетки UO_{2+x} уменьшается с увеличением x, что связано с образованием ионов U^{5+}, радиус которых (r = 88,0 пм) меньше радиуса ионов U^{4+} (r = 100,1 пм). С другой стороны, внедренные атомы кислорода могут увеличивать параметр кристаллической решетки UO_2. Концентрация ионов U^{5+} в UO_{2+x} равна $2x$ и эти ионы выступают в качестве центров рассеяния фононов, то их влияние на теплопроводность застехиометрического диоксида урана может быть намного выше, чем влияние внедренных атомов кислорода.

Легирование диоксида урана элементами, образующими с ним твердые растворы приводит к снижению его теплопроводности. Влияние легирования в этом случае аналогично влиянию нестехиометрии. Более низкая теплопроводность легированных образцов по сравнению с UO_2 связана с тем, что в UO_2 доминирует фонон-фононное рассеяние, в то время как в легированных образцах к этому добавляется рассеяние фононов точечными дефектами. Кроме того, при превышении предела растворимости, дополнительное снижение теплопроводности может возникать за счет образования по границам зерен UO_2 сложных оксидных фаз с низкой теплопроводностью.

Влияние точечных дефектов на теплопроводность связано с сечением рассеяния фононов точечными дефектами Γ_i. Этот параметр может быть описан следующим выражением

$$\Gamma_i = y_i \left[\frac{(A_i - A)^2}{A^2} + \eta \frac{(r_i - r)^2}{r} \right], \qquad (24.45)$$

где y_i – атомная доля точечных дефектов, A_i – атомная масса точечного дефекта i-го типа, A – средняя атомная масса замещенных атомов в решетке, r_i – атомные радиусы точечных дефектов i-го типа в узлах решетки, r – средний атомный радиус замещенного иона в узле решетки, η – феноменологический параметр, выражающий величину возникающих в решетке напряжений.

Таким образом, при растворении легирующих элементов в решетке UO_2 возникают напряжения за счет различия ионных радиусов урана и легирующих элементов, а за счет разницы атомных масс, усиливается роль ангармонизма в рассеянии фононов. Эти факторы приводят к повышению теплового сопротивления решетки. Кроме того, при введении в UO_2 полуторных оксидов типа Me_2O_3 в кристаллической решетке образуются ионы U^{5+}, что еще больше увеличивает концентрацию центров рассеяния фононов. Так как величина параметра η может составлять ~30, то вклад фактора напряжения в снижение теплопроводности на порядок превышает эффективность массового фактора (различия атомных масс урана и легирующего элемента).

Увеличение концентрации оксидов свыше значения предельной растворимости приводит к образованию по границам зерен вторых фаз с более низкой теплопроводностью, чем у UO_2, что способствует дальнейшему снижению теплопроводности. В графическом виде влияние концентрации легирующих элементов, образующих твердые растворы с диоксидом урана, на теплопроводность при разных температурах показано на рис. 24.159.

Выгорание снижает теплопроводность оксидного ядерного топлива за счет накопления растворимых продуктов деления, и за счет образования большого количества радиационных дефектов при воздействии на материал осколков деления при низких температурах облучения. Это уменьшение особенно сильно проявляется при температуре ниже 1000 К. С ростом температуры облучения влияние выгорания на теплопроводность снижается.

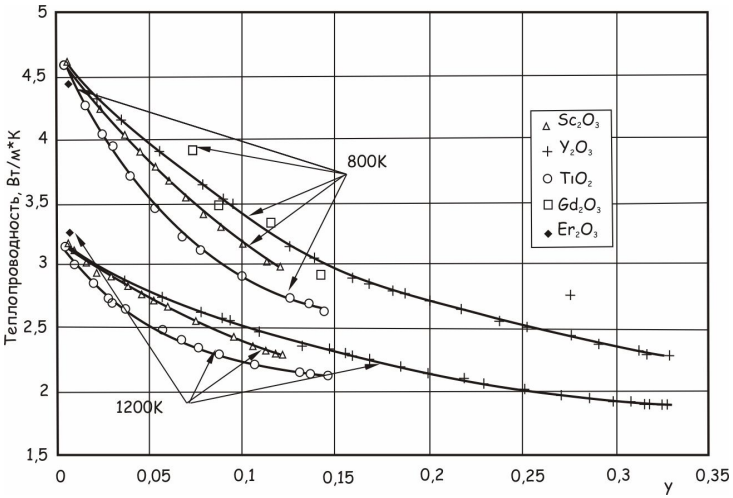


Рис. 24.159. Концентрационные зависимости теплопроводности $U_{1-y}Me_yO_2$ (y – содержание легирующего элемента)

Интегральная теплопроводность является характеристикой только топлива и не зависит от тепловых характеристик и характеристик теплопередачи элементов, находящихся снаружи топлива. Зная величины интегральной теплопроводности в зависимости от температуры, можно определить перепады температуры в топливной таблетке.

Поле температур в цилиндрической топливной таблетке с плотностью тепловыделения $q_V(r)$ и с учетом зависимости теплопроводности от температуры $\lambda(T)$ описывается выражением:

$$\int_0^r q_V(r)\cdot 2\pi r\mathrm{d}r = -\lambda(T)2\pi r\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}. \qquad (24.46)$$

Откуда после интегрирования получим:

$$\int_r^R \frac{\mathrm{d}r}{r}\int_R^r q_V(r)\cdot r\mathrm{d}r = \int_{T_R}^{T_V}\lambda(T)\mathrm{d}T = \Lambda(T_r)-\Lambda(T_R). \qquad (24.47)$$

Здесь R и r – радиусы таблетки и текущий; $q_V(r)$ – плотность тепловыделения, Вт·м$^{-3}$; T_R и T_r – температура поверхности и текущая; $\int\lambda(T)\mathrm{d}T = \Lambda(T)-$ интегральная теплопроводность, Вт·м$^{-1}$. Таким

образом, при постоянной плотности тепловыделения по сечению таблетки перепад температуры между ее центром и поверхностью рассчитывается по разнице значений интегральной теплопроводности

$$\Lambda(T_r) - \Lambda(T_R) = \int_{T_R}^{T_V} \lambda(T)\mathrm{d}T = \frac{q_V R^2}{4} = \frac{qR}{2} = \frac{q_e}{4\pi}, \qquad (24.48)$$

где q, q_e – плотности теплового потока соответственно с единицы поверхности (Вт·м$^{-2}$) и на единицу длины твэла (Вт·м$^{-1}$). На рис. 24.160 показана схема, поясняющая метод нахождения перепада температур в топливной таблетке по известным значениям температуры поверхности T_R и величины q_e.

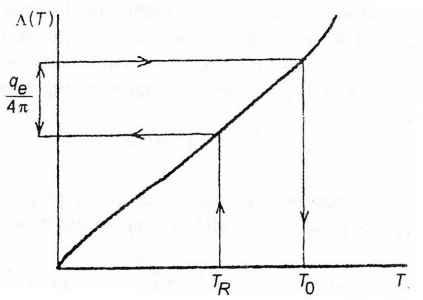


Рис. 24.160. Пример расчета перепада температур в топливной таблетке с использованием температурной зависимости интегральной теплопроводности

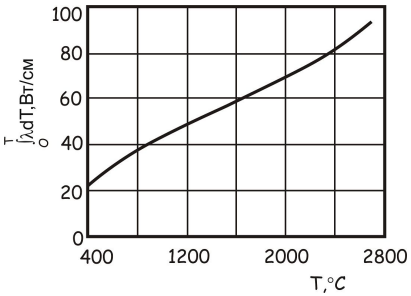


Рис. 24.161. Температурная зависимость интегральной теплопроводности оксида $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2\pm x}$

Наиболее вероятные значения интегральной теплопроводности для МОХ-топлива в широком интервале температур представлены на рис. 24.161 в виде температурной зависимости интегральной теплопроводности оксида $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2\pm x}$.

Сопоставление данных рисунка 24.161 с температурой плавления показывает, что плавление МОХ-топлива происходит тогда, когда интегральная теплопроводность равна

$$\int_0^T \lambda \mathrm{d}T = 93 \pm 4 \text{ Вт/см}. \qquad (24.49)$$

Электропроводность[1]. Исследование электрических свойств оксидного ядерного топлива позволяет получить весьма ценную информацию о типах проводимости, носителях зарядов, дефектной структуре кристаллов и других характеристиках, которые, в свою очередь, дают возможность глубже понять природу многих свойств оксидов, таких как теплоемкость, теплопроводность, диффузионная подвижность, транспортные явления и др., имеющих большое практическое значение.

Коэффициент термоЭДС околостехиометрического диоксида урана при его нагреве до ~1400 К обладает положительными значениями, т.е. при этих температурах диоксид урана является примесным полупроводником *p*-типа. При более высоких температурах знак термоЭДС изменяется и становится отрицательным вследствие перехода диоксида урана в область собственной проводимости (проводимость *n*-типа), которая существует вплоть до его температуры плавления. С увеличением отношения O/U температура *p*-*n*-перехода возрастает.

В области собственной проводимости электрическая проводимость диоксида урана обусловлена положительно заряженными дырками, образующимися вследствие отклонения от стехиометрии. Значения энергии активации проводимости имеют значительный разброс и находятся в пределах 0,15 – 0,75 эВ. В области собственной проводимости энергия активации проводимости обладает более высокими значениями, лежащими в интервале 1,15 – 1,30 эВ. Перенос электричества в диоксиде урана осуществляется малыми поляронами (электрон или дырка, связанные с фононами), которые прыгают от одного катиона к соседнему, т.е. между U^{4+} и U^{5+}.

Диоксид урана имеет необычно высокую для полупроводников электропроводность. С повышением температуры она быстро увеличивается, а при переходе диоксида урана в область собственной проводимости – резко возрастает. В интервале температур 1400 – 2300 K электропроводность описывается формулой:

$$\sigma = 5 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{1{,}3}{kT}\right). \qquad (24.50)$$

[1]Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 3.5.

В околостехиометрической области UO_{2+x} удельная электропроводность примерно пропорциональна x, но при $x > 0{,}1$ наблюдаются заметные отклонения от линейной зависимости. Проводимость UO_{2+x} выражается уравнением:

$$\sigma = \frac{3{,}8 \cdot 10^6}{T} \cdot (2x) \cdot (1 - 2x) \cdot \exp\left(- \frac{0{,}30}{\mathrm{k}T} \right). \qquad (24.51)$$

Диоксид плутония, состав которого близок к стехиометрическому, в широком интервале температур является *p*-полупроводником. С одной стороны, это может быть следствием доминирования собственной электронной проводимости, хотя дырки обладают большей подвижностью, чем электроны. С другой стороны, это может быть обусловлено примесными катионами, которые увеличивают концентрацию дефектов.

Смешанные диоксиды урана и плутония также являются полупроводниками, температура *p*-*n*-перехода которых близка к температуре *p*-*n*-перехода диоксида урана.

Диффузионная подвижность. Диффузия кислорода в оксидах протекает очень быстро. Коэффициент самодиффузии кислорода в стехиометрическом диоксиде урана описывается выражением

$$D_O = 0{,}26 \cdot \exp(- 248450/RT). \qquad (24.52)$$

При отклонении от стехиометрии скорость диффузии возрастает, причем особенно сильно вблизи стехиометрического состава. Это дает основание предполагать, что кислород в нестехиометрическом диоксиде урана диффундирует по межузлиям. Энергия активации диффузии намного меньше в нестехиометрическом диоксиде, чем в диоксиде стехиометрического состава, и она практически постоянна для различных значений степени нестехиометрии. Объясняется это, по-видимому, тем, что в стехиометрическом диоксиде энергия активации является суммой энергий как миграции, так и образования дефектов, в то время как в застехиометрическом диоксиде она представляет только энергию миграции.

Диффузия урана в диоксиде урана, также как и диффузия кислорода, сильно зависит от степени нестехиометрии, но протекает она значительно медленнее, чем диффузия кислорода. В области температур 1550 – 1925 К она описывается выражением:

$$D_U = 0{,}13 \cdot x^{2} \cdot (1 + 10^3 \cdot x^3) \exp \cdot (- 353450/RT). \qquad (24.53)$$

Коэффициент диффузии урана по границам зерен намного больше, чем коэффициент диффузии по объему зерна (в ~ 10^6 раз), в то время как энергии активации обоих процессов практически одинаковы.

Диффузионные процессы в диоксиде плутония и в смешанных диоксидах урана и плутония протекают примерно с такими же скоростями, как и в диоксиде урана, и имеют подобные закономерности. Коэффициенты самодиффузии плутония D_{Pu} в смешанном оксидном топливе в широкой области температур больше, чем урана. Так, при 2410 К отношение D_{Pu}/D_u составило 1,31 во внереакторных исследованиях и 2,22 – при внутриреакторных экспериментах.

24.3.4. Механические свойства

Упругие характеристики. В изотропном поликристаллическом теле имеются только две независимые упругие характеристики: модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν. Для оксидного топлива они зависят от температуры, пористости, размеров зерен, отношения O/M и содержания примесей.

С увеличением температуры модуль Юнга для UO_2 в первом приближении уменьшается линейно с наклоном, зависящим от пористости P. Повышение пористости также приводит к снижению величины E. Одновременное влияние на модуль Юнга температуры и пористости выражается уравнением:

$$E = (22{,}9\cdot10^4 - 20{,}1\cdot T - 58{,}7\cdot10^4\cdot P)\ \text{МПа}. \qquad (24.54)$$

Зависимость модуля Юнга от размеров зерен невелика. В то же время возрастание величины O/U заметно сказывается на величине E. Ее связь со степенью нестехиометрии x описывается выражением:

$$E = 19{,}8\cdot10^4\cdot\exp(-1{,}527\cdot x)\ \text{МПа}, \qquad (24.55)$$

которое дает снижение модуля упругости на 22 % при увеличении O/U с 2,00 до 2,16.

Для диоксида урана типичное значение коэффициента Пуассона ν равно 0,316. При возрастании температуры оно приближается к 0,5, что характерно для абсолютно пластичного вещества. Зависимость ν от пористости, если величина последней меньше 0,1, является незначительной. Для смешанных оксидов ν не зависит от пористости при ее изменении от 0,04 до 0,15.

Прочность и пластичность. При комнатной и повышенных температурах оксидное топливо является хрупким материалом. Однако при достаточно высоких температурах оно испытывает необратимую пластическую деформацию. Переход от хрупкого состояния к пластичному определяется характерной для каждого материала температурой хрупко-вязкого перехода $T_{хр}$[1].

Зависимости пределов прочности и упругости (пропорциональности), а также величины общей пластической деформации показаны на рис. 24.162, где видны три характерные температурные области.

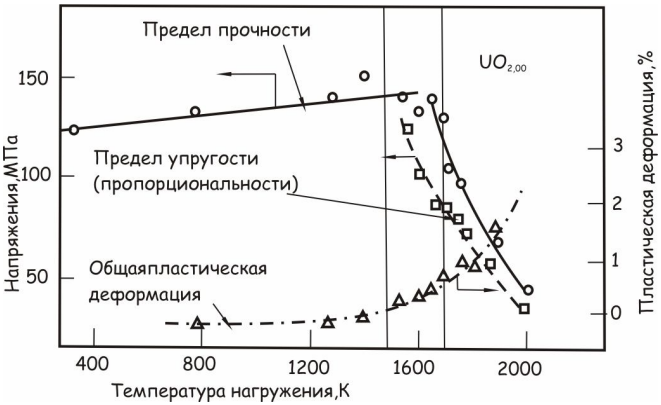


Рис. 24.162. Зависимости пределов прочности и упругости и величины общей пластической деформации диоксида урана от температуры

Первая из них – область хрупкого состояния – лежит в интервале от комнатной температуры до температуры $T_{хр}$. Эта температура не является постоянной: она зависит от размера зерен, примесей, скорости деформирования, а также от увеличения или уменьшения отношения О/М (по сравнению со стехиометрическим значением). Увеличение размеров зерен диоксида урана повышает его предел прочности на сжатие. Прочность диоксида урана при низких температурах снижается с возрастанием пористости. Так, увеличение пористости от 5 до 16 % уменьшает прочность на 70 %. Для диоксида урана $T_{хр}$ находится в интервале 1225 – 1425 ºС.

[1]Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 6.5.1.

Вторая область – область полухрупкого поведения – представляет собой переход от упругого состояния к пластичному. При высоких температурах, соответствующих третьей температурной области, оксидное топливо является пластичным. В этой температурной области, с ростом температуры предел прочности быстро уменьшается, а перед разрушением появляется заметная пластическая деформация. Резкое снижение прочности при высоких температурах обусловлено, по-видимому, ослаблением границ зерен, вследствие чего пластическая деформация и разрушение происходят в результате межзеренного скольжения.

В сердечниках твэлов из оксидного топлива при его выгорании имеется сильный термический градиент, вследствие чего температура в центре сердечника близка к температуре плавления, а на поверхности она ниже 1300 К. Поэтому центральная часть сердечника твэла обладает пластичностью, а его периферия является хрупкой. В промежуточной хрупко-вязкой области материал достаточно прочен, но способен пластически деформироваться. В пластичной области даже при небольших напряжениях начинается течение материала и наблюдается быстрая релаксация напряжений, хотя растрескивания сердечника не происходит. В хрупкой области термические напряжения, появляющиеся в результате градиента температур, вызывают растрескивание периферийной части сердечника.

Контактные напряжения между топливом и оболочкой через растрескавшееся хрупкое внешнее кольцо передаются на тонкий слой топлива, который находится в полухрупком состоянии. В схематическом виде это модельное представление механического состояния топливного сердечника при его облучении в реакторе изображено на рис. 24.163. Топливо делится радиально на зоны, соответствующие его хрупкому, хрупко-вязкому и пластичному поведению в диапазонах температур, определяющих механические свойства.

В области хрупко-вязкого состояния возрастание пористости топлива приводит к увеличению предела текучести, но уменьшает пластичность (измеренную по пределу текучести). Сочетание этих эффектов при увеличении пористости вызывает повышение температуры $T_{\text{хр}}$, что может в значительной степени повлиять на свойства твэла.

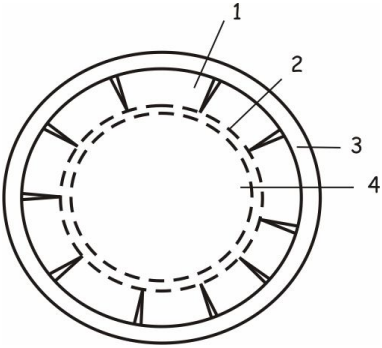


Рис. 24.163. Модель механического состояния оксидного топливного сердечника твэла при облучении его в реакторе. Топливо делится радиально на зоны, соответствующие хрупкому, полухрупкому и пластичному состояниям материала: *1* – внешнее кольцо с трещинами; *2* – соединяющее кольцо; *3* – оболочка; *4* – область пластического поведения

При изменении пористости от 5 до 16 % оно составляет ~ 150 К. Это явление обусловлено, очевидно, присутствием мельчайших пузырьков, являющихся препятствием для движения дислокаций, ответственных за пластическую деформацию. Прочностные характеристики в абсолютно пластичной области (Т > 1700 К) незначительно изменяются в зависимости от пористостью. Увеличение $T_{хр}$ может в значительной степени повлиять на свойства твэлов. Действительно, чем больший объем топлива находится в хрупкой области, тем ближе к центральной оси сердечника проникают трещины, способствуя тем самым выделению газообразных продуктов деления, растворенных в топливе. Поскольку растрескивание играет важную роль в выделении ГПД, растворенных в топливе, то высокопористое топливо в меньшей степени способно удерживать газы, чем топливо с высокой плотностью, которое сохраняет пластичность до более низких температур.

Термическая ползучесть. Скорость ползучести оксидного топлива зависит от приложенного напряжения, температуры, размера зерен, пористости и величины нестехиометрии.

Зависимость скорости ползучести поликристаллического диоксида урана стехиометрического состава от напряжения иллюстрируется кривыми, изображенными на рис. 24.164, где заштрихованные участки во второй и третьей частях рисунка показывают область напряжений перехода. Основной их особенностью является отчетливое разграничение между областью, где скорость деформации линейно зависит от приложенного напряжения, и областью, характеризуемой степенной зависимостью ползучести, показатель которой *n* имеет значение между 4 и 5.

Скорость деформации $\dot{\varepsilon}$ хорошо описывается разрывной функцией:

$$\dot{\varepsilon} = \begin{cases} \dot{\varepsilon}_{\text{дифф}} = B\dfrac{\sigma}{d^2}\exp\left(-\dfrac{E_c}{\mathrm{k}T}\right) & \left(\sigma < \sigma_{\text{пер}}\right), \\ \dot{\varepsilon}_{\text{дисл}} = B'\sigma^n \exp\left(-\dfrac{E_c}{\mathrm{k}T}\right) & \left(\sigma > \sigma_{\text{пер}}\right), \end{cases} \tag{24.56}$$

где $\sigma_{\text{пер}}$ – напряжение в точке перехода, E_c – энергия активации ползучести, B и B' – константы, $\dot{\varepsilon}_{\text{дифф}}$ – скорость диффузионной ползучести, $\dot{\varepsilon}_{\text{дисл}}$ – скорость ползучести, обусловленная переползанием дислокаций, а d – диаметр зерна.

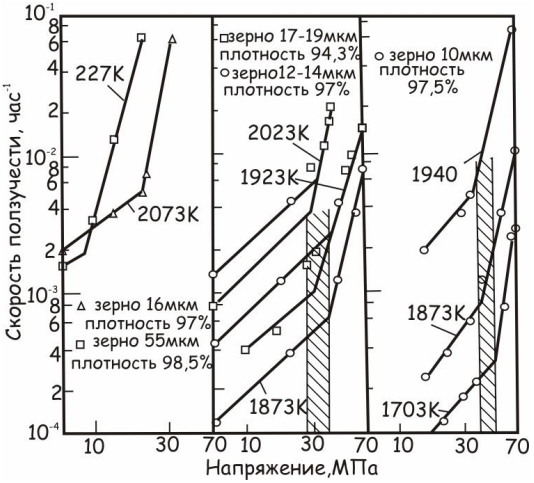


Рис. 24.164. Зависимость скорости ползучести поликристаллического диоксида урана стехиометрического состава от напряжения

При напряжениях, превышающих $\sigma_{\text{пер}}$, скорость ползучести становится независимой от размера зерна и возрастает в степени 4 или 5 от приложенного напряжения. Эти особенности хорошо объясняются переползанием и аннигиляцией дислокаций.

В принципе, полная скорость ползучести должна быть выражена как сумма $\dot{\varepsilon}_{\text{дифф}}$ и $\dot{\varepsilon}_{\text{дисл}}$, но различие показателей степени напряжения в выражениях для этих величин настолько велико, что эти мо-

дели вносят более или менее равный вклад в полную скорость ползучести только в очень узкой переходной области напряжений.

Предполагая, что энергия активации ползучести диоксида урана одна и та же для механизмов, работающих при низких и высоких напряжениях, при $\sigma = \sigma_{пер}$ из уравнений (24.56) получим $B\frac{\sigma}{d^2} = B'\sigma_{пер}^n$ или:

$$\sigma_{пер} \sim d^{-[2/(n-1)]}. \qquad (24.57)$$

Согласно (24.57) напряжение перехода не зависит от температуры и изменяется пропорционально размеру зерна в степени от – 0,67 до – 0,5, что соответствует значениям n, равным 4 и 5 соответственно. Отсутствие температурной зависимости напряжения перехода подтверждается данными на двух правых частях рис. 24.164, где небольшое изменение $\sigma_{пер}$ с температурой вызвано, возможно, температурной зависимостью модуля сдвига, который играет важную роль в переползании и аннигиляции дислокаций.

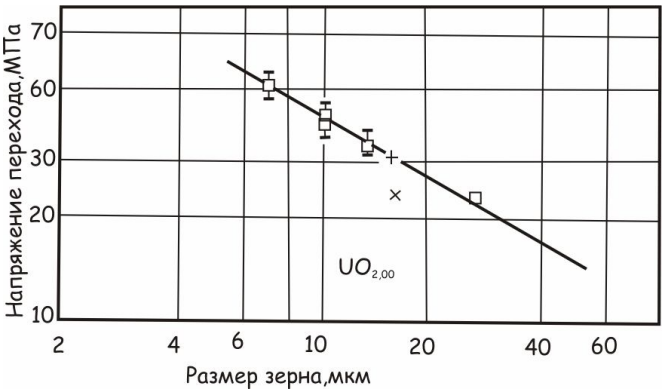


Рис. 24.165. Зависимость напряжения перехода в диоксиде урана от размера зерна при испытаниях на сжатие

Экспериментальная зависимость напряжения перехода от размера зерна при испытаниях на сжатие, показанная на рис. 24.165, имеет прямолинейный характер; тангенс угла наклона прямой равен – 0,61, что очень хорошо согласуется с представлениями, осно-

ванными на переползании и аннигиляции дислокаций[1], в областях низкого и высокого напряжений соответственно. Изменение $\dot{\varepsilon}$, которое обратно пропорционально квадрату размера зерна (рис. 24.166), подтверждает, что механизм ползучести Набарро–Херинга является преобладающим при $\sigma < \sigma_{пер}$.

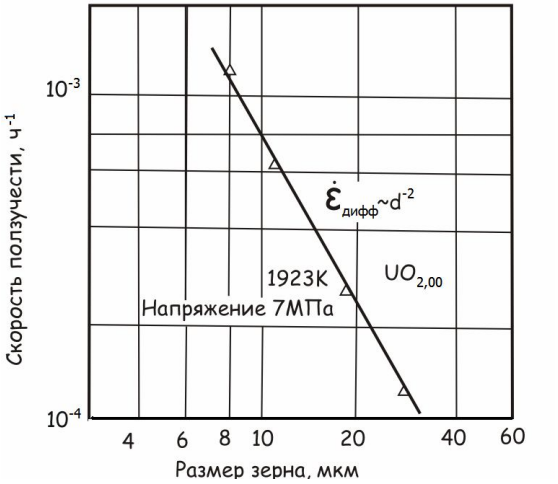


Рис. 24.166. Зависимость скорости ползучести диоксида урана от размера зерна

Характер зависимости скорости ползучести диоксида урана от отношения O/U изображен на рис. 24.167, из которого следует, что при фиксированных температуре и напряжении возрастание O/U вызывает значительное повышение скорости ползучести. При низких напряжениях зависимость скорости ползучести от степени нестехиометрии x дается выражением:

$$\dot{\varepsilon}_{дифф} \sim \frac{\sigma \cdot x}{d^2} \exp\left(-\frac{E_c(x)}{kT}\right) \quad \left(\sigma < \sigma_{пер}\right), \qquad (24.58)$$

а при высоких напряжениях – выражением:

$$\dot{\varepsilon}_{дисл} \sim \sigma^n \cdot x \cdot \exp\left(-\frac{E_c(x)}{\mathrm{k}T}\right) \quad \left(\sigma > \sigma_{пер}\right). \qquad (24.59)$$

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 2.2.2.

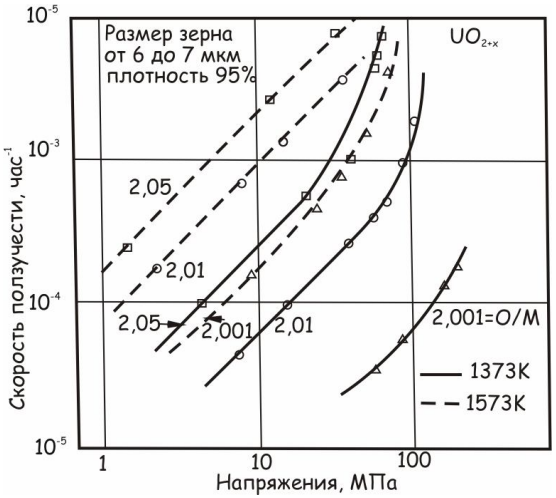


Рис. 24.167. Зависимости скорости ползучести диоксида урана от отношения O/U

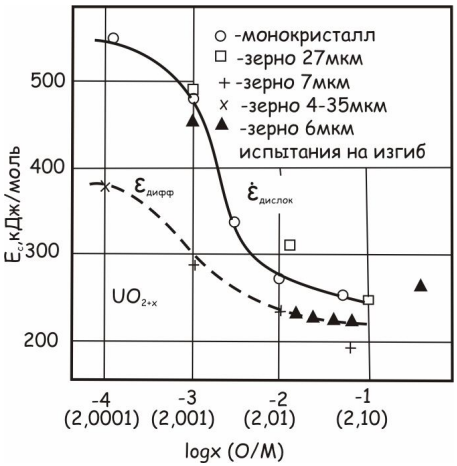


Рис. 24.168. Зависимость энергии активации ползучести $E_c(x)$ от степени нестехиометрии x при испытаниях на сжатие

Зависимость энергии активации ползучести $E_c(x)$ от степени нестехиометрии x при испытаниях на сжатие представлена на рис. 24.168. В области высоких напряжений энергия активации уменьшается от ~565 кДж/моль для почти стехиометрического оксида

до ~230 кДж/моль для оксида с большим отклонением от стехиометрии. В области низких напряжений имеет место соответствующее уменьшение от 380 до 210 кДж/моль. Для малых и больших значений x величина E_c достигает предельных значений. Кривые на рис. 24.168 можно качественно объяснить с помощью зависимостей от состава коэффициента объемной диффузии, который имеет важное значение, как в модели диффузионной ползучести, так и в модели ползучести, вызванной переползанием дислокаций.

Предполагая, что скорость деформации определяется наиболее медленно движущимися частицами, которыми в случае диоксида урана являются ионы U^{4+}, объемный коэффициент самодиффузии можно интерпретировать как коэффициент самодиффузии ионов U^{4+} в UO_2. Тогда, т.к. скорость ползучести в линейной области напряжений пропорциональна объемному коэффициенту диффузии, имеем:

$$\dot{\varepsilon}_{\text{дифф}} \sim \frac{\sigma}{d^2} \exp\left(-\frac{E_{\text{U}}^{*} + E_{\text{ш}} - E_{\text{ф}}}{\text{k}T} \right) \qquad \text{(при малых } x\text{);} \quad (24.60)$$

$$\dot{\varepsilon}_{\text{дифф}} \sim \frac{\sigma \cdot x^2}{d^2} \exp\left(-\frac{E_{\text{U}}^{*} + E_{\text{ш}} - 2E_{\text{ф}}}{\text{k}T} \right) \quad \text{(при больших } x\text{)}, \quad (24.61)$$

где E_{U}^{*} – энергия активации движения иона урана при скачке в соседнюю вакансию катионной подрешетки, а $E_{\text{ш}}$ и $E_{\text{ф}}$ – энергии образования дефектов Шотки и пары анионных дефектов Френкеля соответственно[1].

Согласно этим уравнениям разность между предельными величинами энергии активации на пунктирной кривой на рис. 24.168 должна представлять собой энергию образования дефектов Френкеля в кислородной подрешетке. Наблюдаемая разность в ~170 кДж/моль лишь немного меньше величины энергии образования пары анионных дефектов Френкеля, полученной по измерениям теплоемкости диоксида урана (~290 кДж/моль), а поведение E_c при изменении x правильно предсказывается теорией диффузии вакансий.

Влияние состава на ползучесть диоксида урана в области степенной зависимости от напряжения определяется выражениями, в

[1] Физическое материаловедение. Т. 1. – М.: МИФИ, 2007. П. 2.1.4.

которых предполагается, что скорость переползания контролируется равновесной концентрацией ступеней:

$$\dot{\varepsilon}_{\text{дисл}} \sim \sigma^n \exp\left(-\frac{E_{\text{U}}^* + E_{\text{ш}} - E_{\text{ф}} + E_{\text{ст}}}{\text{k}T}\right) \quad \text{(при малых } x\text{)}; \quad (24.62)$$

$$\dot{\varepsilon}_{\text{дисл}} \sim \sigma^n \cdot x^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{U}}^* + E_{\text{ш}} - 2E_{\text{ф}} + E_{\text{ст}}}{\text{k}T}\right) \text{(при больших } x\text{)}, \quad (24.63)$$

где $E_{\text{ст}}$ – энергия образования ступени. Сравнивая (24.60) и (24.62) с данными рис. 24.168, можно предположить, что разность между энергиями активации ползучести в областях низких и высоких напряжений для почти стехиометрического состава представляет собой энергию образования ступеней на краевых дислокациях в диоксиде урана. Наблюдаемая разность в 190 кДж/моль (~1,6 эВ) находится в хорошем согласии с оценкой энергии образования ступени, но она может быть также вызвана действием и других механизмов ползучести при высоких напряжениях. При больших x энергия активации ползучести изменяется по степенному закону и близка к значению для ползучести при низком уровне напряжений (см. рис. 24.168). Такое поведение может быть вызвано соответствующей насыщению концентрацией вакансий вдоль всей длины переползающих дислокаций, что приводит к отклонению $E_{\text{ст}}$ от энергии активации ползучести.

Знание характеристик ползучести смешанных оксидов $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ имеет большое практическое значение для предсказания механического поведения твэлов быстрых реакторов. Как и в случае UO_2, ползучесть смешанных оксидов удовлетворительно описывается диффузионной ползучестью в области низких напряжений, которая заменяется степенным законом изменения ползучести для больших напряжений. Энергия активации ползучести E_c такого же порядка величины, что и для UO_{2+x}, ее зависимость от величины нестехиометрии x имеет подобные закономерности в области застехиометрических составов, но ее изменение для смешанных оксидов с отклонением от стехиометрии в достехиометрической области изучено недостаточно.

Стехиометрические смешанные оксиды имеют более высокую скорость ползучести, чем $\text{UO}_{2,000}$ при одних и тех же значениях

приложенного напряжения, температуры, размера зерен и пористости. Однако, сопротивление ползучести смешанных оксидов значительно увеличивается при уменьшении отношения O/M: скорость ползучести $(U,Pu)O_{2,00}$ почти на порядок больше, чем для $(U,Pu)O_{1,95}$.

Влияние пористости на ползучесть смешанных оксидов имеет важное значение, поскольку в быстрых реакторах используется топливо с меньшей плотностью, чем в тепловых. При уменьшении плотности от 96 до 88 % от теоретической скорость ползучести увеличивается в ~5 раз.

Радиационная ползучесть. Скорость ползучести смешанных оксидов урана и плутония стехиометрического состава в условиях реакторного облучения пропорциональна как приложенной нагрузке σ, так и скорости делений $\dot{F}$:

$$\dot{\varepsilon} \sim \sigma \cdot \dot{F} \,. \qquad (24.64)$$

Влияние облучения на ползучесть имеет двоякий характер. При высокой температуре облучение ускоряет ползучесть (в несколько раз при низких напряжениях); это явление называется радиационно-стимулированной ползучестью или просто – *радиационной ползучестью*. В то же время при низких температурах, где термическая ползучесть мала, наблюдается независимая от температуры (атермическая) радиационная ползучесть.

Ползучесть, вызванная облучением при низких температурах, представлена на рис. 24.169 широкой горизонтальной полосой. Вследствие большого разброса данных, скорость радиационной ползучести известна только с точностью до порядка величины.

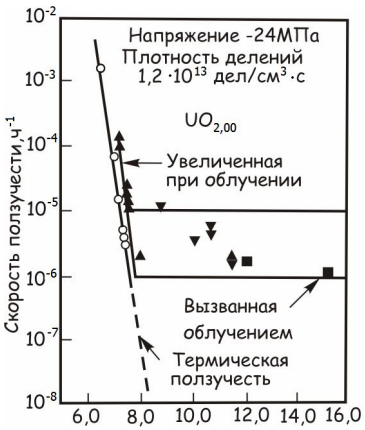


Рис. 24.169. Зависимость скорости термической ползучести диоксида урана от температуры и влияние на нее облучения

Результаты, подобные показанным на рис. 24.167 для UO_2, были также получены и для смешанных оксидов. При этом оказалось,

что введение диоксида плутония в диоксид урана увеличивает скорость как термической, так и радиационной ползучести.

Переход от одного вида ползучести к другому для UO_2 стехиометрического состава соответствует температуре ~1475 К (для МОХ-топлива эта температура равна 1200 ± 50 К). Температурная зависимость радиационной ползучести МОХ-топлива может быть представлена выражением:

$$\dot{\varepsilon}_f = 2{,}69 \cdot 10^{-5} \cdot \sigma \cdot \dot{F} \cdot \exp(-387000/RT) + 1{,}72 \cdot 10^{-20} \cdot \sigma \cdot \dot{F} \,. \quad (24.65)$$

Скорость ползучести достехиометрического МОХ-топлива $(U,Pu)O_{1,97}$ заметно не отличается от скорости ползучести топлива стехиометрического состава.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что скорость ползучести МОХ-топлива приблизительно в 3,5 раза больше, чем UO_2, в идентичных условиях.

Радиационная ползучесть оксидного топлива может оказывать существенное влияние на поведение твэла при выгорании топлива. Действительно, в отсутствие радиальных трещин, вызываемых температурными напряжениями, холодная внешняя область действует как прочная оболочка, которая сдерживает увеличение объема топливной таблетки, обусловленное газовым распуханием горячей внутренней области с низкой прочностью. Ползучесть периферийной зоны топлива с исходной структурой снижает способность этого кольцевого слоя сдерживать большую радиальную деформацию топлива. Если топливо деформируется быстрее, чем оболочка, то зазор между топливом и оболочкой выбирается и результатирующее взаимодействие между ними приводит к диаметральной деформации оболочки. На рис. 24.170 изображены прогнозируемые относительные изменения внешнего диаметра оболочки твэла быстрого реактора в зависимости от выгорания.

Нижняя кривая представляет собой диаметральную деформацию оболочки в отсутствие давления на поверхности раздела, возникающего в результате взаимодействия МОХ-топлива и оболочки. Эта деформация обусловлена только распуханием материала оболочки (коррозионно-стойкая сталь), которое вызвано образованием пор при облучении быстрыми нейтронами. Средняя кривая показывает, что деформация оболочки возрастает в случае контакта

между топливом и оболочкой, когда учитывается только термическая ползучесть.

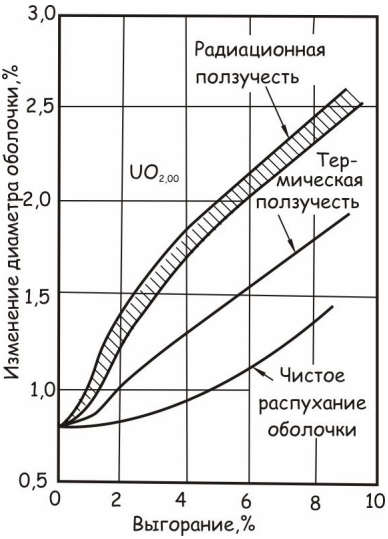


Рис. 24.170. Влияние выгорания на относительную диаметральную деформацию оболочки твэла из коррозионно-стойкой стали, обусловленную распуханием оболочки и радиационной ползучестью МОХ-топлива

Верхняя полоса на рис. 24.170 соответствует резкому возрастанию диаметральной деформации оболочки, если учитывается и ползучесть, вызванная облучением. Уменьшение сопротивления ползучести внешней области топлива приводит к тому, что вся топливная масса давит на оболочку при распухании внутренней зоны горячего топлива. Верхняя полоса на рис. 24.170 охватывает результаты, полученные при изменении плотности делений в 100 раз. Тангенциальные напряжения на внешнем кольце топлива уменьшаются даже небольшой ползучестью, вызванной облучением, а дальнейшее увеличение скорости ползучести при более высокой скорости деления не приводит к увеличению давления на оболочку на поверхности раздела, так как из-за комбинации термической ползучести в горячей внутренней зоне и радиационной ползучести периферийной зоны вся топливная таблетка превращается в несжимаемую вязкую массу. Резкое уменьшение сопротивления ползучести внешней области топлива приводит к тому, что топливо давит на оболочку в результате распухания (как газового, так и твердого), которое возрастает линейно с выгоранием. Напряжения,

которые в противном случае сдерживались бы внешним кольцом топлива, передаются на оболочку и приводят к ее радиальной деформации.

Ползучесть, вызванная процессом деления, более заметна на холодном внешнем кольце, которое работает при температурах ниже 1300 К. Согласно рис. 24.169 за снижение сопротивления ползучести в этой области больше ответственна ползучесть, вызванная облучением, чем ползучесть, увеличенная при облучении. Возросшая в процессе облучения термическая ползучесть становится существенной только в горячей внутренней зоне топлива, обладающей низким сопротивлением ползучести (вследствие высоких температур) даже в отсутствие облучения. Следовательно, ползучесть, вызванная облучением, более существенно влияет на характеристики твэлов с оксидным топливом, чем ползучесть, увеличенная при облучении.

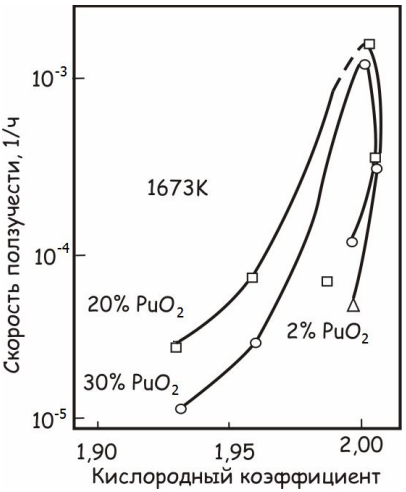


Рис. 24.171. Влияние содержания PuO_2 и отношения кислород/металл на скорость ползучести смешанного оксидного топлива

Отклонение от стехиометрического состава оказывает существенное влияние на скорость радиационной ползучести. В случае смешанных оксидов урана и плутония скорость ползучести в достехиометрической области уменьшается более чем на порядок при уменьшении отношения O/M от стехиометрического значения до величины 1,93 (рис. 24.171).

Кроме уменьшения сопротивления ползучести топлива, приводящего к большему взаимодействию топлива с оболочкой, ползучесть при делении залечивает трещины в топливе быстрее, чем одна только термическая ползучесть. Перекрытие путей из внутренней области топлива к зазору между топливом и оболочкой может воспрепятствовать миграции к оболочке продуктов деления, которые вызывают ее коррозию, и, поэтому, способствует сохранению целостности твэла.

24.3.5. Совместимость диоксида с конструкционными материалами и теплоносителями

Совместимость с конструкционными материалами. Диоксид урана совместим со многими материалами, что является его весьма ценным свойством. Сведения о характере взаимодействия UO_2 с различными конструкционными металлическими и керамическими материалами приведены в табл. 24.23.

Данные по совместимости диоксида плутония с конструкционными материалами более ограничены; они приведены в табл. 24.24.

Таблица 24.23

Совместимость компактного диоксида урана с конструкционными материалами

Материал	Температура, К	Степень совместимости
Алюминий	770	Относительно медленное взаимодействие с образованием UAl_2 и UAl_4
Бериллий	870	Экзотермическая реакция с образованием UBe_{13}
Цирконий	870	Медленная реакция с образованием ZrO_2, цирконий охрупчивается
Коррозионно-стойкая сталь	1670	Взаимодействие отсутствует
Никель	1670	Слабо реагирует
Кремний	2170	При температурах 2170-2370 К образуется U_3Si
Al_2O_3, MgO, BeO	2070	Нет взаимодействия
Углерод в виде тонкого порошка	1570	Медленная реакция при 1470 К; при 1570-2070 К образуются UC, UC_2 и U_2C_3
Тантал, ниобий, молибден	2270	Медленное взаимодействие
Вольфрам	3100	Совместим до температуры плавления диоксида урана

Совместимость смешанных диоксидов урана и плутония с конструкционными материалами во внереакторных условиях несколько хуже совместимости с ними диоксида урана. Особенность взаимодействия смешанных оксидов с конструкционными материалами

заключается в том, что в процессе их выгорания образуется значительное количество продуктов деления, которые являются активными коррозионными агентами. Поэтому совместимость смешанных оксидов с наиболее важным конструкционным материалом – коррозионно-стойкой сталью – рассматривается в главе, посвященной накоплению продуктов деления в топливных оксидах.

Таблица 24.24

Совместимость диоксида плутония с различными материалами

Материал	Температура, К	Степень совместимости
Цирконий	1450	Частичное восстановление до Pu_2O_3
Железо	1570	То же
Алюминий	870	Взаимодействие отсутствует
Магний	770	Частичное восстановление до Pu_2O_3
Углерод	1270	Частичное восстановление до Pu_2O_3; при 1470 К медленное образование монокарбида; при 2120 К образуются PuC и Pu_2C_3

Совместимость с теплоносителями. Непосредственно после восстановления порошок диоксида урана имеет состав, близкий к стехиометрическому. Однако выдержка на воздухе при комнатной температуре приводит к его окислению до состава, соответствующего оксиду U_3O_8. Скорость окисления диоксида зависит от размеров зерен. Например, за две недели пребывания на воздухе порошок с размером частиц ~1 мкм окисляется до состава $UO_{2,2}$, а с размером 50 – 100 мкм в тех же условиях приобретает состав, лишь незначительно отличающийся от стехиометрического.

В отличие от порошка, спеченный компактный диоксид урана обладает низкой скоростью окисления и его можно длительное время хранить на воздухе. Однако спеченный диоксид является гигроскопичным и способен поглощать из воздуха влагу. Ее присутствие в оксидных сердечниках твэлов является нежелательным, т.к. она приводит к гидрированию оболочек твэлов из сплавов циркония на начальной стадии работы реактора. Представленная на рис. 24.172 зависимость показывает сильное влияние плотности таблеток диоксида урана на содержание в них влаги.

Из рисунка видно, что относительное количество сорбируемой влаги при плотности 9,9 г/см^3 примерно на порядок больше, чем при плотности 10,4 г/см^3, и остается приблизительно постоянным при больших плотностях. Это обстоятельство требует использования в реакторах таблеток с высокой плотностью, однако она не должна быть слишком большой, так как определенная доля остаточной пористости в таблетках играет положительную роль в повышении размерной стабильности твэлов.

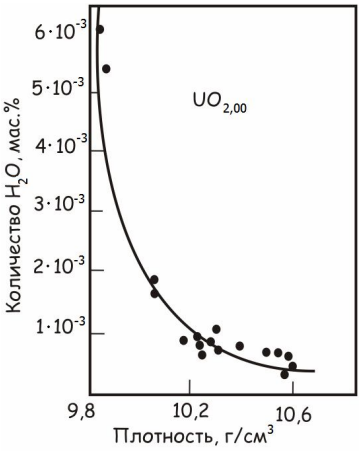


Рис. 24.172. Содержание влаги в таблетках из UO_2 в зависимости от их плотности

При нагреве компактный диоксид урана в интервале 625-870 К быстро окисляется до состава U_3O_8, что приводит к его разрушению на мелкие частицы. В интервале температур 925 – 1125 К окисление протекает значительно медленнее. В меньшей степени диоксид урана окисляется при 1275 К. При 1075 – 1175 К окисление протекает в две стадии, которые различаются скоростью окисления: медленной – в первой и быстрой – во второй. Первая стадия, по-видимому, характеризуется диффузионным характером проникновения кислорода в глубь материала и протекает по схеме:

$$UO_2 \rightarrow (UO_{2+x}) \rightarrow U_4O_9.$$

Высокая скорость процесса во второй стадии окисления связана с фазовым превращением U_4O_9 в U_3O_8, которое сопровождается разрушением материала.

По отношению к высокотемпературной воде и пару диоксид урана обладает высокой инертностью. Испытания спеченного материала с плотностью, равной 92 – 93 % ТП, при 620 К в воде в течение года практически не привели к изменению массы и размеров образцов. Контакт с водой, в которой содержится более 0,05 см^3 кислорода на 1 л воды, приводит к образованию на поверхности образцов частично гидратированного высшего оксида ($UO_3\cdot0,8$ H_2O) зелено-желтого цвета. Образцы теряют ~15 % своей массы

после 8 сут. выдержки при 620 К в воде, содержащей 1 – 3 $см^3$ кислорода на 1 л воды.

Диоксид урана стабилен в дегазированной воде или паре при нейтральном или высоком значении pH.

В условиях облучения UO_2 может корродировать в воде: окисление возможно за счет кислорода, образовавшегося в результате радиолиза водяного пара.

Диоксид урана обладает хорошей совместимостью как с азотом, так и с углекислым газом, который используется в качестве теплоносителя в усовершенствованных газографитовых реакторах; взаимодействия между ними не обнаружено при 1725 и 1175 К соответственно.

До температуры ~870 К, которая является характерной температурой жидкометаллических теплоносителей быстрых реакторов, диоксид урана и смешанные оксиды урана и плутония с жидким натрием не реагируют. При более высоких температурах образуются твердые продукты реакции, плотность которых значительно ниже плотности топлива. Возникающее при этом объемное расширение может привести к значительной диаметральной деформации твэла, которая в зависимости от содержания кислорода в топливе и натрии может доходить до 40 %.

В системе натрий – уран – кислород обнаружены двойные оксиды $Na_2U_2O_7$, Na_2UO_4, Na_4UO_5, $NaUO_3$ и Na_3UO_4. При температурных условиях жидкометаллических контуров реакторов возможно образование лишь последнего оксида, который находится в равновесии с UO_2 и натрием при температурах 1025 – 1075 К. Другие двойные оксиды урана и натрия существуют при более высоких температурах.

В случае смешанных диоксидов урана и плутония продукту реакции натрий – топливо приписывают общую формулу Na_3MO_4 (M = U+Pu) , причем предполагают, что отношение урана к плутонию в нем такое же, как и в топливе. Оксид Na_3MO_4 образуется только тогда, когда химический потенциал кислорода двухфазной системы натрий – топливо выше пороговой величины, которая по оценкам составляет – 660 кДж/моль при 1000 К. Когда же он ниже ее, т.е. когда топливо является сильно достехиометрическим, а на-

трий имеет низкое содержание кислорода, в равновесии с топливом находится только жидкий натрий.

24.3.6. Структурные изменения при выгорании

Перестройка структуры. Топливный сердечник обычно представляет собой столб спеченных таблеток с плотностью 90 – 96 % ТП с центральным отверстием или без него. Таблетки имеют плоские или лункообразные торцевые поверхности. Радиальный зазор между сердечником и оболочкой составляет 50 – 300 мкм. Свободный объем в твэле обычно заполнен гелием под давлением 2,5 – 3 МПа. При выгорании топлива происходит ряд процессов, которые схематически иллюстрируются на примере сердечника из смешанного уран-плутониевого оксида $(U_{0,7}Pu_{0,3})O_{1,98}$ в оболочке из коррозионно-стойкой стали (рис. 24.173).

На рис. 24.173 (сектор I) показана типичная исходная структура таблетки, которая имеет зерна размером ~10 мкм, поры от 50 до 200 мкм и мелкие трещины. При выходе на мощность сердечник разогревается и расширяется заметно больше, чем оболочка. Происходит его смещение вверх в осевом направлении, а также уменьшается величина зазора сердечник – оболочка. Высокая теплоотдача твэла при низкой теплопроводности топлива приводит к радиальному параболическому распределению температуры, что вызывает резкий термоградиент в сердечнике. В результате таблетки топлива выпучиваются в осевом направлении в центральной области, приобретая форму пшеничного снопа. Механическое взаимодействие таблеток такой формы с оболочкой твэла приводит к образованию на оболочке поперечных гребней (риджинг оболочки), для уменьшения которых на торцевых поверхностях таблеток делают лунки.

При теоретической прочности МОХ-топлива ~30000 МПа, реальная прочность таблеток на растяжение значительно ниже и составляет 150–170 МПа. Поэтому возникающий при выходе на мощность градиент температур может вызвать растрескивание таблеток. Трещины в таблетках возникают при линейной мощности твэла ~70 Вт/см. При более высокой линейной мощности (до

~250 Вт/см) растрескивание усиливается и даже может происходить фрагментация таблеток, однако неровности на поверхности трещин все еще не позволяют отдельным фрагментам таблетки смещаться относительно друг друга. Дальнейший рост мощности (до ~300 Вт/см), уводя поверхности одних фрагментов от других за счет неравномерного теплового расширения таблетки, позволяет им смещаться друг относительно друга. При этом отдельные фрагменты таблетки уменьшают зазор между сердечником и оболочкой, понижая тем самым его тепловое сопротивление (сектор II на рис. 24.173). В то же время другие фрагменты могут в результате этого процесса увеличить тепловое сопротивление зазора и ухудшить начальный тепловой контакт с оболочкой.

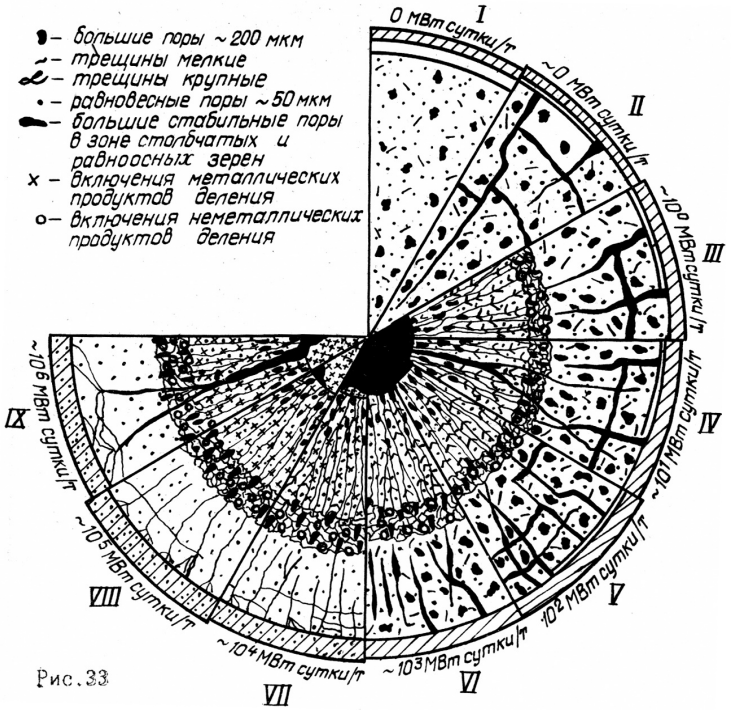


Рис. 24.173. Схематическое изображение эволюции структуры МОХ-топлива в процессе его выгорания (сектор I – исходная структура; сектор II – растрескивание топлива при выходе реактора на мощность; секторы IV и IX – трещины в структуре топлива после остановки реактора; секторы III и V – VIII – структура топлива при указанных выгораниях)

При работе реактора на мощности происходят важные изменения структуры топлива (сектор III на рис. 24.173). В центре топливного сердечника образуется значительная полость, которая формируется за счет миграции пор. Непосредственно вблизи нее располагается область с большими столбчатыми зернами. Их границы очерчены тонкими радиальными линиями, заканчивающимися у полости. Это следы миграции пор, присутствовавших в исходном топливе, или образующихся в нем пузырьков газообразных продуктов деления.

Вблизи центральной полости располагаются большие стабильные поры, возникающие в результате миграции исходных пор и газовых пузырей. В случае, если исходные таблетки топлива имеют центральное отверстие, миграция пор будет приводить к увеличению его диаметра.

За областью столбчатых зерен располагается зона больших равноосных зерен, возникших в результате роста мелких исходных зерен. Она содержит поры, движущиеся к границам зерен. Снаружи от зоны равноосных зерен, примыкая к оболочке, располагается кольцевая зона топлива с исходной микроструктурой. Температуры в этой зоне слишком низкие, чтобы вызвать какую-либо заметную перестройку структуры топлива. Она является хрупкой и содержит осевые и радиальные трещины.

Формирование структуры, показанной на рис. 24.173 (сектор III), при тепловых нагрузках, существующих в современных энергетических реакторах, происходит в течение десятков часов. Однако при высоких тепловых нагрузках она может образоваться и в течение нескольких часов или даже минут. Соотношение между размерами зон зависит от величины температурного градиента, определяемого линейной мощностью твэла, и обычно изменяется в процессе выгорания топлива вследствие изменения теплопроводности отдельных зон.

Столбчатые кристаллы образуются под воздействием больших температурных градиентов. Поэтому при остановке реактора, когда температурный градиент исчезает, в этой зоне возникают большие термические напряжения, приводящие к растрескиванию таблеток (сектор IV на рис. 24.173).

Оценочные температуры, выше которых образуются зоны столбчатых и равновесных кристаллов, лежат по различным данным в интервалах 2000 – 2150 К и 1600 – 1925 К соответственно. Поэтому материал, находящийся в этих зонах, является пластичным, а материал в зоне исходной структуры – хрупким.

После повторного выхода реактора на номинальную мощность при сравнительно низком выгорании топлива (~10^2 МВт·сут./т U) происходит переформирование зоны столбчатых кристаллов, дальнейшее выбирание зазора сердечник-оболочка и образование новой сетки трещин в зоне исходной структуры (сектор V на рис. 24.173). Теплопроводность зазора уменьшается вследствие выделения под оболочку твэла осколочных газов Xe и Kr, которые разбавляют гелий.

Дальнейшее выгорание до ~10^3 МВт·сут./т U приводит к полному зарастанию зазора сердечник-оболочка за счет смещения топлива к оболочке в результате циклически повторяющегося растрескивания или газового распухания при промежуточных температурах 1600 – 1800 К (сектор VI на рис. 24.173). Происходит нагружение оболочки вследствие ее механического взаимодействия с топливом при теплосменах. Трещины начинают сужаться в результате механического воздействия оболочки на топливо. Зона столбчатых кристаллов возрастает, а также увеличивается диаметр центральной полости. В зоне равноосных крупных зерен образуются оксидные включения, а в зоне столбчатых кристаллов – металлические включения продуктов деления. Теплопроводность топлива слегка снижается в результате радиационных повреждений.

При выгорании ~10^4 МВт·сут./т в более горячих частях сердечника возникают устойчивые пузырьки газообразных продуктов деления (сектор VII на рис. 24.173). Происходит залечивание трещин, а также увеличивается количество оксидных и металлических включений, образованных продуктами деления и компонентами оболочки топлива. Наблюдается дальнейшее уменьшение теплопроводности. В оболочке появляются заполненные газом поры, вызывающие ее распухание.

Повышение выгорания до ~10^5 МВт·сут./т снижает номинальное тепловыделение в результате выгорания делящихся изотопов. Большие поры и трещины замещаются мелкими (~1 мкм) газовыми

пузырьками и включениями (сектор VIII на рис. 24.173). Оксиды продуктов деления продолжают концентрироваться в равноосных зернах, а включения металлических фаз – по границам столбчатых зерен и в центральной полости. Накопление примесей и облучение оказывают наибольшее влияние на теплопроводность и температуру плавления, вызывая их заметное снижение. Происходит дальнейшее распухание оболочки.

По окончании кампании топлива и после охлаждения твэла в его сердечнике образуются новые трещины (сектор IX на рис. 24.173).

Типичные микроструктуры облученного МОХ-топлива показаны на рис. 24.174, где видно влияние линейной мощности твэла на размеры структурных зон.

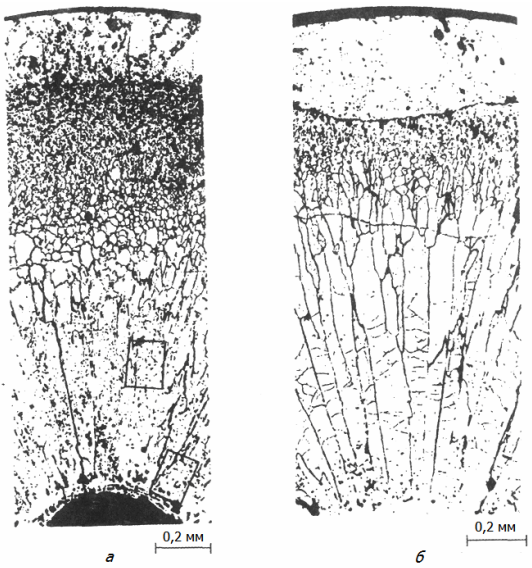


Рис. 24.174. Структурные зоны в МОХ-топливе при линейной мощности твэла: *а* – 500 Вт/см; *б* – 600 Вт/см

Поры в оксидном топливе. В процессе изготовления топлива прессованные образцы спекают при высоких температурах для получения таблеток плотностью ≥90 % ТП. Остаточная пористость играет положительную роль, поскольку она способствует аккомодации распухания, обусловленного газообразными продуктами де-

ления, и перестройке структуры топлива, что позволяет уменьшить температуру центральной области оксидного сердечника. Пустоты составляют до 10 % от объема исходного топлива, и они гомогенно распределены в виде пор неправильной формы.

Технологические поры в топливных таблетках имеют размеры, превышающие 1 мкм, и содержат водород, который используется в качестве защитной среды при их получении, гелий, применяемый при различных технологических операциях, небольшие количества CO_2, CO и H_2O, а также осколочные газы ксенон и криптон, количество которых увеличивается с выгоранием. В исходном состоянии поры заполнены газом под давлением, меньшим того, которое необходимо для поддержания механического равновесия. Поэтому при рабочей температуре топлива для достижения этого равновесия они стремятся сохранить свой объем. Однако под действием высокой температуры и ее большого градиента поры быстро мигрируют к центру сердечника, где они образуют центральную полость, еще, вероятно, до того, как процесс уравновешивания завершится.

Мигрирующие поры обычно имеют дискообразный вид и похожи на линзы, вследствие чего они называются линзообразными. Их большие оси ориентированы перпендикулярно температурному градиенту. Мигрируя к горячему центру топливного сердечника, они оставляют за собой следы по периферии. Эти следы являются источником радиальных желобков, которые характерны для области столбчатых зерен в топливе.

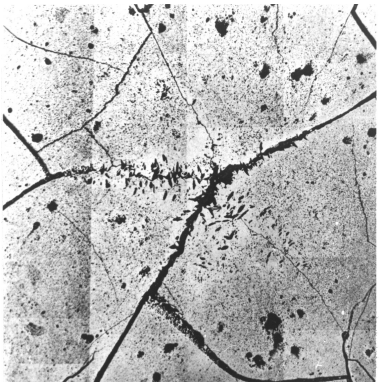


Рис. 24.175. Образование линзообразных пор из трещины при выгорании МОХ-топлива (×1000)

Источником пор являются также трещины, обусловленные напряжениями, появляющиеся в топливе в результате термических градиентов, термоциклирования или распухания (рис. 24.175). Они также перемещаются к центру топлива под влиянием температурного градиента, приводя таким образом к залечиванию трещин. Кроме того, при

облучении постоянно порождаются подвижные линзообразные поры, которые на своем пути будут «выметать» газообразные продукты деления и переносить их в центральную полость или в другую большую трещину, если она встретится раньше, чем пора достигнет центра топлива. Таким образом, миграция пор является средством выхода из топлива газообразных продуктов деления.

Хотя газовые пузырьки и поры движутся в направлении температурного градиента, механизмы их миграции различны. Маленькие пузырьки двигаются посредством механизма поверхностной диффузии (UO_2) или посредством механизма объемной диффузии (вероятно, в UC). Подвижность больших пор, однако, вызвана диффузией молекул матрицы с горячей стороны поры на холодную через содержащийся в поре газ. Движущей силой этого механизма является изменение давления паров топлива при изменении температуры. Этот процесс называется *испарением – конденсацией*. В принципе, нет причин, по которым маленькие пузырьки не могли бы двигатся посредством этого механизма, а большие поры – посредством механизмов поверхностной или объемной диффузии. Однако движение любой полости в твердом теле определяется механизмом, обеспечивающим наивысшую скорость ее миграции. Скорость миграции пузырьков за счет поверхностной диффузии обратно пропорциональна радиусу, в то время как по механизму объемной диффузии скорость не зависит от размера. В то же время, скорость миграции, обусловленная переносом паровой фазы, либо не зависит от радиуса полости (если давление газа постоянно), либо пропорциональна радиусу (если давление газа уравновешено силами поверхностного натяжения). Механизм переноса паровой фазы не должен играть значительной роли в миграции пузырьков. В то же время, скорости миграции типичных пор, содержащих газ под низким давлением, являются максимальными для механизма переноса паровой фазы и, следовательно, только этот процесс должен рассматриваться при обсуждении миграции пор.

Таблетки оксидного топлива имеют поликристаллическую структуру, однако пар, переносимый на более холодную сторону поры, стремится конденсироваться в конфигурацию, близкую к монокристаллической, как и в обычных процессах выращивания кристаллов осаждением из насыщенного пара. Грани формирующейся при этом столбчатой структуры образованы кристаллогра-

фическими плоскостями с преимущественно низкими индексами. Таким образом, на границе цилиндрической области, перестроенной движущейся порой, и окружающего слоя имеется несовпадение кристаллографической ориентации, которое проявляется в виде границы столбчатого зерна. Считается, что характерные следы, оставляемые движущимися порами по периферии, частично обусловлены образованием границы зерна подобным образом.

Многие из следов за линзообразными порами состоят из вереницы малых сфер, а не являются прямой линией, разделяющей области с различной кристаллографической ориентацией как в случае нормальных границ зерен. Отдельные пятна, тянущиеся за периферийной частью поры, являются либо малыми сферическими порами, отделившимися от большой дискообразной материнской поры при ее миграции, либо выделениями примесей (например, газообразных продуктов деления, «выметенных» движущейся порой). Примеси выбрасываются из поры в виде вереницы маленьких пузырьков по периферии движущейся поры (рис. 24.176).

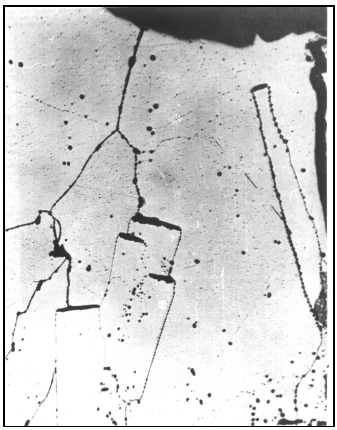


Рис. 24.176. Линзообразные поры, движущиеся к центру сердечника твэла и формирующие столбчатую структуру (×1000)

Миграция пор. Мигрирующие поры в оксидных сердечниках твэлов имеют линзообразную форму и их большая ось перпендикулярна направлению градиента. Так как протяженность линзообразных пор в направлении, перпендикулярном к температурному градиенту, намного больше, чем в направлении градиента, то можно говорить о скорости миграции бесконечной «пластины» газа, «врезанной» в твердое тело, в котором поддерживается температурный градиент, считая это хорошим приближением для конечного диска (рис. 24.177). Хотя пора мала по сравнению с размерами топливного сердечника, она возмущает профиль температуры. Макроскопический температурный профиль в области поры можно аппроксимировать прямой линией.

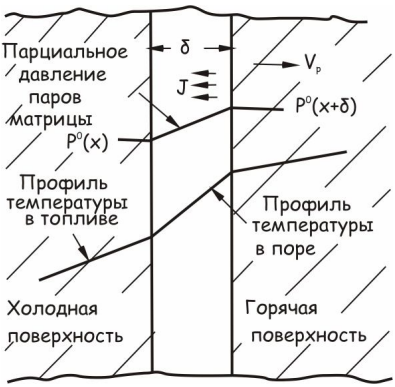


Рис. 24.177. Схематическое изображение линзообразной поры в оксидном топливе при наличии градиента температуры (δ – ширна поры; v_p – скорость поры; J – поток молекул матрицы)

Так как пора не находится в механическом равновесии с силами поверхностного натяжения (в противном случае она была бы сферической), то давление газа в ней не влияет на толщину поры. Пора может уменьшаться в размерах при отделении малых сферических пор (или газовых пузырьков), но она также может увеличивать свой объем при поглощении стационарной пористости на своем пути или более быстрых газовых пузырьков, которые ее догоняют. Поэтому толщину поры можно рассматривать как постоянную величину.

Скорость миграции поры не зависит от ее размера, как в направлении температурного градиента, так и в перпендикулярном направлении. Это означает отсутствие столкновений между порами, когда одна пора догоняет другую; поэтому ростом пор, обусловленным их слиянием, можно пренебречь. Скорости движения более или менее горячих поверхностей поры являются одинаковыми. Так как размеры типичной поры достаточно велики, поры не могут удерживаться даже границами зерен, которые встречаются на их пути при миграции.

Если же пора встречает на пути растворимые примеси (например, атомы продуктов деления), то давление паров твердой матрицы на горячей стороне уменьшается приблизительно в соответствии с законом Рауля[1]. Если примесь обладает летучестью, то она будет переноситься через пору вместе с молекулами матрицы. Од-

[1] Физическое материаловедение. Т. 2. – М.: МИФИ, 2007. П. 4.6.6.

нако если примесь намного менее летуча, чем материал матрицы, то ее концентрация на горячей поверхности будет расти, так как при миграции через матрицу пора будет постоянно встречать все новые молекулы примеси. Накопление на горячей стороне нелетучих растворимых примесей, если они не отбрасываются посредством какого-либо механизма, будет уменьшать скорость поры, пока в конце концов она не остановится. Если примесь, встречающаяся на пути поры, не растворяется в матрице (металлический или щелочно-земельный продукт деления), то это не влияет на равновесное давление пара. Однако если накопилось достаточное количество примеси такого типа, то может появиться значительное сопротивление массопереносу.

Если через паровую фазу в поре переносится только материал матрицы, то примеси не могут накапливаться на холодной поверхности. Однако максимально возможная скорость конденсации паров матрицы на холодной стороне поры со структурой, близкой к монокристаллической, может быть сравнима со скоростью диффузии в газе, находящемся в поре. Подобный эффект обычно встречается при росте кристаллов из насыщенного пара. Кинетическое ограничение применительно к конденсации пара на холодной стороне состоит в том, что парциальное давление паров матрицы здесь должно быть выше термодинамически равновесного значения. Действительно, газовая фаза должна быть несколько перенасыщенной для того, чтобы обеспечить прохождение этапов диффузии и достижения поверхности с одной и той же скоростью (это необходимо, потому что эти два процесса происходят последовательно).

Скорость пор очень чувствительна к слабому накоплению растворимых примесей на горячей стороне и к ограничению скорости конденсации даже тогда, когда конденсируется почти каждая молекула, ударяющаяся о холодную поверхность. Толщина поры является важным параметром для обоих эффектов, так как эта величина определяет относительную роль двух этапов массопереноса: диффузии и скорости конденсации на холодной стороне, которая не зависит от размера поры. Например, для линзообразных пор толщиной 10 и 20 мкм скорость пор уменьшается вследствие совместного влияния накопления примесей на горячей стороне и ограничений по скорости конденсации на холодной стороне соответственно

на ~40 и ~60 %. Расчеты свидетельствуют о том, что малые поры могут быть легко остановлены, и что только достаточно крупные поры, для которых можно пренебречь вышеуказанными воздействиями, способны мигрировать в твердом теле.

Кинетика перераспределения пористости. Технологические поры, которые распределены в топливных таблетках, мигрируют в радиальном направлении к центральной оси топливного сердечника по механизму испарение-конденсация. Прямым следствием этого процесса является перемещение топлива ближе к периферии и развитие центральной полости по мере достижения порами оси топливного сердечника. Он завершается в течение нескольких часов при температуре центра, близкой к температуре плавления. Однако стационарная структура не создается даже за все время эксплуатации твэла, если температура центра сердечника менее 2000 К, то есть, если твэл имеет низкую мощность.

Модельный расчет кинетики перераспределения пористости и температуры вследствие перестройки структуры показан на рис. 24.178 для твэла с высокой линейной мощностью.

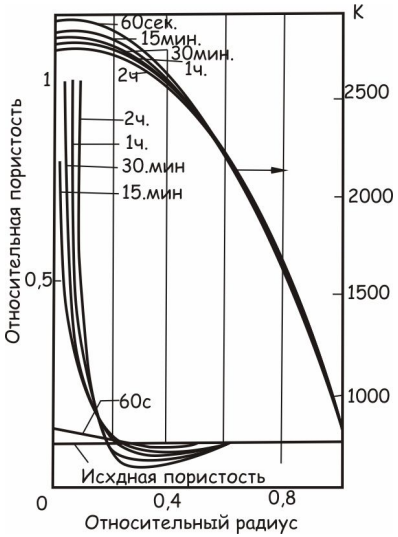


Рис. 24.178. Радиальное распределение температуры и пористости в сердечнике твэла из МОХ-топлива в различные моменты времени от начала облучения. Радиус топливного сердечника 5 мм, линейная мощность твэла – 600 Вт/см

На рисунке видно, что значительная перестройка структуры происходит за ¼ ч; после двух часов центральная полость занимает

площадь, радиус которой составляет ~10 % радиуса топлива. Максимальная температура топлива падает на ~150 К за период, для которого выполнены расчеты. Через несколько дней достигается практически стационарное положение. Сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными показано на рис. 24.179, где видно их хорошее согласие. Зоне столбчатых зерен соответствует минимум пористости, но вблизи центральной полости и на наружной границе области столбчатых зерен пористость увеличивается.



Рис. 24.179. Экспериментальное и прогнозируемое распределение пористости в облученном до выгорания 0,7 ат. % сердечнике твэла из МОХ-топлива при линейной мощности 450 Вт/см

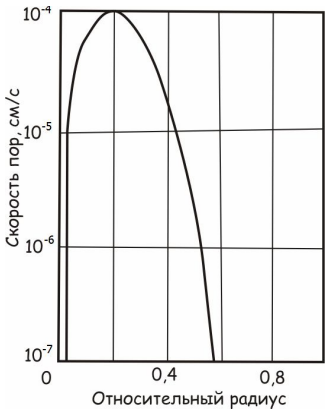


Рис. 24.180. Скорость пор в оксидном сердечнике в зависимости от относительного радиуса (r/r_0)

Рост столбчатых зерен. Характер изменения скорости пор по мере их перемещения к центру сердечника показан на рис. 24.180. При относительных радиусах >0,6 скорость пор очень мала вследствие того, что давление паров топливных оксидов крайне низкое при соответствующих им невысоких температурах. При уменьшении относительных радиусов от ~0,6 до ~0,2 скорость пор очень быстро возрастает. Дальнейшее их уменьшение сильно снижает скорость миграции пор вследствие падения температурного градиента, который стремится к нулю у центральной оси сердечника.

На рис. 24.181 представлены зависимости наружного радиуса и температуры зоны столбчатых зерен, для трех температур центра 3000, 2500 и 2000 К от времени облучения.

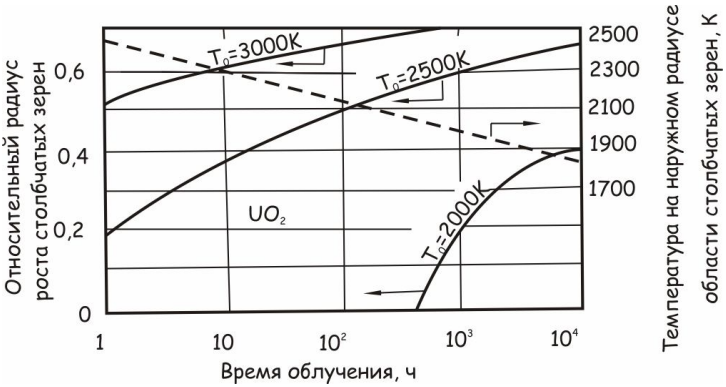


Рис. 24.181. Зависимости наружного радиуса и температуры зоны столбчатых зерен от времени облучения (цифры у кривых показывают температуру центра таблетки)

Температура наружной границы зоны столбчатых зерен не зависит от температуры центра и медленно уменьшается от ~2400 до 1800 К при изменении времени облучения от 1 ч до года. Наружная граница области столбчатых зерен движется наружу при увеличении времени облучения. Скорость ее продвижения, однако, уменьшается с течением временем. При температуре центра 3000 К микроструктура практически полностью трансформируется за 100 ч, в то время как при температуре центра 2000 К существенное перемещение границы столбчатых зерен происходит только после года облучения. Необходимо отметить, что распределение температуры по радиусу сердечника предполагается параболическим и не зависящим от времени. Если учитывать изменение температурного профиля при перестройке структуры, то скорость продвижения границы столбчатых зерен должна быть ниже, так как температура топлива, рассчитанная с учетом перестройки структуры, ниже, чем температура, задаваемая исходным параболическим профилем.

Рост равноосных зерен. В зоне, где происходит образование равноосных зерен, температурный градиент недостаточен для ми-

грации закрытых пор, но уровень температур является высоким, вследствие чего происходит рост исходных зерен. Зона заключена между относительными радиусами 0,7 и 0,8, которые приблизительно соответствуют температурам 2100 – 1900 К, и она образуется в течение нескольких дней. Типичный размер зерен в спеченных таблетках UO_2 составляет ~5 мкм, а нижний предел заметного роста равноосных зерен ~25 мкм. Однако граница между равноосными зернами и зернами исходной структуры является довольно резкой, т.к. процесс роста зерен зависит от температуры, а в окрестностях границы между структурными зонами она сильно изменяется.

Движущей силой процесса роста зерен[1] является уменьшение свободной поверхностной энергии твердого тела, которое сопровождается уменьшением площади границ зерен.

Наличие в матрице растворенных примесей или включений в твердой решетке, задерживает продвижение границ зерна. Величина тормозящего эффекта зависит от концентрации примеси и коэффициента объемной диффузии примеси в матрице. Добавление, например, менее 1 мол.% CaO к UO_2 уменьшает константу роста зерен при 2100 К в два раза и увеличивает энергию активации от 460 до 570 кДж/моль (при $m = 2{,}5$).

Большие препятствия, такие как твердые включения или газонаполненные полости, также значительно уменьшают скорость роста зерен по сравнению с бездефектной матрицей.

Максимальный размер зерна при нормальном росте выражается следующим полуэмпирическим уравнением:

$$d_m = 2200 \cdot \exp\left[-63/R \cdot (T/10^3)\right] \text{ [мкм]}. \qquad (24.66)$$

Он определяется способностью совокупности пор в твердом теле полностью останавливать движение границы зерна, когда величина зерна становится достаточно большой. Увеличение d_m с температурой, которое следует из уравнения (24.66), обусловлено, повидимому, ростом скорости уменьшения размеров пор (в результате доспекания) вследствие эмиссии порами вакансий при увеличении температуры. Если размер пор уменьшается, их способность препятствовать миграции границ зерен снижается и, следователь-

[1] Физическое материаловедение. Т. 5. – М.: МИФИ, 2008. П. 19.6.4.

но, d_m увеличивается. Расчеты по уравнению (24.66) показывают, что при 2000 К предельный размер зерен составляет ~50 мкм.

Характерная температура границы между зонами исходной структуры и равноосных зерен находится в интервале от 2190 до 1760 К при увеличении времени облучения соответственно от 10 до 10000 ч.

Радиационное доспекание. Наряду со структурными изменениями, происходящими в топливе в процессе эксплуатации, также наблюдается уплотнение спеченных таблеток под облучением, что отрицательно влияет на работоспособность твэлов. Уплотнение топливного сердечника происходит как в продольном, так и радиальном направлениях. В первом случае этот процесс уменьшает первоначальную длину столба таблеток и может приводить к образованию осевых зазоров в столбе топлива (разрыв топливного столба), вследствие чего возможно локальное повышение температуры топлива и оболочки. Во втором случае уплотнение топлива увеличивает радиальный зазор между топливом и оболочкой, что повышает температуру топлива и может вызывать потерю устойчивости оболочки.

Уплотнение под облучением наблюдали как для топлива из UO_2, так и из смешанных оксидов урана и плутония. Для обоих видов топлива этот процесс протекает идентично, но он более подробно изучен для диоксида урана, вследствие чего его закономерности приведены ниже, в основном, для UO_2.

Уплотнение топлива объясняется спеканием мелких пор, уменьшение объемной доли которых в результате облучения иллюстрируется рис. 24.182; оно активируется термическим и радиационным воздействиями. Термически активируемое спекание протекает путем объемной диффузии вакансий от поры к границам зерен; при этом движущей силой миграции является разность концентраций вакансий вблизи поверхностей с различным радиусом кривизны (пора и граница зерна). Спекание мелких пор ($d < 0{,}5$ мкм) протекает существенно быстрее, чем крупных, что объясняет наличие в хорошо спеченном образце в основном крупных пор ($d = 1 \div 2$ мкм).

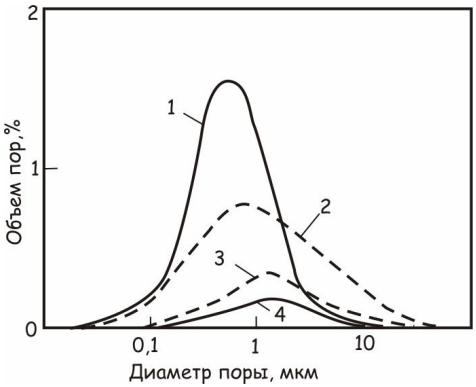


Рис. 24.182. Влияние облучения на распределение пор по размерам в нестабильном оксидном топливе. Распределение пористости в нестабильном топливе:
1 – исходная пористость; *2* – начальное уплотнение; *3* – дальнейшее уплотнение; *4* – конечная пористость

Радиационное спекание связано с воздействием на поры в топливе осколков деления, вызывающих перевод поры в вакансии в матрице топлива. Мелкая пора (d < 100 Å) может быть полностью переведена в вакансии при прохождении через нее или рядом с ней осколка деления. В крупных порах происходит частичный перевод поры в вакансии. Предположительно, при прохождении осколка деления через пору некоторое количество топлива распыляется и переносится на более холодные поверхности, «запечатывая» при этом часть вакансий в матрицу топлива; то же самое может происходить и в случае прохождения осколка вблизи поры.

Большая часть вакансий вновь коагулирует после прохождения осколка деления с образованием мелких пор, но, в среднем, облучение вызывает постепенное превышение концентрации вакансий вблизи пор по сравнению с термически равновесной, что ускоряет миграцию вакансий к границам и, следовательно, спекание топлива. Увеличение интенсивности делений повышает скорость и степень радиационного доспекания. Уплотнение непосредственно связано с микроструктурой. Оно является максимальным в топливе, содержащем большое количество мелких пор диаметром менее 1 мкм, а также имеющем мелкое зерно и низкую плотность. Ста-

бильность топлива с исходной плотностью 91 – 96 % ТП повышается под облучением при увеличении диаметра зерна до 10 – 30 мкм, размера пор до 2 – 4 мкм и числа более крупных пор, а также при возрастании температуры спекания таблеток до 2000 – 2070 К. Топливо, спеченное при температуре выше 1970 К и имеющее исходную плотность 91 – 95 % ТП с преимущественно закрытой крупной пористостью, обладает высокой стабильностью под облучением ($\Delta V/V$<1 %).

Скорость уплотнения стабильного топлива составляет от ~0,26 % ТП на 1000 МВт·сут/т при температуре <1025 К до ~0,66 % ТП на 1000 МВт·сут/т при линейной мощности твэла ~500 Вт/см. Процесс уплотнения завершается в основном за первые 500–1000 ч работы реактора на мощности (выгорание 1000–5000 МВт·сут/т). Влияние выгорания на изменение плотности топлива представлено на рис. 24.183.

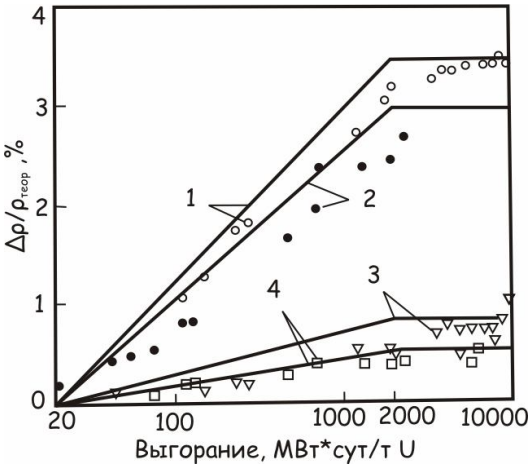


Рис. 24.183. Зависимость изменения плотности топлива $\Delta\rho/\rho_{теор}$ от выгорания при облучении в реакторе. Линии построены по результатам модельного расчета: *1*, *2* – нестабильное топливо с плотностью соответственно 92 и 95 % теоретической плотности (ТП); *3*, *4* – стабильное топливо с плотностью соответственно 92 и 95 % ТП

Уплотнение топлива в процессе облучения происходит при довольно низких температурах от 400 до 1000 ºС, в то время как без

облучения оно становится заметным лишь при температуре >1600 ºС. В соответствии с экспериментальными данными и модельными представлениями можно выделить четыре характерные температурные области, связанные с уплотнением топлива, в которых механизмы этого процесса различны:

T<450 ºС – общее атермическое уплотнение топлива;

450 ºС<T<750 ºС – термически активированная миграция вакансий, контролирующая скорость уплотнения;

750 ºС<T<1300 ºС – атермическая генерация избыточных вакансий, контролирующая скорость уплотнения;

T>1300 ºС – термически активируемое спекание.

Максимальное уплотнение соответствует температуре центра таблеток 1000 – 1100 ºС. При более высоких температурах, когда давление газа в порах становится значительным и стабилизирует их, распухание, обусловленное образованием и накоплением ГПД, начинает преобладать над уплотнением.

24.3.7. Перераспределение кислорода и актиноидов

Большие радиальные градиенты и высокий уровень температуры в сердечниках твэлов быстрых реакторов из МОХ-топлива вызывают явление массопереноса и возникновение соответствующих градиентов концентрации компонентов топлива, таких как кислород и актиноиды. Массоперенос может осуществляться либо через газовую, либо через твердую фазы. Перенос через газовую фазу обусловлен тем, что в равновесном паре представлены молекулы, содержащие различные типы атомов, находящихся в сердечнике твэла, а трещины и открытая пористость обеспечивают связь между участками сердечника с различными температурами. Перенос через твердую фазу осуществляется за счет диффузионных процессов.

Перераспределение кислорода. Величина и характер изменения концентрации кислорода по радиусу оксидного сердечника твэла играет существенную роль при общей оценке свойств топлива, которые, как было показано выше, сильно зависят от отношения О/М. Анализ этого процесса дает возможность определить, как будет влиять радиальный градиент концентрации кислорода на теп-

лопроводность, кислородный потенциал, ползучесть, кинетику диффузионных явлений, интенсивность взаимодействия продуктов деления с оболочкой и другие характеристики топлива, от которых зависит размерная стабильность и целостность твэлов.

При выходе реактора на мощность радиальный градиент температуры вызывает появление соответствующего градиента парциального давления кислорода, находящегося в равновесии с оксидным топливом. Наличие этого градиента является движущей силой миграции кислорода по направлению градиента концентрации путем диффузии как в газовой, так и в твердой фазах топлива. В достехиометрической области составов кислород мигрирует от центра к периферии сердечника, а в застехиометрической области – наоборот, то есть от периферии сердечника к его центру.

Одним из возможных механизмов, приводящих к такому характеру перераспределения кислорода в топливе, является его перенос в газовой фазе смесями газов CO_2 и CO или H_2O и H_2, или ими обоими. Появление газов CO_2 и CO в активном объеме твэла обусловлено содержанием в топливе в виде примеси углерода в количестве нескольких частей на миллион. При достижении рабочих температур углерод может переходить из сердечника в газовую фазу в виде CO_2 или CO, которые затем смешиваются с инертными газами, присутствующими в объеме твэла (гелий и газообразные продукты деления) и заполняющими все свободное пространство. Давление углеродосодержащих газов при обычных температурных режимах работы твэлов энергетических реакторов будет составлять от $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ Па. В такой смеси кислород может переноситься путем диффузии CO_2 и CO в противоположных направлениях.

В застехиометрических оксидах этот процесс происходит следующим образом. Углекислый газ CO_2 диффундирует из холодной зоны в горячую, где он отдает кислород твердому телу, превращаясь в CO, которая диффундирует обратно в холодную зону. Здесь CO берет кислород у топлива, превращаясь в CO_2, который вновь возвращается в горячую зону. Циклическое движение CO и CO_2 приводит к переносу кислорода до достижения им стационарного распределения. Причина того, что цикл CO_2 – CO дает правдоподобное объяснение переноса кислорода, заключается в том, что давления CO и CO_2 намного выше давлений других газовых ком-

понентов, содержащих кислород. Роль смеси H_2O – H_2 в переносе кислорода может быть такой же, как и смеси CO_2 – CO. Однако металлические оболочки твэлов слишком проницаемы для водорода при рабочих температурах, вследствие чего водород, который обычно присутствует в активном объеме твэла в начальный момент его работы, должен перейти в теплоноситель.

В достехиометрических оксидах перенос кислорода с помощью CO_2 или H_2O является весьма длительным процессом, так как их давления над достехиометрическими оксидами, имеющими весьма низкие значения химического потенциала кислорода, являются чрезвычайно малыми. Так, максимальное давление CO_2 над смешанным оксидом урана и плутония с O/M = 1,96 при 1400 К в присутствии свободного углерода составляет $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па. При таких низких давлениях CO_2 скорость переноса кислорода за счет диффузии CO_2 должна быть очень низкой вследствие малой величины движущей силы процесса диффузии в газовой фазе, определяемой величиной градиента концентрации. Так как перераспределение кислорода в достехиометрическом топливе происходит значительно быстрее, чем это можно ожидать в предположении, что оно осуществляется с помощью CO_2, то следует предположить, что за перенос кислорода вдоль температурного градиента ответственны другие механизмы.

Одним из таких механизмов может быть диффузия кислорода в твердом теле, которая происходит достаточно быстро и приводит к уменьшению неоднородности распределения по сравнению с той, которая устанавливалась бы в результате переноса кислорода только в газовой фазе. Ограничивающее влияние этого механизма на перераспределение кислорода может эффективно уменьшать степень перераспределения кислорода на уровнях значительно более низких, чем уровень, предсказываемый механизмом переноса через газовую фазу.

Перераспределение кислорода в области столбчатых кристаллов возможно также вследствие термодиффузии кислородных вакансий, которые в $(U,Pu)O_{2-x}$ занимают долю мест $x/2$ в анионной подрешетке. Они движутся в центральную горячую часть оксидного сердечника, однако обычная концентрационная диффузия ограничивает степень разделения. Из-за большого коэффициента диффу-

зии кислородных вакансий при высоких температурах быстро достигается стационарное состояние.

Так как трещины в зоне, расположенной выше зоны столбчатых зерен, достаточно многочисленны, то перераспределение кислорода в ней происходит также в результате его переноса в газовой фазе. Для достехиометрических оксидов этот механизм действует в том же направлении, что и термодиффузия, вследствие чего полное распределение кислорода в топливном сердечнике выше границы столбчатых зерен будет определяться совместным действием, как термодиффузии, так и переноса кислорода через газовую фазу. В случае сильно достехиометрических оксидов необходимо также учитывать влияние диффузии в твердой фазе и в холодной области. Расчет перераспределения кислорода по этой двухзонной модели в смешанном оксиде $(U_{0,8},Pu_{0,2})O_{2\pm x}$ в зависимости от отношения O/M представлен на рис. 24.184.

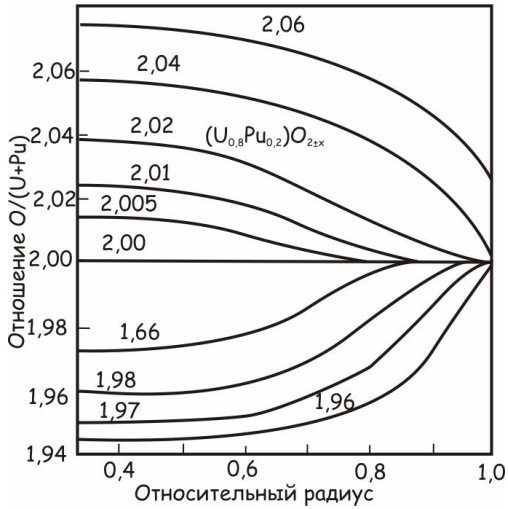


Рис. 24.184. Радиальное перераспределение кислорода в МОХ-топливе с различными начальными значениями O/M

При рассмотрении процессов перераспределения кислорода предполагалось, что его среднее содержание в топливе не изменяется и соответствует исходному. Однако это справедливо только в

начальный период работы твэла, так как в процессе выгорания топлива кислород взаимодействует как с оболочкой, так и с продуктами деления, вследствие чего его концентрация постепенно изменяется.

Перераспределение актиноидов. Резкий радиальный термический градиент в оксидных сердечниках твэлов быстрых реакторов из смешанных оксидов приводит к перераспределению урана и плутония, вследствие чего концентрация последнего у центральной полости возрастает, несколько снижаясь у границы зон столбчатых и равноосных кристаллов. Характер и степень перераспределения плутония сильно зависят от отношения O/M (рис. 24.185). Среднее по сечению сердечника содержание плутония остается неизменным вследствие того, что ни плутоний, ни уран не теряются в процессе перераспределения.

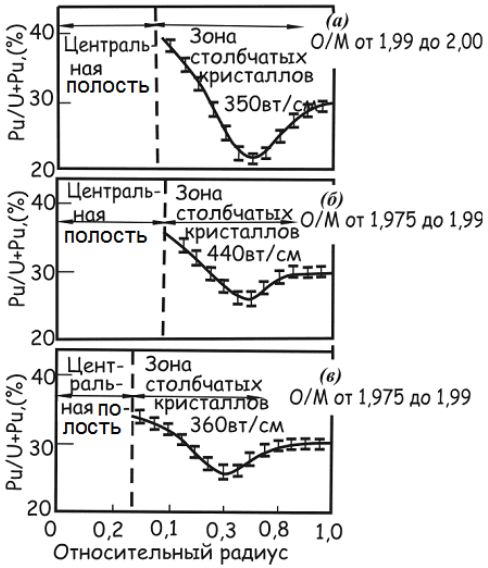


Рис. 24.185. Радиальное перераспределение плутония в МОХ-топливе с 30 % PuO_2 и различными исходными значениями O/M в твэлах с разной линейной мощностью

Увеличение концентрации плутония вблизи центральной полости приводит к росту температуры в ее окрестности. Для того, что-

бы она не превышала температуру плавления смешанного оксида, линейная мощность твэла должна быть уменьшена на величину, доходящую до 130 Вт/см, что означает ухудшение тепловых характеристик топлива на ~25 %.

Перенос актиноидов в оксидных сердечниках твэлов быстрых реакторов осуществляется главным образом в результате миграции пор. Основными механизмами, вызывающими миграцию поры, являются поверхностная диффузия и массоперенос вещества за счет механизма испарение – конденсация в поле градиента температур. Поверхностная диффузия может приводить к миграции только в случае малых пор диаметром менее 10 мкм. Для пор больших размеров при температурах выше 1500 К доминирует механизм испарение – конденсация.

При наличии градиента температуры в поре более летучий актиноид испаряется в большем количестве на горячей стороне поры и конденсируется на холодной. В результате, концентрация менее летучей компоненты на холодной стороне поры уменьшается и увеличивается на горячей. После начального нестационарного периода при движении поры происходит незначительное разделение актиноидов. Начальный избыток более летучего компонента оксида остается в точке начала движения поры, а избыток менее летучей компоненты движется вперед вместе с порой. Перераспределение, связанное с миграцией пор, заключается в довольно однородном обеднении плутонием всей области столбчатых зерен и сильном обогащении плутонием области вблизи центральной полости, где все поры оставляют избыточный плутоний. Отрицательные пики концентрации плутония в точках начала движения каждой из пор равномерно распределены по топливу вследствие того, что исходная пористость также распределена в нем беспорядочно.

Степень перераспределения актиноидов, обусловленная миграцией пор, зависит от отношения D_{Pu}/v_p. Оно довольно мало (~1 мм) и поэтому профиль концентрации перед порой отличается от исходного только на длинах в несколько микрометров. В результате, количество избыточного плутония, переносимого каждой порой, оказывается незначительным. Степень перераспределения актиноидов пропорциональна так же исходной пористости топлива. Если бы та же пористость была распределена в виде трещин вдоль

направления градиента температуры, то перераспределение актиноидов происходило бы быстрее, чем в случае, когда перенос металла осуществляется движущейся порой. Однако линзообразные поры в высокотемпературной области столбчатых зерен могут быть единственным типом газонаполненных областей, по которым происходит миграция паров актиноидов.

Перераспределение актиноидов, связанное с движением пор, прекращается, как только все поры достигнут центральной полости. В твэлах с высокой удельной мощностью этот процесс заканчивается примерно через 100 часов. После этого миграция актиноидов должна происходить либо путем переноса пара в трещинах, возникающих при изменении мощности, либо путем медленного процесса термодиффузии.

24.3.8. Состояние и поведение твердых продуктов деления

Продукты деления, образующиеся и накапливающиеся по мере выгорания топлива, могут оказывать существенное влияние на его свойства. Так, накопление продуктов деления изменяет кислородный потенциал оксидного топлива, что оказывает важное влияние на интенсивность взаимодействия продуктов деления с оболочкой и ее окисление. Обычно объем ядер продуктов деления больше объема ядер урана или плутония, из которых они образовались. Кроме того, плотность образованных ПД самостоятельных фаз (в основном оксидных) меньше плотности топлива. Это обстоятельство приводит к так называемому «*твердому*» распуханию топлива. При высоких температурах накопившиеся газообразные продукты деления вызывают газовое распухание и частично или полностью выделяются из топлива. Распухание топлива приводит к выбиранию зазора между сердечником и оболочкой и нагружению последней. Выделение газообразных продуктов деления из топлива в зазор «сердечник-оболочка», в свою очередь, ухудшает теплопроводность газового зазора. Продукты деления воздействуют также на многие другие свойства топлива, такие как, например, температура плавления, теплопроводность и др.

Выход основных продуктов деления слабо зависит от энергии нейтронов, но на него оказывает значительное влияние вид делящихся нуклидов (уран или плутоний). В случае деления ядер плутония пик выхода продуктов деления с малыми массовыми числами сдвинут в сторону более высоких массовых чисел. В табл.24.25 приведен выход осколочных элементов, образующихся при делении на быстрых нейтронах атомов ^{235}U, ^{239}Pu.

Элементы собраны в группы, проявляющие похожие химические и физические свойства в облученном топливе. Выходы благородных металлов (рения, технеция, родия и палладия) в случае деления плутония в два раза выше, чем в случае деления урана. В то же время при делении урана больше выход таких элементов, как цирконий, молибден и иттрий. Этот сдвиг по составу дает существенное различие в химическом поведении облученного топлива, т.к. благородные металлы не взаимодействуют с кислородом, тогда как цирконий, молибден и иттрий могут окисляться и связывать тем самым кислород, образующийся при делении урана или плутония. Выход продуктов деления при выгорании смешанного оксидного топлива находится между значениями выхода для урана и плутония.

Таблица 24.25

Выход основных продуктов деления на быстрых нейтронах
(включены элементы, выход которых составляет более 1 %)

Химическая группа элементов	Выход элементов	
	U^{235}	Pu^{239}
Zr + Nb	0,298	0,204
Y + другие редкие земли	0,534	0,471
Ba + Sr	0,149	0,096
Mo	0,240	0,203
Ru +Tc + Rh + Pd	0,263	0,516
Cs + Rb	0,226	0,189
I + Te	0,012	0,070
Xe + Kr	0,251	0,248

Физическое состояние продуктов деления. В смешанном оксидном уран-плутониевом топливе, где при больших выгораниях накапливаются заметные количества продуктов деления, последние размещены, в основном, в следующих фазах.

1. Иттрий, некоторое количество циркония, ниобия и часть молибдена находятся в матрице оксидного топлива в виде твердого раствора).

2. Рутений, родий, технеций и палладий, а также оставшаяся часть молибдена образуют металлические включения по границам зерен в области столбчатой структуры или больших металлических включений внутри центральной полости. Они представляют однородный сплав с плотностью ~11 г/см^3 и температурой плавления 2100 – 2200 К или ($T_{пл}$ Pd от 1550 до 2620 °С Mo). Накопление включений в центральной полости показывает, что небольшие частицы металла могут мигрировать в направлении градиента температуры, хотя механизм такого движения пока неясен.

Пропорции в содержании элементов во включениях близки к значениям, которые дают данные по выходам элементов.

3. Щелочноземельные металлы барий и стронций, частично цирконий, а иногда и церий в виде оксидов находятся в топливе в виде включений отдельной оксидной фазы, нерастворимой в матрице. Оксиды BaO и SrO нерастворимы в оксидах актиноидов в основном из-за большого радиуса ионов Ba^{2+}и Sr^{2+}. В присутствии циркония стабильной формой оксидов являются цирконаты $BaZrO_3$ и $SrZrO_3$, что объясняет присутствие циркония в оксидной фазе щелочноземельных металлов. Церий наблюдается в оксидной фазе вследствие того, что он является стабильным продуктом распада Ba^{140} с периодом полураспада 12,6 дня. Церий имеет тенденцию к переходу в матрицу топлива, где его положение термодинамически более выгодно.

Непрерывные процессы образования и ухода приводят к небольшой стационарной концентрации церия в оксидной фазе щелочноземельных металлов, которая накапливается на границе между областью столбчатых зерен и областью равноосных зерен, а также в виде пробки в центральной области.

4. Газообразные продукты деления Xe и Kr накапливаются в зазоре между сердечником и оболочкой, в трещинах, открытой и закрытой пористости.

Сообщалось также о другом типе интерметаллических включений в оксидном топливе с формулой XY_3, где X – обозначает уран или плутоний, а Y – палладий или родий. Этот тип соединений

достаточно устойчив и образуется в результате восстановления UO_2 и PuO_2 до металлов. Наконец, вследствие коррозии некоторое количество цезия и молибдена обнаружено по границам зерен в оболочке.

Химическое состояние продуктов деления. Химический состав продуктов деления для данного отношения Pu/U и известного начального отношения O/M зависит при определенной температуре от сродства продуктов деления к кислороду, которое может быть выражено через равновесное давление кислорода для реакции:

$$\frac{2}{n}(\text{ПД}) + \text{O}_2(\text{г.}) = \frac{2}{n}(\text{ПД})\text{O}_n, \qquad (24.67)$$

где (ПД) и $(\text{ПД})\text{O}_n$ – соответственно продукты деления и его оксид с валентностью катиона $2n$. Из закона действующих масс получаем $p_{\text{O}_2} = \exp\left(\frac{\Delta\overline{G}^{\text{O}}_{\text{ПД}}}{RT}\right)$, где $\Delta\overline{G}^{\text{O}}_{\text{ПД}}$ – свободная энергия образования оксида продукта деления на моль кислорода при температуре T, которая равна свободной энергии реакции (24.67).

Вероятность нахождения продуктов деления в топливной матрице в виде элементов или оксидов зависит от разности между свободной энергией образования оксида продукта деления и кислородным потенциалом топлива, который для смешанных оксидов урана и плутония лежит между – 170 и – 670 кДж/моль.

Если свободная энергия образования оксида продукта деления меньше, чем – 670 кДж/моль, то он может окисляться кислородом топлива и образовывать стабильный оксид. С другой стороны, продукты деления, для которых $\Delta\overline{G}^{\text{O}}_{\text{ПД}}$ больше – 170 кДж/моль, будут существовать в топливе в виде элемента при всех режимах работы реактора. В соответствии с этими соображениями палладий в топливе должен быть в виде металла, а лантан – в виде оксида.

Температурные зависимости энергии образования оксидов продуктов деления, имеющих большой выход, изображены на рис. 24.186. Их сравнение с температурными зависимостями кислородного потенциала оксидного топлива для различных валентных состояний урана и плутония позволяет определить химическое состояние продукта деления.

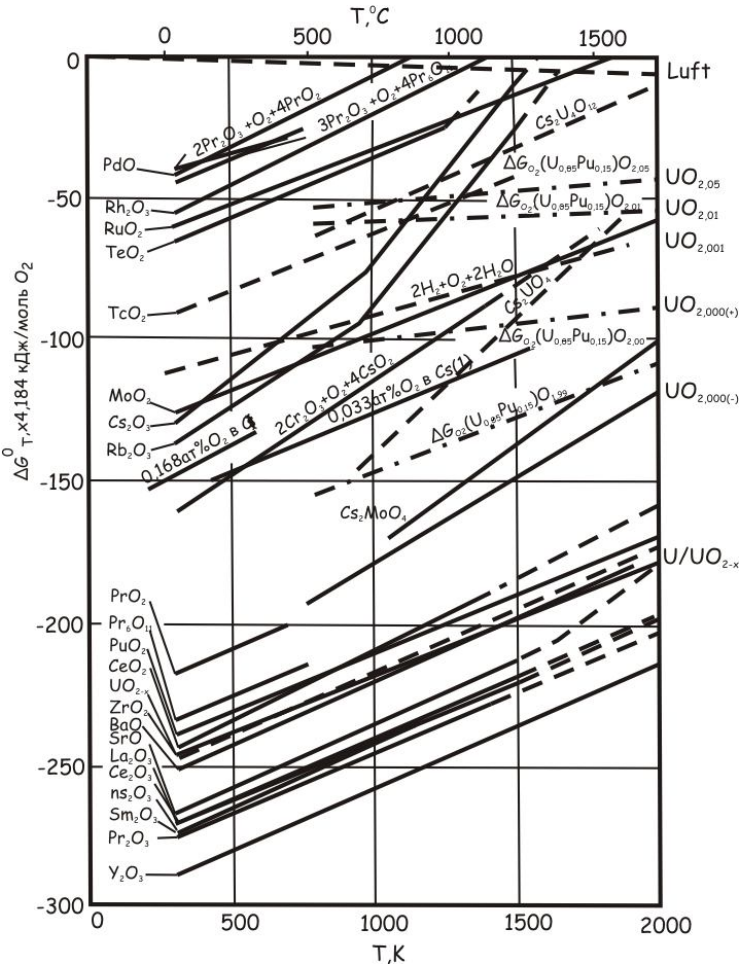


Рис. 24.186. Зависимость свободной энергии Гиббса образования оксидов продуктов деления, а так же кислородного потенциала $UO_{2\pm x}$ и $(U,Pu)O_{2\pm x}$ от температуры

Если свободная энергия образования оксида продукта деления лежит ниже кислородного потенциала топлива, то этот продукт деления будет образовывать оксид, если же она лежит выше – то продукт деления будет существовать в виде металла. Таким образом, можно установить химическое состояние большей части продуктов деления. Исключение представляет молибден, свободная

энергия образования оксида которого MoO_2 близка к свободной энергии образования смешанного оксидного топлива. Поэтому он может находиться в топливной матрице, как в виде металла, так и в виде оксида. При низких кислородных потенциалах, характерных для достехиометрического топлива, молибден существует в металлическом состоянии, а при высоких кислородных потенциалах, характерных для застехиометрического топлива, – в виде оксида MoO_2. В околостехиометрическом топливе молибден находится частично в виде металла в металлических включениях, а частично – в виде оксида в топливной матрице. Таким образом, молибден препятствует сильным изменениям кислородного потенциала топлива, превращаясь из металла в оксид и наоборот.

Свободная энергия образования оксида цезия Cs_2O также сравнима с кислородным потенциалом околостехиометрических смешанных оксидов урана и плутония между 500 и 1000 К. Поэтому он может образовываться в наиболее холодных частях сердечника, в частности, в зазоре между топливом и оболочкой.

Данные о физическом и химическом состоянии основных продуктов деления в околостехиометрическом смешанном оксидном топливе приведены в табл. 24.26. Следует отметить, что для топлива с более высокими или более низкими значениями отношения O/M данные о состоянии продуктов деления могут сильно измениться.

При растворении в $(U,Pu)O_{2+x}$ оксидов, образованных продуктами деления, катионы которых имеют такую же валентность, как и уран (т.е. 4+), изменения электронейтральности не происходит. Однако, если катион растворяемого в $(U,Pu)O_{2+x}$ оксида является иновалентным по отношению к катиону урана, то в соответствии с принципом электронейтральности это может приводить либо к окислению ионов U^{4+} и появлению ионов U^{5+} и U^{6+}, либо к образованию анионных вакансий. Характер этих изменений зависит от величины кислородного потенциала. Окисление иона урана происходит обычно при больших значениях кислородного потенциала среды, а при малых значениях – ионы урана остаются в четырехвалентном состоянии.

Таблица 24.26

Вероятные химическое и физическое состояния продуктов деления в околостехиометрическом оксидном топливе

Продукты деления	Химическое и физическое состояния	Вероятная валентность
Zr и Nb*	Оксид в матрице топлива; некоторое количество Zr в оксидной фазе щелочно-земельных металлов	4+
Y и редкие земли**	Оксид в матрице топлива	3+
Ba и Sr	Оксидная фаза щелочно-земельных металлов	2+
Mo	Оксид в матрице топлива или в атомарном состоянии в металлических включениях	4+ или 0
Ru, Tc, Rh, Pd	Элементы в металлических включениях	0
Cs и Rb	Пары химического элемента или отдельная оксидная фаза в холодных областях топлива	1+ или 0
I и Te	Пары элемента; I может соединяться с Cs в виде CsI	0 или 1+
Xe, Kr	Газ химического элемента	

* Предполагается, что в топливе стабилен NbO_2, а не Nb_2O_5. Выбор валентности ниобия не критичен, так как его выход составляет ~4 %.

** Церий имеет валентное состояние 4+ и может быть стабилен в виде CeO_2 в топливе с высоким кислородным потенциалом. Он также обнаружен и в оксидной фазе щелочно-земельных металлов.

Избыточные отрицательные заряды, появляющиеся при замене U^{4+}, например, трехвалентным ионом, компенсируются путем выхода в окружающую среду нейтрального кислорода согласно реакции

$$\frac{1}{2}O_O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2(\text{г.}) + V_O + e^-, \qquad (24.68)$$

где O_O – ион кислорода в решетке, а V_O – анионная вакансия. Так, например, растворение Y_2O_3 в $(U,Pu)O_{2+x}$ увеличивает концентрацию анионных вакансий. В то же время при замещении ионов урана в катионной подрешетке ионами редкоземельных элементов электрическая нейтральность, по-видимому, поддерживается за счет увеличения валентности оставшихся ионов урана. Возможны

также случаи, когда при замещении U^{4+} трехвалентными катионами могут также возникать как ионы урана с более высокой валентностью, так и кислородные вакансии.

В случае достехиометрического оксида $(U, Pu)O_{2-x}$, в котором присутствуют катионы U^{4+}, Pu^{4+} и Pu^{3+}, замещение ионов урана и плутония в катионной подрешетке трех- и четырехвалентными катионами продуктов деления не изменяет электронейтральность оксида. Однако при замещении ионов урана или плутония пятивалентными катионами продуктов деления возможно образование как нейтральных вакансий в катионной подрешетке, так и межузельных ионов кислорода в анионной подрешетке.

Влияние выгорания на кислородный потенциал. При делении атома плутония, приводящего к распаду молекулы $(U, Pu)O_2$ и высвобождению двух атомов кислорода, образуются также два атома продуктов деления. Однако не все эти атомы образуют оксиды с кислородом, вследствие чего избыточный кислород растворяется в матрице топлива, где он увеличивает валентность урана в случае застехиометрического топлива или плутония в случае достехиометрического топлива. Таким образом, деление является окислительным процессом, приводящим к увеличению исходных значений O/M и кислородного потенциала топлива.

Рассмотрим вначале изменение кислородного потенциала в процессе выгорания оксидного топлива без учета перераспределения компонентов топлива и взаимодействия топлива с оболочкой.

В процессе выгорания топлива происходит изменение концентраций урана и плутония, а также увеличение содержания продуктов деления, и в первую очередь молибдена, которые взаимодействуют с кислородом. Свободная энергия образования MoO_2 настолько близка к значению кислородного потенциала околостехиометрического топлива, что молибден можно считать распределенным между оксидной матрицей топлива и находящимися в ней металлическими включениями (в виде Mo в твердом растворе благородных продуктов деления) с концентрациями, удовлетворяющими равновесию реакции:

Mo (тв. р-р в метал. включениях) + O_2 = MoO_2 (тв. р-р в окс. матр.).

Влияние выгорания на $\Delta\overline{G}_{O_2}$, степень окисления молибдена и валентность плутония для топлива с исходным составом $(U_{0,85},Pu_{0,15})O_{1,96}$ показано на рис. 24.187. На начальной стадии облучения $\Delta\overline{G}_{O_2}$ линейно увеличивается с выгоранием, что указывает на окисляющее влияние облучения. Одновременно происходит постоянное возрастание валентности плутония от начального значения в исходном топливе до значения равного четырем в топливе стехиометрического состава. В течение начальной стадии выгорания достехиометрического смешанного топлива молибден, образующийся при делении, находится в металлическом состоянии.

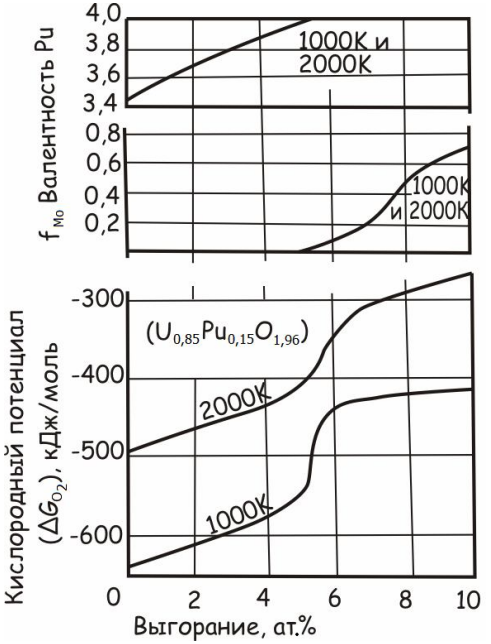


Рис. 24.187. Влияние выгорания на кислородный потенциал, степень окисления молибдена и валентность плутония в МОХ-топливе состава $(U_{0,85},Pu_{0,15})O_{1,96}$

При критическом выгорании равном ~5 % кислородный потенциал резко увеличивается на ~125 кДж/моль, что соответствует окислению плутония до 4-валентного состояния. После достижения стехиометрического состава кислородный потенциал быстро растет

при дальнейшем облучении. При этом, валентность урана медленно возрастает от значения, равного четырем, в то время как валентность плутония в застехиометрических оксидах сохраняется постоянной и остается равной четырем. При выгорании выше 5 % молибден постепенно переходит из металлического состояния в окисленное, вследствие чего рост кислородного потенциала с выгоранием существенно снижается.

Критические выгорания для топлива с исходными значениями O/M 1,99; 1,97 и 1,95 составляют соответственно 1,5; 4,8 и 6,7 ат.%, то есть они уменьшаются с увеличением отношения O/M в исходном топливе. Это обусловлено уменьшением концентрации ионов трехвалентного плутония с ростом O/M.

Выгорание топлива сопровождается не только ростом кислородного потенциала, но и увеличением отношения O/M. Рассчитанная его зависимость от выгорания с учетом окисления части продуктов деления показана на рис. 24.188. Полученное в соответствии с этим расчетом изменение радиального распределения кислорода изображено на рис. 24.189.

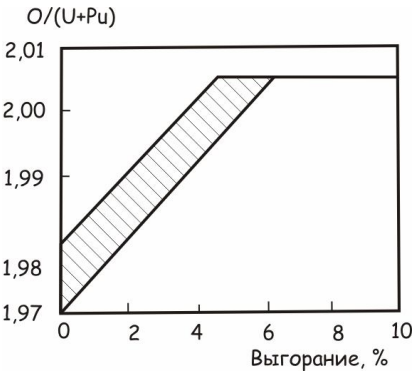


Рис. 24.188. Зависимость среднего по радиусу таблетки MOX-топлива значения O/M от выгорания

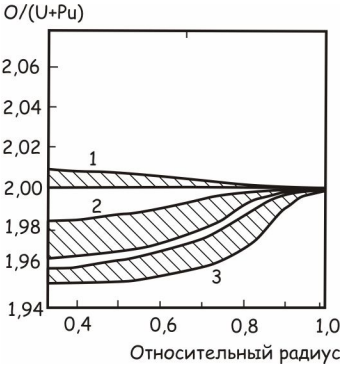


Рис. 24.189. Зависимость распределения значения O/M по радиусу таблетки MOX-топлива от выгорания: *1* – 6 – 9 %; *2* – 3 %; *3* – 0 %

Миграция продуктов деления. Миграция продуктов деления из одной области топлива и конденсация их в другой может существенно изменить радиальный профиль кислородного потенциала,

твердое распухание топлива и характер взаимодействия топлива и продуктов деления с оболочкой. Ее движущей силой являются радиальные градиенты температуры, а степень миграции зависит от физико-химической природы продуктов деления и изотопов, в результате распада которых они образовались. Так миграция цезия сильно зависит от того, что он образуется в результате распада изотопов ксенона, а на миграцию молибдена сказывается то обстоятельство, что его предшественниками в цепочке радиоактивного распада являются изотопы циркония и ниобия, имеющие низкую подвижность в оксидном топливе.

Вследствие широкого диапазона физических и химических свойств продуктов деления механизмы и скорости их миграции могут существенно отличаться. Продукты деления, растворимые в оксидной матрице, слабо мигрируют в поле градиента температуры, в то время как такие продукты деления, как Cs, Rb, I, Te, Xe и Kr обладают большой подвижностью. После образования, они быстро собираются в пузырьках, движущихся по направлению градиента температуры к центральной полости, или диффундируют к границам зерен, трещинам и открытым порам в матрице, из которых они выходят в газовую фазу топливного элемента. Быстрая диффузия в газовой фазе приводит к распределению летучих продуктов деления во всем свободном пространстве внутреннего объема твэла. Из-за низкого выхода и трудности обнаружения продуктов деления наиболее полно изучена миграция Xe, Kr и Cs.

Цезий является наименее летучим и наиболее химически активным из всех продуктов деления, относящихся к классу летучих. Вследствие высокого выхода и большой упругости паров цезия ($\sim 1 \cdot 10^5$ Па при 965 К), во внутреннем объеме твэла создается значительное давление его пара, который может переноситься путем диффузии или конвекции в газовой фазе к более холодным поверхностям и конденсироваться на них, если их температура ниже той, при которой пары цезия в газовой фазе становятся насыщенными.

На границе между топливом и оболочкой, где температуры в объеме твэла наиболее низкие (~975 К), а кислородные потенциалы достаточно большие, цезий реагирует с кислородом согласно реакции:

$$2Cs(г.) + 1/2O_2(г.) = Cs_2O\ (тв.).$$

Оксид цезия значительно менее летуч, чем цезий и в этих условиях находится, по-видимому, в твердом состоянии. Возможно также образование других соединений цезия с ураном и осколочными Mo и J по реакциям:

$$2Cs(г.) + O_2(г.) + UO_2\ (тв.) = Cs_2UO_4\ (тв.),$$

$$2Cs(г.) + O_2(г.) + MoO_2\ (тв.р\text{-}р\ в\ матрице) = Cs_2MoO_4\ (жидкий),$$

$$Cs(г.) + 1/2I(г.) = CsI\ (тв.).$$

Свободная реакция образования CsI отрицательна и велика по абсолютной величине, так что реакция идет в сторону образования CsI. Так как выход цезия почти в шесть раз выше, чем йода, то весь йод должен удаляться из газовой фазы за счет этой реакции. Если же, однако, цезий удаляется из газовой фазы за счет образования уранатов и молибдатов, то оставшегося в газовой фазе цезия может оказаться недостаточно для связывания всего йода, образующегося при делении. Наибольшие концентрации цезия обычно наблюдаются на границе между топливом и оболочкой, где температуры во внутреннем объеме твэла являются минимальными.

Оксидная фаза щелочноземельных металлов также движется в направлении градиента температуры. Она располагается в виде небольших включений в матрице топлива на границе между областью столбчатых зерен и зоной равноосных зерен, либо в виде массивной пробки, заполняющей центральную полость.

Металлические включения, содержащие благородные металлы и некоторое количество молибдена, обнаружены только в области столбчатых зерен или же в виде больших скоплений в центральной полости. Это свидетельствует о миграции небольших включений внутрь сердечника, чему способствуют напряжения в топливе, обусловленные сдерживающим действием оболочки.

Ни оксидная фаза щелочных металлов, ни металлические включения не были обнаружены в холодных областях топлива. По-видимому, продукты деления остаются в решетке оксидной матрицы и не образуют заметных включений вследствие низкой диффузионной подвижности.

Радиальное распределение в облученном смешанном оксидном топливе концентрации осколочного молибдена в матрице и в металлических включениях показано на рис. 24.190, откуда следует, что в области столбчатых зерен концентрация молибдена в матрице

топлива уменьшается примерно на 50 %, а от внешнего края области столбчатых зерен к поверхности топлива увеличивается примерно на порядок. В то же время в металлических включениях концентрация молибдена в области столбчатых зерен, наоборот, возрастает, но она оказывается намного ниже значений, ожидаемых на основе данных о выходе молибдена.

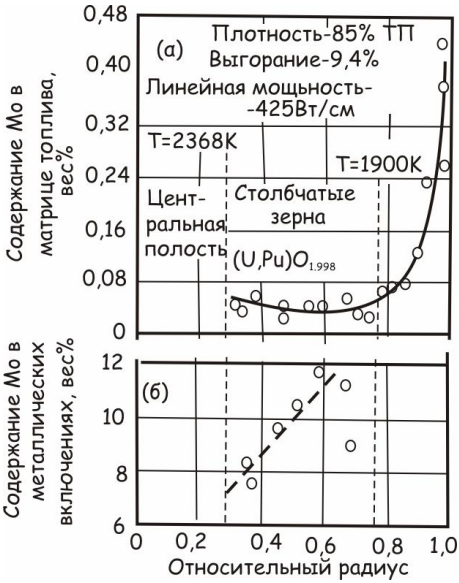


Рис. 24.190. Концентрация осколочного молибдена в матрице топлива (*а*) и металлических включениях (*б*) облученного сердечника из МОХ-топлива

Высокая концентрация молибдена в матрице на поверхности топлива, где он образует молибдат цезия, обусловлена миграцией против направления градиента температуры. Оксид молибдена MoO_2 достаточно летуч при температурах ниже 1900 К (температура внешнего края области столбчатых зерен), что позволяет ему диффундировать с заметной скоростью через газовую фазу в трещинах и открытых порах. Однако равновесное парциальное давление MoO_2 составляет всего лишь $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ Па при 1200 К, вследствие чего он не может мигрировать с достаточной скоростью через газовую фазу. Концентрация молибдена в области столбчатых зерен

мала вследствие того, что включения из этой области переносят молибден в центральную полость. Высокое процентное содержание молибдена в матрице топлива вблизи поверхности соответствует расчетным концентрациям, полученным без учета потерь молибдена из этой области.

24.3.9. Физико-химическое взаимодействие МОХ-топлива и продуктов деления с оболочкой из коррозионно-стойкой стали в твэлах быстрых реакторов

Окисление коррозионно-стойкой стали. Для выяснения возможности окисления аустенитной стали оксидным ядерным топливом при характерных температурных режимах твэлов быстрых реакторов рассмотрим приведенные в табл. 24.27 кислородные потенциалы околостехиометрического смешанного оксидного топлива и свободные энергии образования оксидов основных компонентов, входящих в коррозионно-стойкую сталь. Данные табл. 24.27 относятся к температуре 1000 К, которая близка к максимальной температуре оболочки твэла из стали типа Х18Н9Т.

Из трех компонентов стали наибольшее сродство к кислороду имеет хром (то есть этот элемент имеет наиболее стабильные оксиды). Он начинает окисляться тогда, когда парциальное давление кислорода удовлетворяет условию равновесия реакции:

$$4/3\ \mathrm{Cr}\ (\text{в тв. р-ре}) + \mathrm{O_2}\ (\text{г.}) = 2/3\ \mathrm{Cr_2O_3}\ (\text{тв.}). \qquad (24.69)$$

Согласно закону действующих масс из (24.3.57) находим:

$$RT \ln p_{\mathrm{O_2}} = \Delta\overline{G}^{0}_{\mathrm{Cr}} - \frac{4}{3} RT \ln a_{\mathrm{Cr}}, \qquad (24.70)$$

где $\Delta\overline{G}^{0}_{\mathrm{Cr}}$ – свободная энергия образования Cr_2O_3, а a_{Cr} – активность хрома в стали. В случае равновесия между топливом и оболочкой левая часть этого уравнения должна быть равна кислородному потенциалу топлива $\Delta\overline{G}_{\mathrm{O_2}}$. Считая, что активность хрома в коррозионно-стойкой стали равна его атомной доле ($a_{\mathrm{Cr}} \approx 0{,}18$), и используя значение свободной энергии образования Cr_2O_3 из табл. 24.27, найдем

$$\Delta\overline{G}_{\mathrm{O_2}} = -573 - 4/3 \cdot \ln(0{,}18) = -554\ \text{кДж/моль}. \qquad (24.71)$$

Таким образом, когда кислородный потенциал поверхности топлива достигает значения – 554 кДж/моль, термодинамически возможно окисление оболочки.

Таблица 24.27

Термохимические свойства оксидного топлива и оболочки при 1000 К

Смешанное оксидное топливо			Компоненты аустенитной стали	
Валентность тяжелых атомов	O/M оксида $(U_{0,8},Pu_{0,2})O_{2\pm x}$	$\Delta\overline{G}_{O_2}$, кДж/моль	Реакции	$\Delta\overline{G}_{O_2}$, кДж/моль
4,002	2,002	– 284	$4/3Cr + O_2 = 2/3\ Cr_2O_3$	– 573
4,000	2,000	– 418		
3,98	1,998	– 561	$2\ Fe + O_2 = 2\ FeO$	– 393
3,96	1,996	– 615	$2\ Ni + O_2 = 2\ NiO$	– 293

Согласно табл. 24.27 такой кислородный потенциал соответствует топливу, содержащему 20 % PuO_2, с O/M = 1,998. Таким образом, если значение O/M на поверхности топлива поддерживается ниже стехиометрического, то окисления оболочки не будет. Однако сделать это трудно, так как даже при использовании сильно достехиометрического топлива выгорание и радиальные градиенты температуры приводят к увеличению O/M во всех точках по радиусу топливной таблетки. Поэтому в процессе выгорания топлива может происходить окисление оболочки. Однако для окисления защитного оксидного слоя на поверхности оболочки необходимо, чтобы ионы хрома диффундировали из глубины металла на его внешнюю поверхность или ионы кислорода диффундировали в противоположном направлении. Скорость этих процессов при ~1000 К очень малы вследствие низких значений коэффициентов диффузии ионов в оксидном слое. Однако они могут существенно возрасти, если целостность покрытий будет нарушена в результате термоциклирования или механического взаимодействия оболочки с сердечником или его растворения компонентами окисляющей среды, такими, как соединения, образованные продуктами деления. Кроме того, окисление будет увеличиваться вследствие ряда дополнительных процессов: ускорения диффузии под облучением,

при котором роль пленки, как антидиффузионного барьера, становится незначительной; прямого воздействия осколков деления на оксидную пленку из $(Fe,Cr)_2O_3$, при котором последняя разрушается, и прямого воздействия осколков деления на поверхность стали.

Взаимодействие оболочки твэла из коррозионно-стойкой стали с продуктами деления. Многочисленными исследованиями установлено, что образование и развитие зон взаимодействия на поверхности раздела между оксидным топливом и оболочкой из коррозионно-стойкой стали происходит неравномерно как по окружности, так и вдоль топливного столба. Эти зоны локализуются преимущественно в контакте с наиболее горячими зонами оболочки. Основную роль в коррозионном взаимодействии приписывают осколкам деления, таким, как Cs, I, Te, и увеличению кислородного потенциала на границе раздела топливо – оболочка.

Наиболее характерны два типа физико-химического взаимодействия между оксидом и оболочкой. Первый из них определяется возникновением одной или нескольких слоистых зон между оксидом и оболочкой вследствие поверхностного взаимодействия без каких-либо межкристаллитных проникновений в оболочку. Второй тип взаимодействия характеризуется как наличием зон, так и межкристаллитной коррозией (МКК) оболочки. Это взаимодействие является значительно более опасным и создает потенциальную возможность повреждения оболочки даже при низких выгораниях вследствие ослабления границ зерен оболочки, в результате чего происходит отрыв этих зерен от внутренней поверхности оболочки при сжатии топливного сердечника. Анализ показал, что зона взаимодействия содержит три основных компонента оболочки Ni, Fe и Cr, а также такие продукты деления как цезий, молибден и, в меньших количествах йод, теллур, палладий. В ней также присутствуют в незначительных количествах уран и плутоний.

Важно отметить, что в продуктах реакции второго типа наблюдалось значительное количество кислорода. В зоне МКК оболочки на границе зерен были найдены также цезий и йод. В слоях горючего, прилегающих непосредственно к оболочке, образуются значительные концентрации цезия. Анализ, проведенный на образцах с различной глубиной выгорания, свидетельствует о том, что первой формируется зона, расположенная на периферии горючего и

содержащая значительное количество цезия. Внутри топливного оксида встречаются металлические включения, содержащие железо. Эти включения найдены вблизи границы равноосных и столбчатых зерен, часто они состоят почти целиком из железа. Однако в других, более холодных зонах оксида, железо находили в сплаве с Mo и Pd. В некоторых случаях были обнаружены включения, обогащенные железом и содержащие Pd, Ni, Mo и Tc. При этом оболочечные компоненты переносились на глубину до 1,2 мкм (более интенсивно железо, менее – никель). Металлические включения, содержащие компоненты оболочки, чаще всего связаны с радиальными трещинами. Хром переносится в диоксид в незначительном количестве, и он обнаружен в виде оксида во внешних слоях и на границе раздела топлива с оболочкой.

На коррозионную активность продуктов деления и их соединений существенное влияние оказывают многочисленные факторы, связанные как с характеристиками топлива и оболочки твэла, так и с режимами работы последнего.

Большое влияние исходного значения отношения O/M смешанного уран-плутониевого оксидного топлива и температуры на глубину коррозионного воздействия на оболочку твэла из коррозионно-стойкой стали иллюстрирует рис. 24.191, *а*. Реакция топливо – оболочка заметно усиливается при приближении отношения O/M к двум. У образцов с O/M = 1,94 был обнаружен слой продуктов реакции между оболочкой и оксидом, который состоял в основном из палладия с некоторым количеством цезия и теллура. При этом МКК распространилась на глубину ~0,01 мкм. У образцов с O/M = 2,00 имелось несколько слоев продуктов взаимодействия топливо – оболочка, состоящих из смеси Fe, Ni, Cr, горючего и продуктов деления Cs, I и Mo. Внутри оболочки на границах зерен найдены Mo, Ni и Fe. Результаты взаимодействия для образцов с O/M = 1,96 аналогичны образцам с O/M = 2,00, но глубина взаимодействия меньше. Было показано также, что при O/M = 2,00 максимальная глубина коррозии составляет 97 мкм на 90 % внутренней поверхности оболочки твэла, в то время как при O/M = 1,96 эти величины равны соответственно 56 мкм и 40 %.

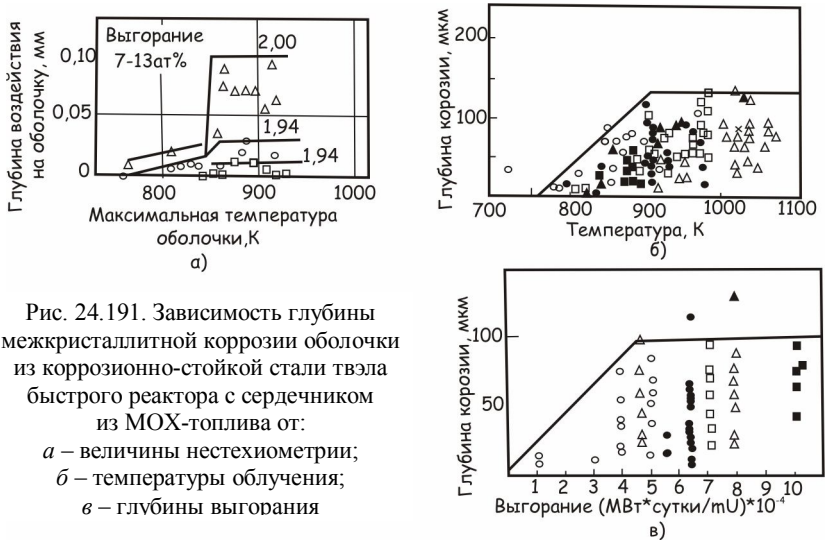


Рис. 24.191. Зависимость глубины межкристаллитной коррозии оболочки из коррозионно-стойкой стали твэла быстрого реактора с сердечником из МОХ-топлива от:
а – величины нестехиометрии;
б – температуры облучения;
в – глубины выгорания

Предварительная холодная и последующая термическая обработка оболочек из коррозионно-стойкой стали уменьшают их коррозионную повреждаемость, что связано, по-видимому, с ускорением в результате деформации диффузии хрома к поверхности, где формируется защитная оксидная пленка.

Влияние температуры внутренней поверхности оболочки на ее коррозию представлено на рис. 24.191, *б*. Многочисленные экспериментальные данные показывают, что коррозионное повреждение оболочки происходит при температурах выше 725 – 770 К. Это значение пороговой температуры связано скорее с кинетическими, а не с термодинамическими явлениями. Ниже этой области температур окисление оболочки идет слишком медленно, и результаты ее окисления за типичное время кампании реактора не могут быть обнаружены, хотя коррозионный процесс термодинамически возможен.

Выгорание оксидного топлива до ~50000 МВт·сут/т, сопровождающееся как повышением его кислородного потенциала, так и увеличением концентрации продуктов деления, приводит к значительному росту глубины коррозионного повреждения. При дальнейшем росте выгорания глубина коррозии практически не увели-

чивается (рис. 24.191, *в*). Последнее обстоятельство связано, очевидно, с характером кинетики взаимодействия продуктов деления с компонентами оболочки твэла, а также, вероятно, с буферным действием осколочного молибдена, окисление которого при высоких выгораниях препятствует росту химического потенциала кислорода.

Повышение радиальных градиентов температуры, которая ускоряет процессы массопереноса в твэлах, должно неизбежно приводить к активизации коррозионного воздействия топлива и продуктов деления на оболочку. Поэтому увеличение линейной мощности твэла, которое приводит к росту радиальных термических градиентов, а также повышает температуру внутренней поверхности оболочки даже в том случае, если температура теплоносителя остается неизменной, сопровождается увеличением глубины коррозии твэла. Если линейная мощность твэла ниже 360 Вт/см, то глубина коррозии является незначительной. Однако она существенно возрастает при повышении мощности до 400 – 530 Вт/см.

Для оценки влияния глубины выгорания B, отношения О/М и температуры на максимальную глубину коррозии оболочки твэла из аустенитной стали предложена эмпирическая формула:

$$\Delta l = 4{,}64 \cdot 10^{-4} \cdot (\text{О/М} - 1{,}93) \cdot (T - 360) \cdot B, \qquad (24.72)$$

которая действительна при $\text{О/М} \le 1{,}98$, $T \le 900$ К и $B \le 35\,000$ МВт·сут/т.

В настоящее время отсутствует единая точка зрения на механизмы коррозионного взаимодействия топлива и продуктов деления с оболочкой из аустенитной стали, что отражает сложный характер физико-химических процессов и их зависимость от многих факторов. Описанные в литературе механизмы коррозии основываются на различных предположениях и носят полуколичественный характер.

24.3.10. Радиационное распухание и выделение газообразных продуктов деления

Основными процессами, определяющими режим работы твэла, являются распухание топлива в результате накопления твердых («твердое» распухание) и газообразных (газовое распухание) продуктов деления, а также выделение ГПД из топлива под оболочку

твэла. Распухание топлива приводит к увеличению диаметра сердечника твэла, при этом вначале выбирается зазор сердечник-оболочка, а затем увеличивается диаметр оболочки, что может существенно ухудшить тепловой режим работы твэла. В то же время выделение ГПД из топлива повышает давление газа под оболочкой, дополнительно нагружая последнюю, и увеличивает термическое сопротивление зазора сердечник – оболочка, что повышает температуру топлива и влияет на процессы массопереноса в объеме твэла.

Распухание из-за накопления твердых ПД. «Твердое» распухание топлива обусловлено накоплением твердых продуктов деления, включая Cs, Rb, I и Te, которые хотя и находятся в паровой фазе, но могут входить в состав твердой фазы при высоком кислородном потенциале, как Mo, Pd и др. ПД.

Скорость «твердого» распухания не зависит от температуры и линейно возрастает с увеличением выгорания. Она может изменяться в довольно широких пределах от 1,3 до 0,2 – 0,3 % на 1 % выгорания в зависимости от исходной плотности топливных таблеток и доли летучих продуктов деления типа Cs, выходящих из зерен топлива. Наличие технологических пор, аккумулирующих продукты деления и способных компенсировать распухание матрицы топлива, проявляется в снижении величины и темпа твердого распухания при малых выгораниях.

На рис. 24.192 показана в сопоставлении с экспериментальными результатами расчетная зависимость «твердого» распухания топлива от выгорания, полученная на образцах оксидного топлива с плотностью 100, 96 и 88 % ТП, облученных до выгорания $35 \cdot 10^{20}$ дел/см^3 в диапазоне температур 750 – 2100 °С. С увеличением пористости распухание топливных сердечников уменьшается, а относительно низкий темп распухания (0,05 – 0,08 % на 10^{20} дел/см^3) при выгорании $(13 – 19) \cdot 10^{20}$ дел/см^3, которое соответствует заполнению практически всех исходных пор, возрастает до 0,7 % на 10^{20} дел/см^3. В среднем принято считать, что вклад твердого распухания в объемное распухание МОХ-топлива твэлов быстрых реакторов, составляющее в среднем около 1 % на 1% выгорания тяжелых атомов, не превышает 0,4 %.

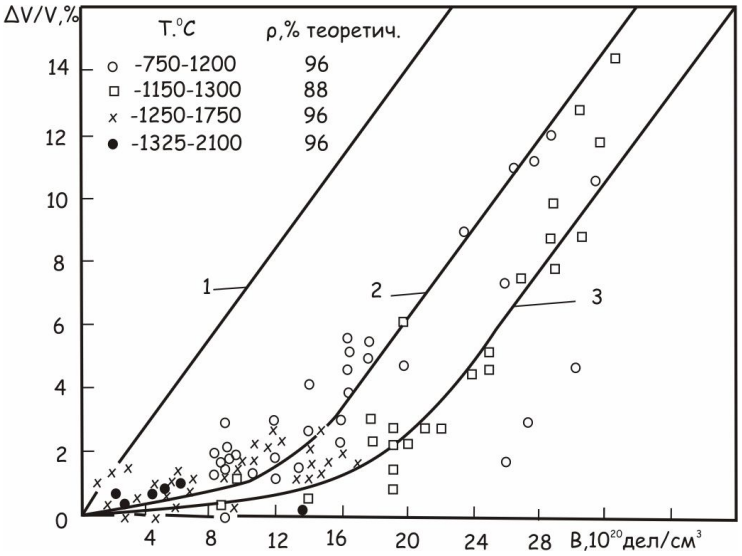


Рис. 24.192. Сравнение зависимостей «твердого» распухания UO_2 от выгорания, полученных расчетным путем (линии для разных значений исходной пористости ρ_0) с экспериментальными результатами (значки) в различных диапазонах температуры облучения и плотности образцов ρ (% от ТП):
1 – 0,7 % на 10^{20} дел./см^3, $\rho_0 = 0$; *2* – $\rho_0 = 0{,}04$; *3* – $\rho_0 = 0{,}12$

Миграция газообразных продуктов деления. Накопление ГПД приводит к газовому распуханию ядерного топлива. «Газовое» распухание топлива и выделение из него ГПД непосредственно связаны с миграцией ГПД в топливе. Существуют несколько механизмов миграции, а именно: одиночных атомов, вызванная воздействием быстрых частиц и в первую очередь осколков деления; одиночных атомов, малых комплексов атомов и вакансий в концентрационном поле, подчиняющаяся законам диффузии; ГПД в виде одиночных атомов и пузырьков вместе с протяженными структурными элементами топлива (границами зерен и субзерен, дислокациями); ГПД в составе пузырьков разного размера и формы в температурном поле; под воздействием быстрых частиц не связана с температурой и определяет подвижность, а также выход ГПД из топлива при низких температурах. Другие виды миграции зависят от общего среднего уровня и величины градиента температуры,

плотности, структуры топлива, химического состава, примесей, глубины выгорания топлива, линейной мощности твэла и т.д.

Наибольшее количество материала по «газовому» распуханию оксидного топлива и выделению из него ГПД накоплено для диоксида урана и будет в основном рассматриваться при дальнейшем изложении. Немногочисленные экспериментальные результаты по МОХ-топливу показали, что протекающие в нем процессы подобны процессам в UO_2 и подчиняются аналогичным закономерностям.

Первопричиной «газового» распухания является образование в топливе газонаполненных пор или пузырьков, что вызывает увеличение его объема. Объем пузырька состоит из объемов атомов газа и свободного пространства, которое можно рассматривать как некоторое количество вакансий. Отношение числа атомов газа к числу вакансий определяет давление газа в пузырьке.

В облученном оксидном топливе было установлено присутствие пузырьков двух типов (рис. 24.193).

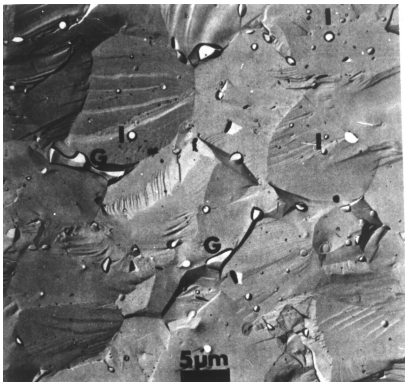


Рис. 24.193. Поверхность излома оксидного топливного сердечника. Видны пузырьки по границам *G* и внутри *I* зерен

Многочисленные внутризеренные пузырьки (ВЗП), в которых давление газа, составляющее несколько десятков МПа, уравновешивается поверхностным натяжением топлива. Они имеют сферическую форму и малые размеры (диаметр 1–3 нм и количество атомов около 10^{17} в $см^3$). Вклад ВЗП в распухание топлива невелик из-за высокой концентрации в них газа и лишь несколько превышает вышает вклад от «твердого» распухания.

На границах зерен располагаются крупные, увеличивающиеся с выгоранием межзеренные пузырьки (МЗП), достигающие размеров, сравнимых с размером зерна (несколько микрометров). Давление газа в МЗП низкое, но они вносят основной вклад в распухание топлива. Процессы зарождения и роста ВЗП и МЗП носят различ-

ный характер. При облучении топлива в реакторе ВЗП образуются только после некоторого инкубационного периода. Так, при 1000 °С этот период длится до выгорания $3 \cdot 10^{19}$ дел/см^3. Увеличение температуры облучения способствует уменьшению концентрации пузырьков и увеличению их размеров. С ростом скорости выгорания количество ВЗП увеличивается, а их размеры уменьшаются. Концентрация ВЗП и их размеры изменяются мало (во времени) при увеличении дозы облучения. Зарождение ВЗП может происходить как гомогенным путем, так и гетерогенным на треках осколков деления. При взаимодействии ВЗП с осколком деления мелкие пузырьки разрушаются. ГПД, находящиеся в пузырьках, способны перерастворятся из пузырьков в решетку топлива и обратно в результате воздействия как высоких температур, так и осколков деления.

МЗП небольшого размера имеют хорошо выраженную чечевицеобразную форму, они растут до больших размеров (несколько микрометров) в топливе с равноосной структурой, при этом давление в пузырьках мало. Число и размер МЗП в оксидном топливе с равноосной структурой увеличиваются с ростом выгорания и температуры. При увеличении температуры МЗП появляются при меньших выгораниях: около $2 \cdot 10^{20}$ дел/см^3 при 1000 °С и менее $4 \cdot 10^{19}$ дел/см^3 при 1750 °С. Схема, показывающая размер и распределение по структурным зонам пузырьков ГПД в оксидном топливе, изображена на рис. 24.194.

Миграция ГПД и их накопление на границе зерен топлива осуществляется путем выхода ВЗП под действием градиента температуры, за счет захвата ГПД движущейся границей зерна или в результате диффузии атомов ГПД к границе зерна.

Газ, содержащийся в МЗП, подвержен радиационному перерастворению, также как и газ в ВЗП, с той только разницей, что крупные МЗП не могут быть уничтожены одним осколком деления. Возможен также и обратный процесс – «выпрыгивание» газа в МЗП при прохождении осколка через пузырек или вблизи него путем прямого выбивания атомов газа, растворенных в решетке топлива, или испарением в объем пузырька части материала топлива, содержащего ГПД.

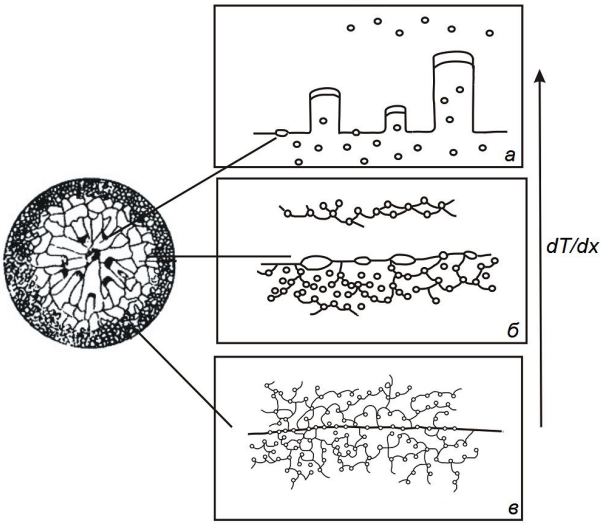


Рис. 24.194. Схема, показывающая размер и распределение пузырьков газообразных продуктов деления в топливном оксидном сердечнике: *а* – центральная область (все крупные пузырьки отрываются от дислокаций, а некоторые из крупных на границе зерен образуют столбчатые кристаллы); *б* – средняя область (крупные пузырьки под воздействием температурного градиента покидают дислокации и собираются на границе иногда в крупные скопления); *в* – область около оболочки (пузырьки отдельно или совместно при частых соударениях мигрируют с дислокацией); *г* – граница зерна

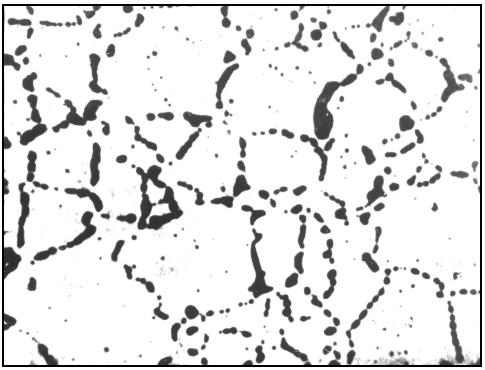


Рис. 24.195. Межзеренные пузырьки в оксидном топливе (×500). Облучение $1{,}46 \cdot 10^{20}$ дел/см^3, $T_{обл}$ = 1400 °С

Увеличение числа и размеров МЗП на границе зерен топлива приводит к их слиянию и образованию системы взаимосвязанных каналов на плоских границах зерен и туннелей на линейных (тройных) границах (рис. 24.195). Это позволяет ГПД свободно выходить наружу под оболочку твэла, однако распухание топлива при этом может продолжаться.

Факторы, влияющие на газовое распухание. Одним из важных факторов является температура. При температуре топлива ниже 1200 °С (зона исходной структуры) ГПД накапливается в прочной и хрупкой периферийной части топливного сердечника в виде отдельных атомов и мелких пузырьков, не давая заметного вклада в распухание. Более того, в этом температурном диапазоне имеет место уплотнение топлива за счет спекания мелких пор. Появившиеся МЗП растут при 1200 – 1700 °С (в зоне крупных равноосных зерен, см. рис. 24.173), вызывая интенсивное распухание топлива; при этом скорость суммарного распухания в результате образования и накопления ГПД начинает преобладать над уплотнением. При очень высоких температурах, превышающих 1700 °С (зона столбчатых зерен, см. рис. 24.173) число газовых пузырьков существенно снижается и значительная доля ГПД выходит из топлива (рис. 24.196).

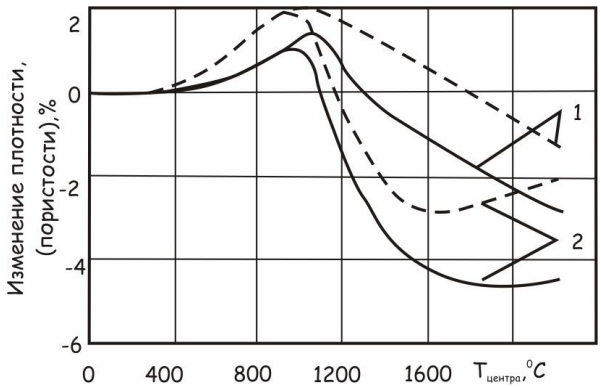


Рис. 24.196. Зависимость измеренных плотности (сплошная линия) и пористости (штриховая линия) таблеток из UO_2 от средней по времени облучения температуры их центра:
1 – сплошные таблетки; *2* – таблетки с осевой полостью

Таблетки с осевой полостью распухают сильнее сплошных, из-за наличия дополнительной, свободной от нагрузок, поверхности. Исключение из суммарного эффекта вклада «твердого» распухания показывает характер изменения пористости оксидного топлива от температуры облучения (штриховые линии).

Выгорание отвечает за концентрацию ПД в топливе и поэтому тоже оказывает значительное влияние на процесс распухания. На рис. 24.197 показано одновременное влияние на распухание МОХ-топлива температуры и выгорания, из чего следует, что распухание пропорционально выгоранию и существенно возрастает с увеличением температуры центра таблетки.

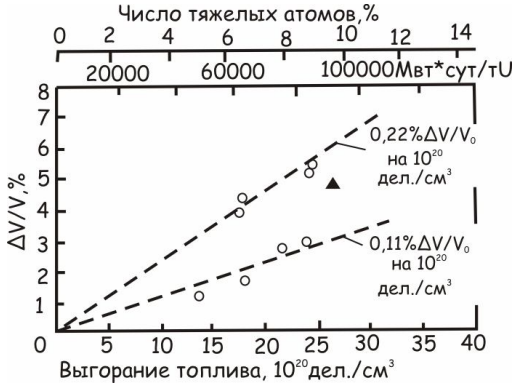


Рис. 24.197. Влияние температуры и выгорания на распухание смешанного оксидного топлива:
◊ – $T_{max} < 2500$ ºС; □ – $T_{max} < 2500$ ºС; ○ – $T_{max} < 1700$ ºС; ▲ – плавление

Зависимость объемного распухания от фактической исходной плотности сердечника твэла из UO_2 изображена на рис. 24.198. Пористость, образующая дополнительный объем, заполняемый распухающим топливом, снижает напряжения и деформации в оболочке до выгораний, при которых распухание меньше исходной пористости топлива. В такой ситуации анализ радиационного поведения топлива оказывается важным для выбора начального зазора топливо-оболочка, оценки его изменения в процессе работы, изучения накопления ПД, выходящих из топлива, а так же определе-

нием давления и теплопроводности смеси газов газа в зазоре, от чего зависит температурный режим топлива.

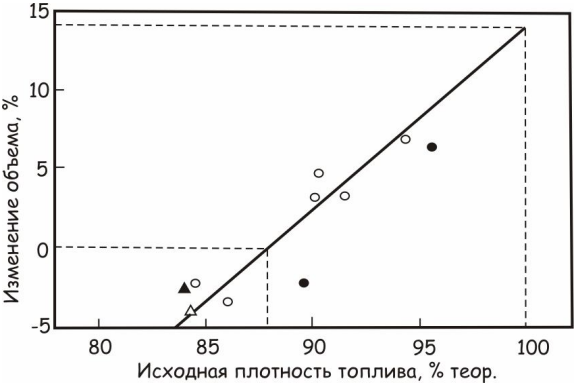


Рис. 24.198. Изменение объема смешанного оксидного топлива при высоких выгораниях в зависимости от исходной пористости материала: ○ – таблеточные сердечники; □ – втулочные сердечники; △,▲ – виброуплотненные гранулы; ▲ – облучение до 100000 МВт·сут./т в реакторе на быстрых нейтронах; △ – облучение до 110000 – 140000 МВт·сут./т в реакторе на тепловых нейтронах

Распределение структуры и пористости по радиусу облученного оксидного сердечника твэла представлено на рис. 24.199, из которого четко видно, что «газовое» распухание топлива однозначно связано с поведением ГПД в различных структурных зонах сердечника и динамикой их формирования при облучении.

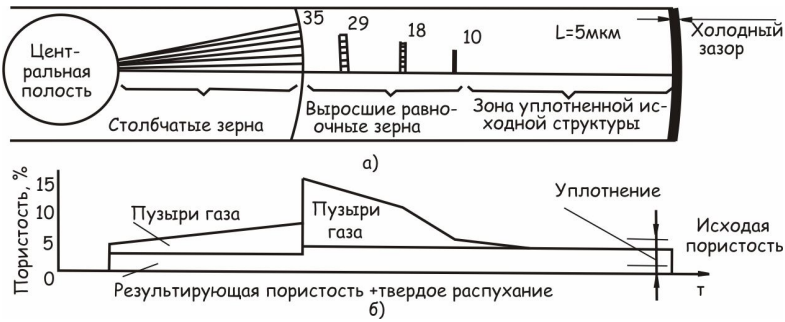


Рис. 24.199. Схема структур (*а*) и распределение пористости (*б*) по радиусу сердечника твэла (цифры на рисунке означают размер равноосных зерен)

Факторы, влияющие на выход газообразных продуктов деления. Выход ГПД из оксидного топлива характеризуется сильной температурной зависимостью, которая выражается следующим образом:

Температура	Выход ГПД
1300 К	~0,5 %
1300 – 1600 К	~10 %
1600 – 1900 К	~60 %
>1900 К	~95 %

В процессе деления образуется спектр ГПД с различными периодами полураспада: от ^{137}Xe с периодом полураспада 229,4 с до долгоживущих нуклидов ^{85}Kr с $T_{1/2}$ = 10,73 года, стабильных нуклидов ^{87}Kr, ^{136}Xe и др. Кроме того, предшественниками ГПД могут быть такие легколетучие элементы, как I ,Te, Br, Rb, которые имеют отличные от нейтральных газов химические свойства и, соответственно, растворимость и коэффициент диффузии в топливе.

Период полураспада, естественно, сказывается на выходе нуклида. Короткоживущие нуклиды успевают выйти только из поверхностных слоев, тогда как стабильные и долглживущие – из всего объема зерна (или образца). Поэтому выход последних обычно преобладает.

Повышение плотности топлива снижает абсолютный выход ГПД вследствие уменьшения количества пор, в которых ГПД мигрируют значительно быстрее, чем в матрице топлива.

Образование в оксидном топливе на границах зерен взаимосвязанных каналов и туннелей, о которых говорилось выше и которые резко ускоряют выход ГПД из топлива, происходит при достижении определенного критического выгорания. Оно наступает раньше в крупнозернистых таблетках, однако выход ГПД из мелкозернистого топлива на закритической стадии выше, чем из крупнозернистого. Вследствие этого выход ГПД из мелкозернистого топлива в конечном итоге оказывается большим, чем из крупнозернистого (рис. 24.200).

После достижения критического выгорания выход короткоживущих ГПД резко увеличивается. В то же время до достижения критического выгорания относительный выход короткоживущих

нуклидов ГПД ($T_{1/2}$ < 5сут.) практически не зависит от размера зерна и одинаков для образцов как с мелким (d = 5 ÷ 10 мкм), так и с крупными (d = 20 ÷ 40 мкм) зерном.

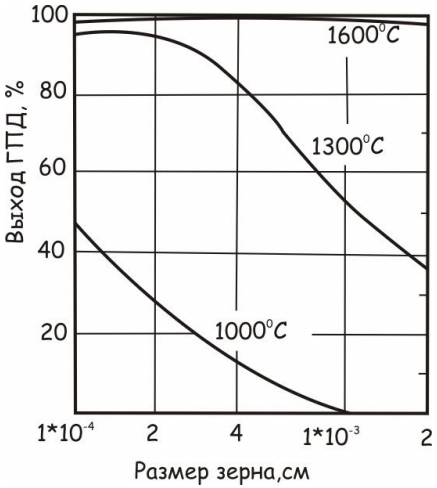


Рис. 24.200. Модельный расчет выделения газообразных продуктов деления из оксидного топлива в зависимости от размеров зерен при разных температурах (скорость делений 10^{13} дел./см^3·с, выгорание 10^{21} дел./см^3, температурный градиент 1000 К/см)

Характер выхода ГПД из топлива в процессе облучения изображен на рис. 23.201, откуда следует, что по достижении определенного критического выгорания, величина которого зависит от температуры, наблюдается резкий всплеск выхода ГПД, что соответствует выбросу накопленных в МЗП газообразных продуктов деления при образовании систем взаимосвязанных каналов и туннелей. При закритическом выгорании выход ГПД плавно увеличивается по мере повышения выгорания.

С увеличением скорости деления скорость выхода ГПД возрастает. Изменение режимов облучения вызывает при газовыделении соответствующие переходные процессы, которые, однако, не подчиняются простым закономерностям, так как при этом происходит не только изменение концентрации диффундирующих ГПД и температуры, но и изменение диффузионной среды.

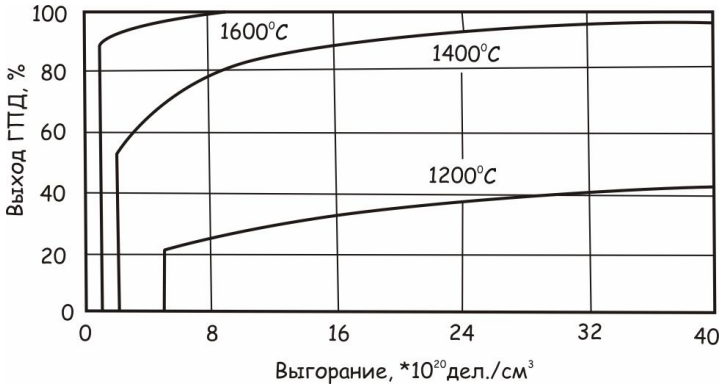


Рис. 24.201. Модельный расчет выделения газообразных продуктов деления из оксидного топлива в зависимости от выгорания при различных температурах (скорость делений 10^{13} дел./см^3·с, градиент температуры 1000 К/см, размер зерен 10 мкм, давление 13,8 МПа)

Выход ГПД из топлива быстрых реакторов систематически выше, чем из топлива реакторов на тепловых нейтронах. Это является следствием различных условий работы топлива в реакторах этих твэлов. Распухание стальной оболочки твэлов реакторов на быстрых нейтронах может приводить к увеличению зазора сердечник-оболочка и повышению температуры топлива. Это, с одной стороны, увеличивает газовое распухание за счет МЗП и, соответственно, газовыделение, а с другой – приводит к интенсивному росту зоны столбчатой структуры и, в конечном итоге, к увеличению газовыделения.

Влияние линейной мощности твэла на газовыделение из МОХ-топлива представлено на рис. 24.202. Газоовыделение растет с увеличением линейной мощности и при ее значениях выше 600 Вт/см почти все ГПД выходят из топлива.

Для наиболее изученных типов реакторов на быстрых нейтронах с МОХ-топливом и натриевым охлаждением экспериментальные исследования процесса газовыделения и распухания топливных композиций во время эксплуатации привели к представлениям, согласно которым МОХ-топливо при выгорании более $3\cdot10^4$ МВт·сут./т и линейных тепловых нагрузках выше 400 Вт/см более чем на 80 % освобождается от газовых осколков деления.

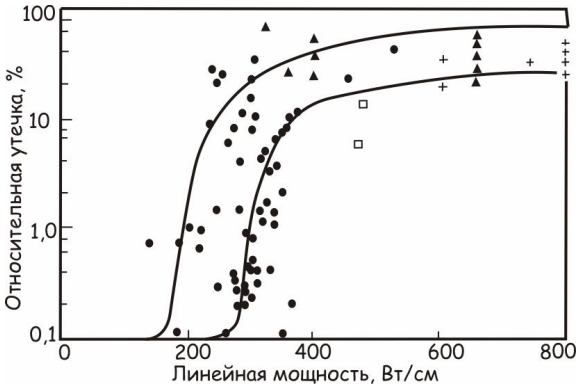


Рис. 24.202. Зависимость газовыделения из оксидного топлива от линейной мощности твэла

Контрольные вопросы

1. Назовите преимущества оксидного ядерного топлива по сравнению с металлическим.
2. Как получают порошки для производства таблетированного топлива?
3. Каковы основные требования к топливным таблеткам?
4. Опишите стадии производства топливных таблеток и характеристик топливных таблеток, подвергающиеся контролю.
5. Назовите методы получения гранулированного оксидного топлива.
6. Назовите предельные значения отклонения от стехиометрии диоксида урана в до- и застехиометрической областях составов.
7. Как влияет введение диоксида плутония в диоксид урана на границы его области гомогенности?
8. Какую структуру могут иметь спеченные таблетки смешанного уран-плутониевого топлива и от чего она зависит?
9. Запишите валентности урана и плутонии в до- и застехиометрических оксидах.
10. Что такое кислородный потенциал оксидного ядерного топлива?
11. Как изменяется кислородный потенциал диоксида урана, плутония и смешанного топлива при заданной температуре с увеличением отношения кислород/металл?
12. Какой характер носит испарение оксидного ядерного топлива?

13. Какие основные компоненты присутствуют в паре над UO_2, PuO_2 и $(U,Pu)O_2$?

14. Как изменяется температура плавления оксидного ядерного топлива при выгорании?

15. От чего зависит коэффициент линейного термического расширения диоксида урана, диоксида плутония и МОХ-топлива?

16. Дайте характеристику температурной зависимости теплоемкости оксидного ядерного топлива.

17. Назовите основные вклады в теплопроводность оксидного ядерного топлива.

18. Что такое тепловое сопротивление?

19. Какие факторы оказывают наибольшее влияние на теплопроводность оксидного ядерного топлива?

20. От каких параметров зависит величина сечения рассеяния фононов точечными дефектами?

21. Что такое интегральная теплопроводность?

22. Какой тип электрической проводимости у диоксида урана?

23. Для какого элемента (урана или кислорода) скорость самодиффузии в диоксиде урана выше?

24. Как изменяются механические свойства диоксида урана при изменении температуры?

25. Что такое хрупко-вязкий переход?

26. Как влияет отношение кислород/металл на скорость термической ползучести оксидного топлива?

27. От каких факторов зависит тип механизма термической ползучести диоксида урана?

28. Как влияет облучение на скорость ползучести диоксида урана?

29. Дайте характеристику совместимости диоксида урана и диоксида плутония с основными конструкционными материалами и теплоносителями.

30. Какие факторы обуславливают перестройку структуры оксидного топлива?

31. Когда происходит перестройка структуры оксидного топлива?

32. Как изменяется распределение пористости при перестройке структуры?

33. Каковы механизмы миграции пор?

34. Каков механизм образования столбчатых зерен?

35. Что является движущей силой роста крупных равноосных зерен?

36. Какова причина радиационного доспекания оксидного топлива?

37. Какие факторы благоприятствуют радиационному доспеканию оксидного топлива?

38. Что вызывает перераспределение кислорода в оксидном топливе, и как оно происходит в случае до- и застехиометрических оксидов?

39. Чем вызвано перераспределение актиноидов в оксидном топливе, и каковы его последствия?

40. По каким признакам подразделяют продукты деления, накопившиеся в оксидном топливе?

41. Какие продукты деления растворяются в диоксиде урана?

42. От чего зависит присутствие продукта деления в оксидной топливной матрице в виде оксида или металла?

43. В каком состоянии присутствует осколочный молибден в до- и застехиометрическом смешанном уран-плутониевом топливе?

44. Как изменяется кислородный потенциал смешанного уран-плутониевого оксидного топлива с увеличением выгорания?

45. Что является движущей силой процесса миграции продуктов деления в оксидном топливе?

46. Как распределяются продукты деления по сердечнику твэла?

47. От каких факторов зависит глубина интеркристаллитной коррозии оболочки твэла из коррозионно-стойкой стали продуктами деления при выгорании смешанного оксидного топлива в быстром реакторе?

48. Какие продукты деления оказывают коррозионное воздействие на оболочку твэла из коррозионно-стойкой стали?

49. Как происходит распухание оксидного ядерного топлива?

50. Какие факторы влияют на рост пузырьков газообразных продуктов деления?

51. Как взаимодействуют дефекты кристаллической структуры с газовыми пузырьками?

52. Чем обусловлен процесс исчезновения пузырьков газообразных продуктов деления?

53. Какие факторы влияют на выделение газообразных продуктов деления?

54. Приведите примеры использования оксидного ядерного топлива.

24.4. Карбидное ядерное топливо

Монокарбид урана и смешанные монокарбиды урана и плутония, обладающие рядом благоприятных физических свойств, являются потенциально важными видами ядерного топлива и воспроизводящими материалами. Они имеют высокую размерную стабильность под облучением, и их использование в ядерных реакторах позволяет достигнуть глубокого выгорания и, следовательно, снизить стоимость ядерного топливного цикла. Характерными особенностями простых и смешанных карбидов урана и плутония являются: высокая, по сравнению с оксидами, теплопроводность, повышенная плотность и лучшая способность к удержанию ГПД. Эти факторы позволяют отметить следующие преимущества использования карбидов в качестве ядерного топлива или воспроизводящих материалов:

а) топливные сердечники могут иметь больший диаметр вследствие более высокой теплопроводности, что будет способствовать более низкой стоимости изготовления твэлов и меньшим потерям нейтронов в конструкционных материалах при одинаковой загрузке топлива;

б) температура топлива является более низкой по сравнению с температурой оксидного топлива даже при более высокой удельной мощности, что позволяет уменьшить выделение ГПД в процессе облучения;

в) рабочая температура карбидного топлива существенно ниже его предельной тепловой нагрузки, что приводит к потенциальному увеличению уровня безопасной работы из-за более низкого значения отрицательного *эффекта Доплера*. Этот эффект обусловлен тем, что сечения взаимодействия с нейтронами зависят от температуры топлива и скоростей нейтрона и атомного ядра. Эффект Доплера создает в реакторе мгновенный отрицательный температурный коэффициент реактивности, который противодействует изменению мощности реактора и температуры топлива. При увеличении температуры топлива уширение резонансных пиков приводит к изменению микроструктуры спектра нейтронов в области резонансных энергий. Вследствие этого меняются и скорости реакций. Прежде всего, увеличение температуры топлива приводит к увеличению резонансного поглощения в ^{238}U, так как изменение резо-

нансных сечений у делящихся нуклидов мало и при небольших обогащениях топлива им можно пренебречь. Таким образом, увеличение температуры топлива приводит к возникновению отрицательного эффекта Доплера из-за увеличения поглощения нейтронов ^{238}U;

г) лучшее удержание ГПД карбидным топливом уменьшает количество ГПД в зазоре топливо–оболочка и снижает давление газа под оболочкой твэла;

д) более высокая плотность карбидного топлива по сравнению с оксидным может при более низком обогащении приводить к большим скоростям расширенного воспроизводства, более короткому времени удвоения и большей длительности кампании топлива;

е) совместимость карбидного топлива с жидкометаллическими теплоносителями повышает безопасность работы быстрых ядерных реакторов.

К недостаткам карбидного топлива можно отнести:

а) высокую химическую активность по отношению к влаге и кислороду на воздухе, что ведет к более высокой стоимости изготовления, так как технологический процесс требует использования инертной атмосферы;

б) относительно более высокую скорость распухания, что ограничивает выгорание;

в) перенос углерода от карбидного сердечника на оболочку твэла, что вызывает науглероживание последней и существенное снижение ее пластичности и прочности свойств.

В настоящее время в России отсутствуют конструкции твэлов с карбидным топливом, которые прошли бы всесторонние испытания и показали бы работо- и конкурентоспособность по сравнению с твэлами с оксидным топливом. Однако в связи с известными недостатками оксидного топлива существует необходимость в исследовании свойств альтернативных видов топлива, какими являются карбиды урана и плутония.

24.4.1. Диаграммы состояния простых и смешанных карбидов урана и плутония

Диаграмма состояния системы уран–углерод. Введение углерода в уран несколько снижает его температуру плавления и тем-

пературу полиморфных превращений α⇆β и β⇆γ. Растворимость углерода в уране мала и при эвтектической температуре составляет менее 0,02 мас.%.

В системе уран–углерод (рис. 24.203) существуют три карбидные фазы UC, U_2C_3 и UC_2, характеристики которых приведены в табл. 24.28.

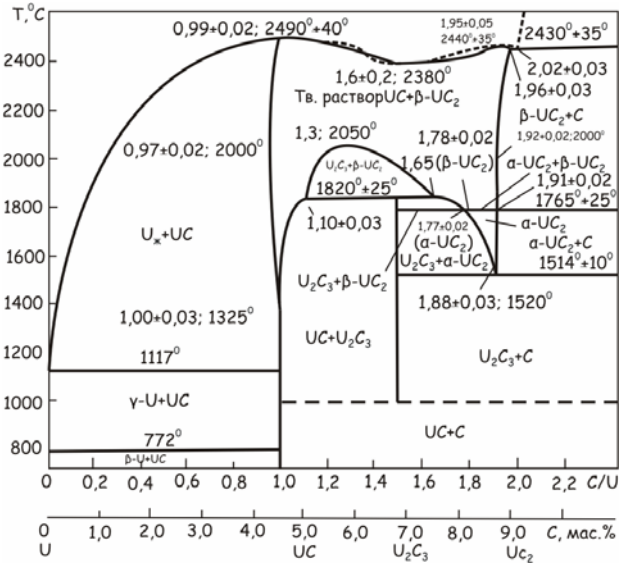


Рис. 24.203. Диаграмма состояния системы U–C

Таблица 24.28

Некоторые характеристики карбидов урана

Карбидная фаза	Тип решетки	Параметры решетки, пм	Плотность, г/см^3
UC	ГЦК, тип NaCl	a = 496,0	13,6
U_2C_3	ОЦК	a = 808,89	12,9
α-UC_2	Тетрагональная, тип CaC_2	a = 351,3 c = 598,7	11,68
β-UC_2	ГЦК, тип KCN	a = 547,0	-

Фаза UC существует как в до-, так и в застехиометрической области. Достехиометрический монокарбид UC_{1-x} имеет вакансии в

углеродной подрешетке, в то время как застехиометрический монокарбид UC_{1+x} содержит вместо атомов углерода группы $C = C(C_2)$ кристаллические структуры фаз UC и β-UC_2 показаны на рис. 24.204. Область гомогенности $UC_{1\pm x}$ весьма узкая и существует только выше 1200 °C.

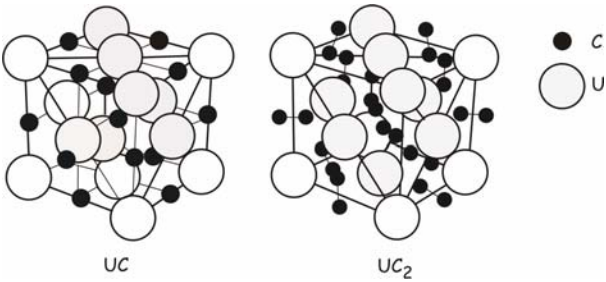


Рис. 24.204. Кристаллические структуры UC и β-UC_2

Минимальное содержание углерода в монокарбиде соответствует составу $UC_{0,90}$, который лежит в интервале температуры от 1800 до 2200 °C. Выше 1500 °C область гомогенности монокарбида урана UC_{1+x} расширяется и достигает значений $UC_{1,1}$ при 1820 °C и $UC_{1,3}$ при 2050 °C. Непрерывный твердый раствор между фазами UC и β-UC_2 образуется при температуре выше 2050 °C. Он имеет минимальную температуру плавления 2380 °C, которая соответствует составу $UC_{1,6}$. При охлаждении твердый раствор начинает разлагаться при 2050 °C и составе $UC_{1,3}$ на UC_{1+x} и β-UC_{2-x}.

Богатая углеродом граница кубической дикарбидной фазы UC_{2-x}, находящейся в равновесии с углеродом, лежит между составами C/U = 1,90 и C/U = 1,96, расположенными соответственно при температуре эвтектоида (1765 °C) и эвтектики (2430 °C). Кубическая дикарбидная β-фаза превращается в тетрагональную α-модификацию между 1775 °C (в присутствии U_2C_3) и 1765 °C (в присутствии графита).

Фаза α-UC_2 при охлаждении ниже 1514 °C разлагается на U_2C_3 и графит; эта реакция идет очень медленно даже при 1514 °C.

Фаза U_2C_3 образуется в результате медленно проходящей перитектоидной реакции между UC_{1+x} и β-UC_{2-x} при 1820 °C. Она сосуществует с β-UC_2 в узкой температурной области и является неста-

бильной при температуре ниже 925 °С. Реакция распада $U_2C_3 \rightarrow 2UC+C$ идет чрезвычайно медленно, и ее протекание является длительным процессом.

Диаграмма состояния системы плутоний–углерод. В системе Pu–C, часть диаграммы состояния которой показана на рис. 24.205, существуют четыре карбидные фазы: Pu_3C_2, PuC, Pu_2C_3 и PuC_2. Некоторые характеристики трех последних приведены в табл. 24.29.

Область гомогенности карбида Pu_3C_2 весьма узкая и при 558 °С он разлагается на ε-Pu и PuC. Все другие фазы системы Pu–C изоструктурны соответствующим фазам системы U-C, хотя между ними имеется некоторое различие. Так, в фазе PuC, которая образуется по перитектической реакции, существуют, по-видимому, углеродные вакансии, она имеет только достехиометрический состав и не находится в равновесии с фазой PuC_2. Соответственно, фаза Pu_2C_3 имеет значительную область гомогенности (C/Pu = 1,26 ÷ 1,47) и стабильна до перитектической температуры, равной ~ 2050 °С.

Фаза PuC_2 изоструктурна фазе α-UC_2; ее область существования точно не установлена. Она не образует твердые растворы с PuC при высокой температуре, как это имеет место для аналогичных фаз в системе U-C.

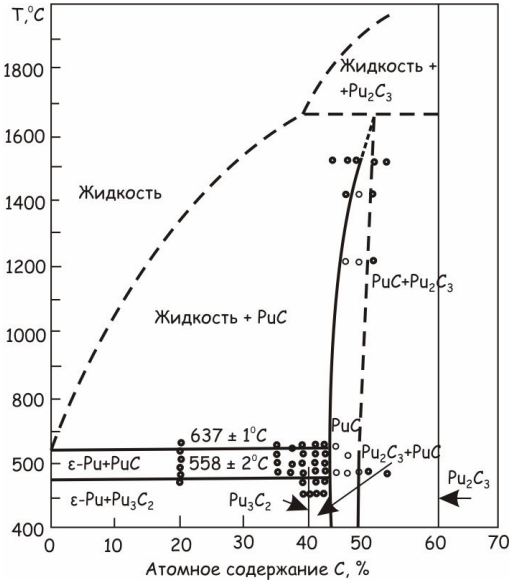


Рис. 24.205. Часть диаграммы состояния системы Pu–C

Таблица 24.29

Некоторые характеристики карбидов плутония

Карбидная фаза	Тип решетки	Параметры решетки, пм	Плотность, г/см^3
PuC	ГЦК	a = 498,9	13,49
Pu_2C_3	ОЦК	a = 812,58	12,7
PuC_2	Тетрагональная	a = 363,0 c = 609,4	10,881

Диаграмма состояния системы уран–плутоний–углерод. Особенностью системы U-Pu-C является наличие в ней трех видов неограниченных твердых растворов между соответствующими бинарными карбидами урана и плутония, как это видно из изотермического разреза при 635 °С диаграммы состояния U–Pu–C (рис. 24.206). Выше 1200 °С твердые растворы UC–PuC обладают некоторой областью гомогенности, которая уменьшается почти до нуля при понижении температуры. Период решетки UC–PuC не подчиняется закону Вегарда и описывается сложной кривой. Температура плавления смешанных монокарбидов урана и плутония постепенно уменьшается по пологой кривой от UC к PuC.

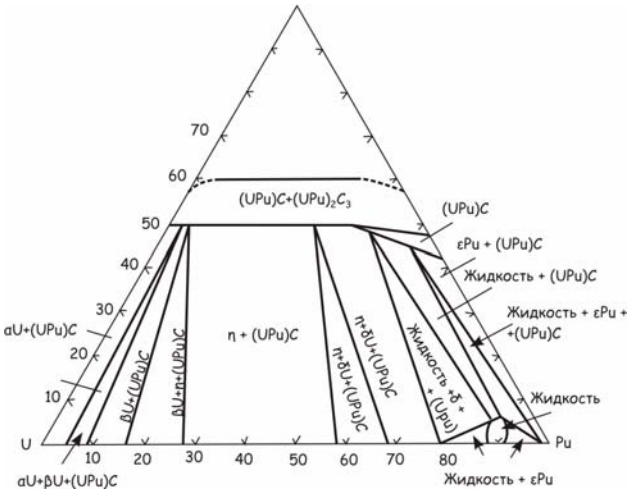


Рис. 24.206. Изотермический разрез при 635 °С системы U–Pu–C с атомным содержанием углерода 0 ÷ 60%

Твердые растворы $(U,Pu)_2C_3$ образуются сравнительно легко. Их линия солидуса плавно снижается от U_2C_3 к Pu_2C_3, но при температуре 2240 °С и молярном содержании 45,0 % Pu_2C_3 она имеет небольшой излом. Участок диаграммы между псевдобинарными разрезами UC–PuC и U_2C_3–Pu_2C_3 содержит двухфазную область $(U,Pu)C+(U,Pu)_2C_3$.

Дикарбиды урана и плутония образуют выше 1800 °С непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой. Температуры солидуса и ликвидуса почти линейно уменьшаются от UC_2 до PuC_2. При закалке кубические твердые растворы, находящиеся в равновесии с избытком графита, приобретают тетрагональную структуру, изоструктурную α-UC_2. Оба периода тетрагональной решетки *a* и *c* подчиняются закону Вегарда. Тетрагональная фаза $(U,Pu)C_2$ является метастабильной и при отжиге она разлагается на смесь $(U,Pu)_2C_3$+C. Температура этой реакции зависит от состава и лежит между 1700 и 1800 °С.

24.4.2. Свойства карбидов урана и плутония

Механические свойства. Важнейшими факторами, ограничивающими рабочий ресурс твэлов в реакторе, являются скорость распухания топлива и результирующее механическое взаимодействие топлива с оболочкой. Общеизвестно, что распухание топлива непосредственно связано с его пластичностью, ползучестью и характеристиками хрупкости.

Упругие свойства. Влияние температуры на модуль упругости монокарбида до- и застехиометрического состава, мононитрида и диоксида урана показано на рис. 24.207, из которого видно, что для этих соединений он убывает с ростом температуры почти линейно вплоть до достижения ими пластичности. Для достехиометрического монокарбида пластичность появляется при более низкой температуре вследствие присутствия в нем металлического урана.

Зависимости модуля упругости *E* и сдвига *G* от температуры *T* и пористости *P* описываются следующими выражениями:

для UC:

$$E = 215\cdot(1 - 2{,}3\cdot P)[1 - 0{,}92\cdot 10^{-4}(T - 298)], \qquad (24.73)$$

$$G = 94{,}3 \cdot (1 - 2{,}3 \cdot P) \cdot \left[\frac{1 - 0{,}92 \cdot 10^{-4}(T - 298)}{1 - 0{,}44 \cdot 10^{-4}(T - 298)} \right], \qquad (24.74)$$

для $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$:

$$E = 202 \cdot (1 - 1{,}54 \cdot P) \cdot [1 - 0{,}92 \cdot 10^{-4}(T - 298)], \qquad (24.75)$$

$$G = 76{,}5 \cdot (1 - 1{,}54 \cdot P) \cdot \left[\frac{1 - 0{,}92 \cdot 10^{-4}(T - 298)}{1 - 0{,}44 \cdot 10^{-4}(T - 298)} \right]. \qquad (24.76)$$

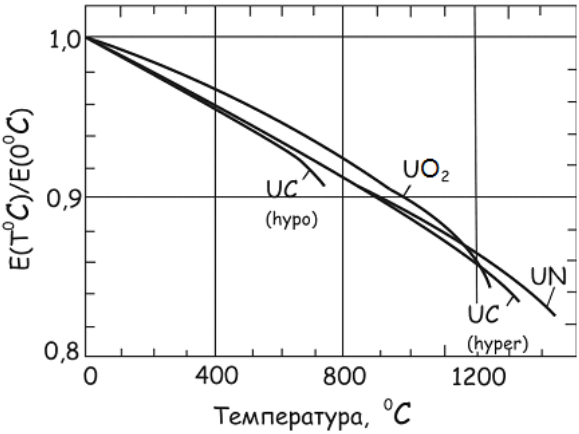


Рис. 24.207. Изменение модуля упругости UC, UO_2 и UN с температурой:
UC (hypo) – достехиометрический крабид,
UC (hyper) – застехиометрический карбид

Коэффициент Пуассона беспористого UC при температуре 25 °C составляет 0,288. С увеличением пористости он убывает по линейному закону и при пористости ~30 % равен ~0,21.

Прочностные свойства. Предпочтительной системой скольжения в UC является система {111} <110>, которая характерна для кристаллов типа NaCl. Однако для монокристаллов UC, которые были деформированы в направлении <100>, системами скольжения были, по-видимому, {100} <110> или {110} <100>.

Прочность карбидов UC_{1-x} и UC_{1+x} на растяжение при комнатной температуре составляет соответственно 100 и 210 МПа. Для UC она уменьшается от 160 МПа при 25 °C до 70 МПа при 1000 °C и вновь возрастает до 135 МПа при 1200 °C.

Систематическое влияние состава и температуры на предел прочности на растяжение монокарбида урана представлено на рис. 24.208. Прочность достехиометрических монокарбидов быстро снижается с ростом температуры; их разрушение при высокой температуре имеет вязкий характер. В то же время застехиометрические карбиды при низкой температуре обладают меньшей прочностью, которая, однако, повышается с температурой; характер разрушения этих карбидов при высоких температурах является преимущественно хрупким.

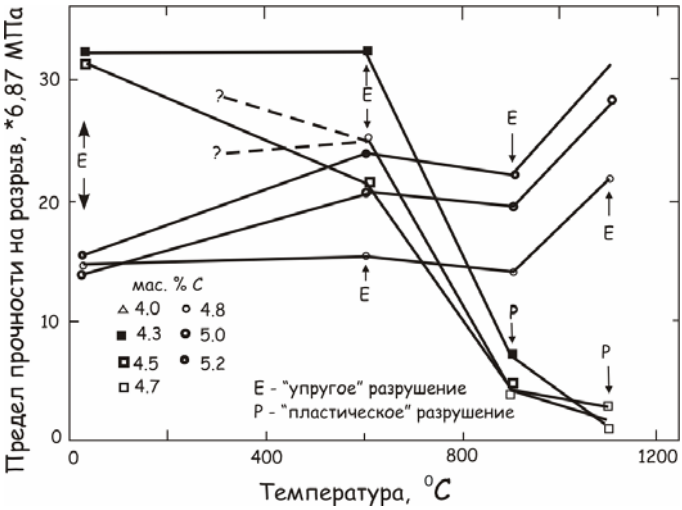


Рис. 24.208. Предел прочности литых карбидов до 1100 °C

Измерения температурной зависимости прочных свойств на сжатие карбидов урана показали (рис. 24.209), что пластичность появляется около 1500 °C для монокарбида и около 1300 °C для дикарбида и полуторного карбида.

Вместе с тем было установлено, что температура хрупко-вязкого перехода монокарбида урана при деформации сжатием со скоростью $\dot{\varepsilon} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ с$^{-1}$ составляет около 1000 °C и повышается с ростом скорости деформации и величины зерна; при этом транскристаллитное растрескивание сменяется на межзеренное.

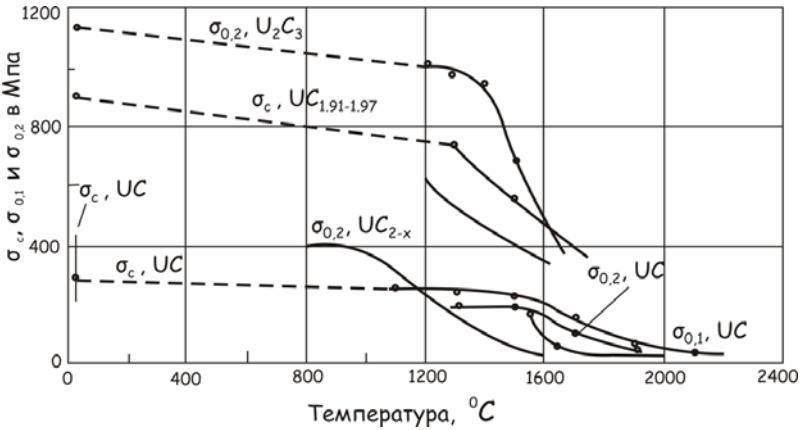


Рис. 24.209. Пределы прочности на сжатие σ_c, пределы текучести на сжатие: при деформации 0,1 % – $\sigma_{0,1}$, при деформации 0,2 % – $\sigma_{0,2}$ карбидов UC, U_2C_3 и UC_2 в зависимости от температуры

Термическая ползучесть. Зависимость скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ застехиометрических карбидов в области низких температур T (<1300 °C) и напряжений σ описывается выражением

$$\dot{\varepsilon} = A''\sigma^{n} \exp\left(-\Delta H'' / RT\right), \qquad (24.77)$$

где $A'' = 2{,}28\cdot10^{-2}$, $n = 1{,}79\pm0{,}67$, а $\Delta H'' = 287\pm98$ кДж/моль.

При высоких температурах (> 1300 °C) и напряжениях (>42 МПа) $A'' = 1{,}13\cdot10^{-1}$, $n = 4{,}18\pm1{,}36$ и $\Delta H'' = 590\pm90$ кДж/моль.

Скорость ползучести застехиометрического UC на несколько порядков ниже, чем достехиометрического при одних и тех же температурах и напряжениях, что обусловлено присутствием в достехиометрическом карбиде по границам зерен свободного урана. Высокая энтальпия активации ползучести и экспоненциальная зависимость напряжения в уравнении (24.77) хорошо согласуются с различными моделями ползучести. В них перемещение дислокаций контролируется диффузией атомов урана.

Скорость ползучести застехиометрических карбидов урана UC_{1+x} в интервале 1400–1550 °C уменьшается с увеличением содержания углерода и достигает минимума при значении C/U = 1,05 (рис. 24.210), что обусловлено выделением мелкодисперсных упрочняющих частиц U_2C_3 по границам зерен карбидов. Рост скоро-

сти ползучести с увеличением отношения C/U более 1,05 связан, по-видимому, с укрупнением упрочняющих частиц. Добавки W и ZrC уменьшают скорость ползучести UC на несколько порядков.

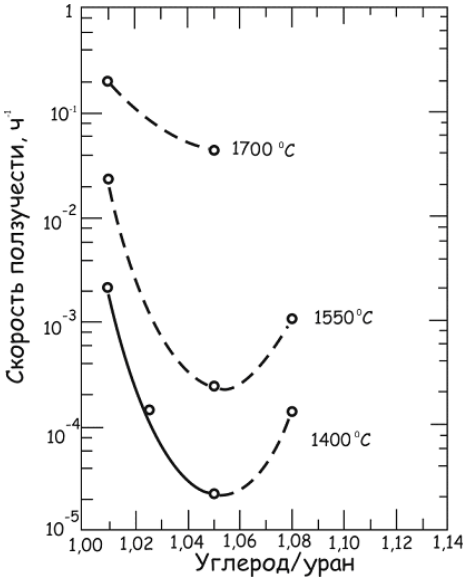


Рис. 24.210. Зависимость скорости установившейся ползучести монокарбида UC от отношения C/U при напряжении 20,7 МПа и температуре 1400, 1550 и 1700 °C

Введение плутония в карбид урана оказывает незначительное влияние на скорость ползучести. Скорость установившейся ползучести карбида $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ в зависимости от напряжения и температуры можно описать выражением:

$$\dot{\varepsilon} = 1{,}03 \cdot 10^{-19}\, \sigma^{(3\pm0,5)} \exp\left(-[296 \pm 30]/RT\right). \qquad (24.78)$$

Предполагается, что скорость установившейся ползучести смешанных карбидов контролируется преползанием дислокаций и одновременной диффузией урана.

Твердость. Микротвердость при комнатной температуре карбидов урана, полученных методом электроннолучевого переплава смеси компонентов, составляет: $UC_{1,02}$ – 6,5 ГПа; U_2C_3 – 15,0 ГПа, UC_2 – 7,0 ГПа.

Твердость по Виккерсу образцов с пористостью 20,4 % составляла UC – 7,0 ± 0,5 ГПа, U_2C_3 – 10,7 – 11,0 ГПа.

Твердость карбидного топлива значительно увеличивается с ростом содержания углерода до 8 мас.%, но уменьшается с повышением температуры. Достехиометрический UC_{1-x} (C < 4,3 мас.%) становится пластичным выше 800 °C. Среди карбидов урана максимальную твердость имеет U_2C_3.

Микротвердость PuC при комнатной температуре составляет 8,45 ± 0,25 ГПа. Смешанные карбиды урана и плутония в интервале температур от комнатной до 1000 °C имеют различную температурную зависимость микротвердости, которая определяется их составом. Самую высокую твердость при 1000 °C, равную 2,0 ГПа, имел карбид $U_{0,47}Pu_{0,53}C_{1,03}$.

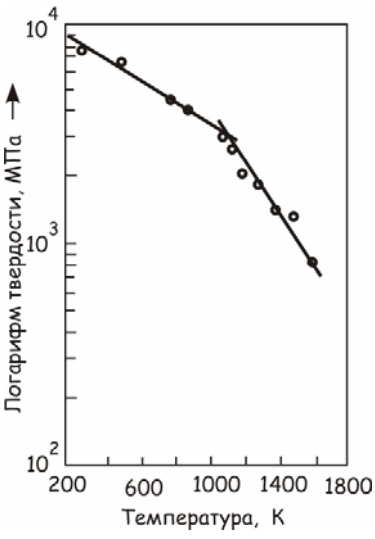


Рис. 24.211. Зависимость горячей твердости смешанного карбида $(U_{0,3}Pu_{0,7})C$ от температуры

Температурная зависимость горячей твердости смешанного карбида $(U_{0,3}Pu_{0,7})C$, показанная на рис. 24.211, имеет перегиб, соответствующий переходной температуре, равной ~1150 °C. Ниже этой температуры деформация осуществляется за счет скольжения и двойникования, а выше ее – за счет переползания или скольжения дислокаций.

Теплофизические свойства

Термическое расширение. Величина КТР важна для оценки термомеханического поведения топлива и прогнозирования его механического взаимодействия с оболочкой при изменении температурных режимов работы твэла. Кроме того, расширение топлива при разогреве вызывает дополнительный отрицательный температурный коэффициент реактивности.

Для плавленого UC с содержанием углерода от 4,7 до 5,05 мас.% коэффициент термического расширения (КТР) в интервале 20–2000 °С описывается выражением:

$$(L_T - L_0)/L_0 = -2{,}01 \cdot 10^{-4} + 1{,}004 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1{,}17 \cdot 10^{-9} \cdot T^2, \quad (24.79)$$

где T в °С. Температурные зависимости КТР спеченных и плавленых образцов UC, полученные с помощью дилатометра и измерения параметра решетки, показаны на рис. 24.212.

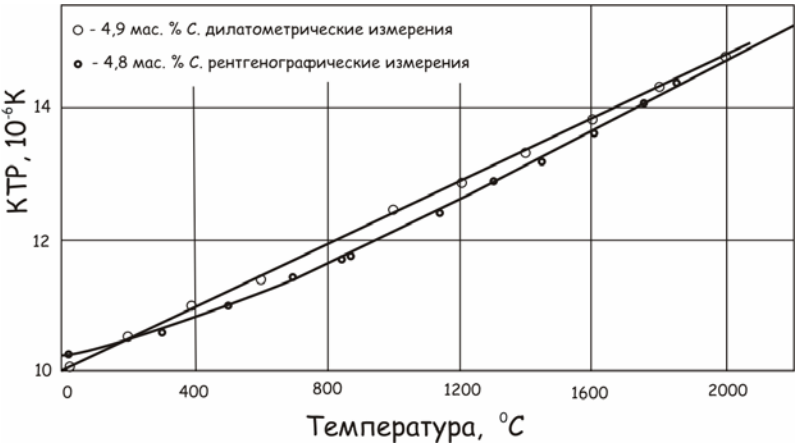


Рис. 24.212. Зависимость коэффициента термического расширения α от температуры

Для литых образцов значения КТР хорошо описываются уравнением (24.79), а для спеченных они выше на ~30 % независимо от состава. Температурная зависимость КТР PuC имеет значения того же порядка, что UO_2 и UC. С повышением температуры КТР PuC монотонно возрастает (рис. 24.213).

Однако возможное присутствие Pu_3C_2 в Pu_4C может приводить к аномальному поведению образцов монокарбида плутония при нагреве вследствие того, что Pu_3C_2 имеет большую плотность (14,6–15,3 г/см^3), чем PuC (13,6 г/см^3). При нагревании образцов выше 550 °С, когда Pu_3C_2 растворяется в PuC, происходит резкое увеличение размера образца вследствие уменьшения его плотности. Происходит аномальное расширение PuC.

Значения коэффициента термического расширения смешанных карбидов в интервале температуры 200–1400 °С, приведены в табл. 24.30. Они не зависят от концентрации плутония (от 5 до 20 мас.%) отношения C/Me (Me = U+Pu) и малых количеств никеля (0,1 мас.%), вводимых как технологическая добавка.

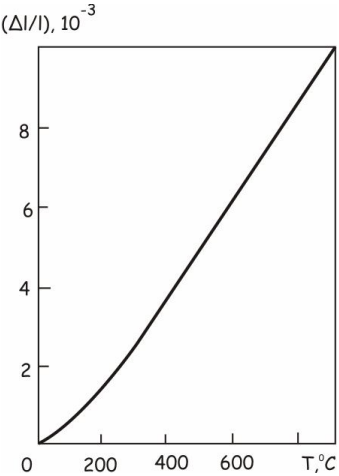


Рис. 24.213. Дилатометрическая кривая монокарбида плутония с атомным содержанием углерода 45,8 %

Таблица 24.30

Термическое расширение $(U_{0,95}Pu_{0,05})C_{0,98}$ + 0,1 мас.% Ni

Температура, °С	Расширение, %	$\alpha \cdot 10^{-6}$, K^{-1}
200	0,150	8,6
400	0,382	10,2
600	0,627	10,9
800	0,883	11,4
1000	1,221	11,9
1200	1,422	12,1
1400	1,678	12,7

Теплоемкость. Характер температурной зависимости теплоемкости UC при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_V представлен на рис. 24.214.

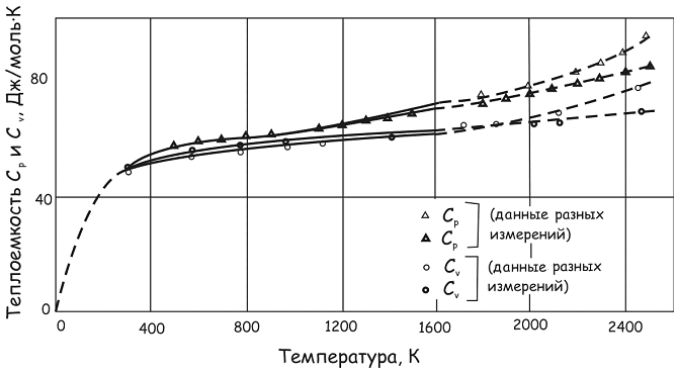


Рис. 24.214. Теплоемкость UC при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_V в зависимости от температуры

Рекомендуемое аналитическое выражение для расчета теплоемкости UC между 298 и 2780 К имеет следующий вид:

$$C_P = 50{,}924 + 2{,}5707\cdot10^{-2}\cdot T - 1{,}86711\cdot10^{-5}\cdot T^2 + \\ + 5{,}71334\cdot10^{9}\cdot T^3 - 6{,}184\cdot10^{5}\cdot T^{-2}\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}\right], \qquad (24.80)$$

Теплопроводность ядерного топлива является одной из его важнейших характеристик, так как она определяет соотношение между мощностью Q, температурой поверхности T_s и центра топливного столба T_c, которое имеет вид:

$$Q = 4\pi\int_{T_S}^{T_C}\lambda\cdot\mathrm{d}T\ . \qquad (24.81)$$

Цель исследования теплопроводности ядерного топлива заключается в определении температурного поля в топливном сердечнике, и в частности, температуры его центра в эксплуатационных условиях.

Для стехиометрического UC со 100 % плотностью была предложена следующая температурная зависимость теплопроводности в интервале 500–2000 К:

$$\lambda = 20 + 1{,}3\cdot10^{-3}(T - 500), \qquad (24.82)$$

где T – температура в °С.

В графическом виде зависимость теплопроводности λ для UC от низких температур до 2500 К изображена на рис. 24.215, из которого следует, что теплопроводность UC снижается с ростом температуры, достигает минимума около 1500 К (~20 Вт/(м·К)), а затем увеличивается до значения, равного приблизительно 26 Вт/(м·К) при 2500 К.

Для карбидов, имеющих содержание углерода от 4,0 до 4,8, теплопроводность может быть определена интерполяцией.

Теплопроводность $UC_{1\pm x}$ с плотностью 100 % ТП при 70 °С как функция содержания углерода приведены в табл. 24.31.

Коэффициент теплопроводности UC_2 с плотностью 100 % ТП между 300 и 2000 °С имеет следующую температурную зависимость:

$$\lambda = 3{,}24 + 6{,}92\cdot10^{-3}T, \qquad (24.84)$$

где T – температура в °С.

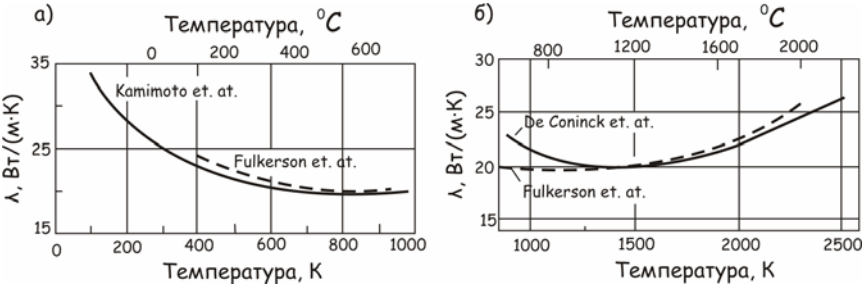


Рис. 24.215. Теплопроводность λ монокарбида урана UC в зависимости от температуры по данным различных авторов:
а – при низких температурах; *б* – при высоких температурах

Таблица 24.31

Влияние содержания углерода в UC на его теплопроводность при 70 °C

Мас.% C	4,6	4,7	4,8	4,85	4,9	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5
λ, Вт/(м·К)	20,2	20,9	22,3	25,7	26,3	26,9	26,7	26,2	25,6	25,3	25,0

Карбид U_2C_3 со 100 % плотностью и содержащий 15 об.% UC_2 имеет между 27 и 1750 °C коэффициент теплопроводности, описываемый уравнением

$$\lambda = 6{,}58+5{,}63\cdot10^{-3}T, \qquad (24.85)$$

где T – температура в °C.

Влияние пористости P на на теплопроводность может быть учтено с помощью соотношения:

$$\lambda_м = [(1 - P)/(1 + 2P)]\cdot\lambda_{тп}, \qquad (24.86)$$

где $\lambda_м$ – величина коэффициента теплопроводности образца с пористостью $P = 1 - \rho/\rho_{теор}$, а $\lambda_{ТП}$ – коэффициент теплопроводности образца с плотностью 100 %.

Наличие в монокарбиде урана кислорода и азота снижает теплопроводность. Влияние кислорода на величину коэффициента теплопроводности при различных температурах показано на рис. 24.216. Наиболее сильное влияние на снижение теплопроводности оказывают сравнительно небольшие добавки кислорода (до 5 %), особенно при низкой температуре; дальнейшее увеличение концен-

трации кислорода мало сказывается на уменьшении теплопроводности.

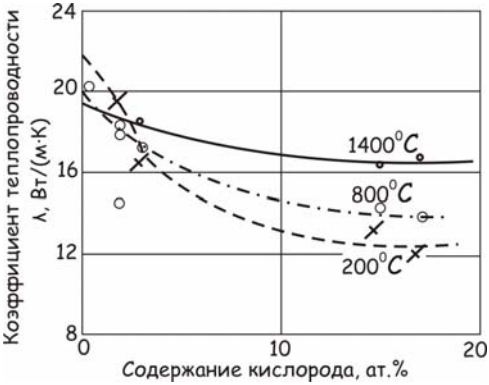


Рис. 24.216. Влияние кислорода на теплопроводность UC при 200, 800 и 1400 °C

Монокарбид плутония PuC имеет по сравнению с UC более низкую теплопроводность. Его введение в UC снижает теплопроводность последнего, особенно при температуре ниже 1000 °C. Для смешанного карбида $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ со 100 % плотностью коэффициент теплопроводности в интервале 500–1900 °C описывается выражением:

$$\lambda = 16 + 3{,}4\cdot10^{-3}(T - 500), \qquad (24.87)$$

где T – температура в °C.

В графическом виде обобщенные температурные зависимости коэффициентов теплопроводности простых и смешанных карбидов урана и плутония имеют вид, показанный на рис. 24.217, где:

UC: $\lambda = 21{,}7 - 3{,}01\cdot10^{-3}\cdot T + 3{,}61\cdot10^{-6}\cdot T^2$ $(50 < T < 700$ °C);

$\lambda = 20{,}2 + 1{,}48\cdot10^{-3}\cdot T$ $(700 < T \le 2300$ °C);

$(U_{0,8}Pu_{0,2})C$: $\lambda = 17{,}5 - 5{,}65\cdot10^{-3}\cdot T + 8{,}14\cdot10^{-6}\cdot T^2$ $(50 < T < 500$ °C);

$\lambda = 12{,}76 + 8{,}71\cdot10^{-3}\cdot T - 1{,}88\cdot10^{-6}\cdot T^2$ $(500 < T \le 2300$ °C);

PuC: $\lambda = 7{,}45 - 4{,}04\cdot10^{-3}\cdot T + 1{,}2\cdot10^{-5}\cdot T^2$ $(100 < T \le 1300$ °C).

За счет высокой теплопроводности карбидов при поддержании температуры оболочки твэла на уровне 700 ºС температура центра топливного столба в случае зазора, заполненного гелием составит 1400 ºС, а в случае зазора, заполненного натрием, – 1000 ºС. Кроме того, оксидный топливный сердечник начинает плавиться при ли-

нейной мощности твэла ~650 Вт/см, в то время как плавление карбидного топлива происходит лишь при 1200 ÷ 1300 Вт/см.

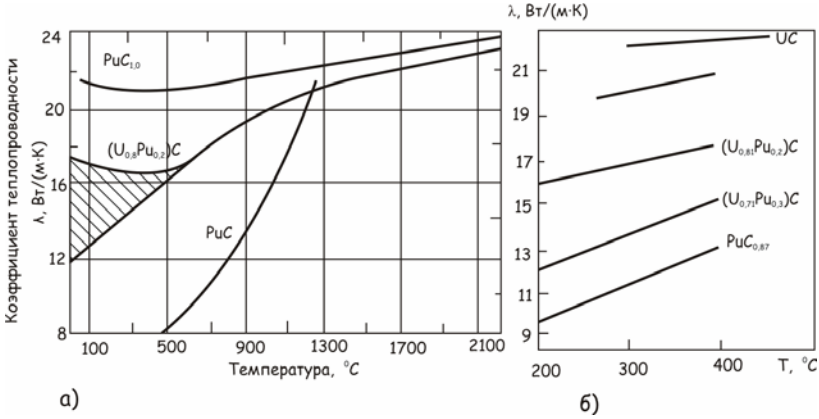


Рис. 24.217. Теплопроводность UC, PuC и (U,Pu)C в зависимости от температуры (*а*) и содержания плутония в (U,Pu)C (*б*).

Диффузия. Диффузия определяет механизм и кинетику химических реакций, а также оказывает влияние на протекание множества физико-химических процессов и явлений: испарения, конденсации, кристаллизации, растворения, горения, замедления нейтронов в ядерных реакторах и т.д. Диффузия служит основой многих распространенных технических операций: спекания порошков, химико-термической обработки и гомогенизации материалов.

Диффузия компонентов топлива в карбиде урана. Большая часть литературных данных по диффузии относятся к UC и лишь незначительная – к UC_2 и U_2C_3. Они имеют большой разброс, что обусловлено сильным влиянием на подвижность атомов урана как отношения C/U и примесей, так и различиями в экспериментальных методах. На рис. 24.218 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии урана в околостехиометрическом UC, полученные в разных работах.

Диффузия урана в карбиде урана описывается следующими уравнениями:

для $UC_{0,96}$

$$D_U = 3{,}6\cdot10^{-2}\cdot\exp[(-460\pm12{,}5)/RT] \text{ (1700 – 2300 °C)}, \quad (24.88)$$

для $UC_{1,07}$

$$D_U = 4{,}0 \cdot 10^4 \cdot \exp[(-453 \pm 12{,}5)/RT] \text{ (1700 – 2050 °C)}, \quad (24.89)$$

для $UC_{1,17}$

$$D_U = 9{,}0 \cdot 10^2 \cdot \exp[(-730 \pm 25)/RT] \text{ (2050 – 2300 °C)}. \quad (24.90)$$

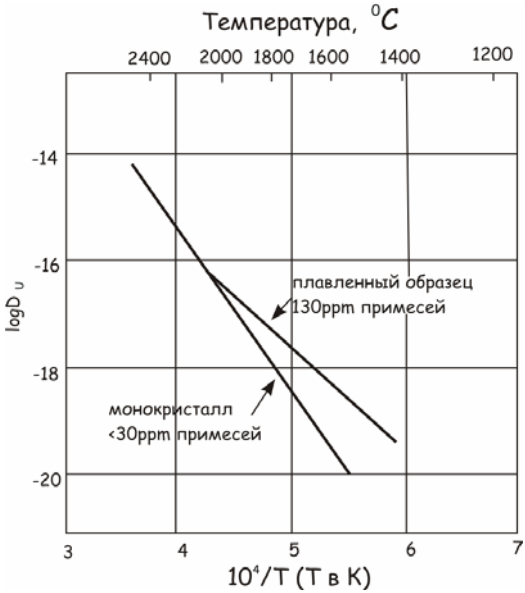


Рис. 24.218. Коэффициент диффузии урана D_U [м^2/с] в околостехиометрическом UC в зависимости от обратной температуры

Энергия активации Q_U линейно увеличивается от 3,8 эВ (1 эВ/атом = 96299 Дж/моль) при C/U = 0,93 до 7,6 эВ/атом при C/U = 1,07 и далее остается постоянной (рис. 24.219). В то же время из рис. 24.219 видно, что коэффициент диффузии урана в UC уменьшается приблизительно на три порядка при увеличении отношения C/U от 0,93 до 1,07, достигает минимума при этом значении, а затем увеличивается при дальнейшем росте концентрации углерода.

Диффузия урана в UC заметно ускоряется при введении в карбид таких элементов, как W, Fe, Ni, Ta, и V, в количестве более 120 ppm. Наличие азота в карбиде урана, который замещает более 50 % атомов углерода, снижает скорость диффузии урана.

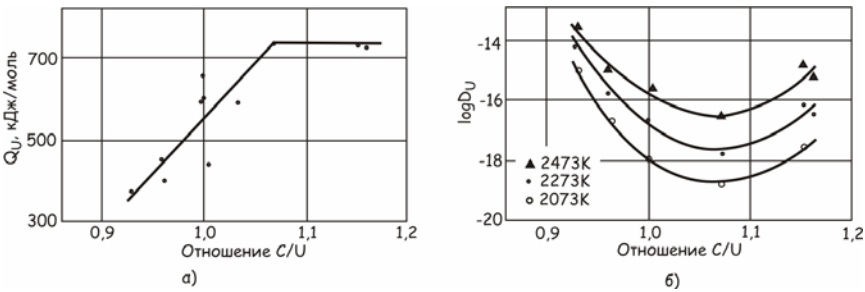


Рис. 24.219. Энергия активации Q_U (*а*) и коэффициент диффузии урана D_U [см^2/с] (*б*) в зависимости от отношения C/U

Диффузия актиноидов в карбидах. Замена 5 % атомов углерода атомами кислорода или азота не оказывают влияния на подвижность плутония в уран-плутониевом карбиде $(U_{0,85}Pu_{0,15})C$. При высоких температурах диффузия плутония зависит от отношения C/(U+Pu). Сравнительные данные по диффузии плутония в $(U_{0,85}Pu_{0,15})C$ и урана в UC приведены на рис. 24.220.

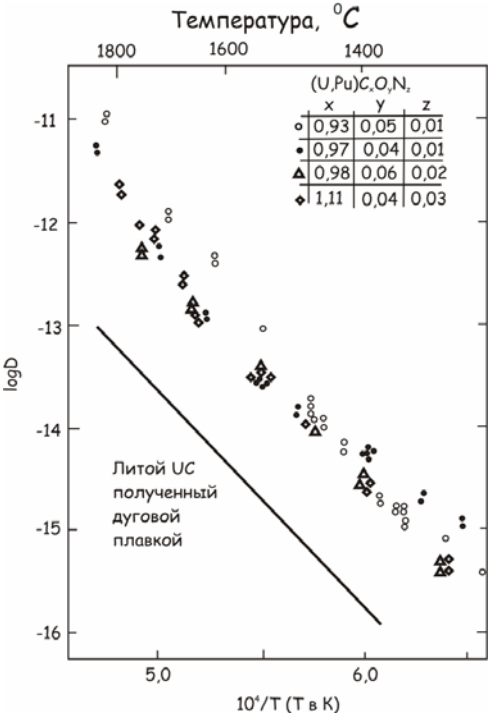


Рис. 24.220. Температурная зависимость коэффициента диффузии Pu в $(U_{0,85}Pu_{0,15})(C, N, O)$ в сравнении с коэффициентом диффузии U в карбиде UC, полученном дуговой плавкой

Ионы Am и Pu диффундируют в карбиде $UC_{1,07}$ быстрее, чем урана, в то время как ионы Pa имеют меньшую подвижность. Это явление может быть объяснено различными размерами ионных радиусов: ионы Pa несколько больше, чем Pu и Am, а последние меньше радиуса иона урана.

Зернограничная диффузия. Диффузия урана по границам зерен в карбидах урана идет в 3 – 5 раз быстрее по сравнению с объемной диффузией. Этот вид диффузии замедляется при наличии примесей. Зернограничная диффузия сильнее проявляется и идет быстрее в достехиометрическом, чем в стехиометрическом или застехиометрическом UC, а энтальпия активации для зерно-граничной диффузии урана в UC сравнима с энтальпией активации диффузии углерода, но она составляет около 55 % от энтальпии активации объемной диффузии.

Диффузия углерода в карбидах. Коэффициент диффузии углерода в $UC_{1\pm x}$ в зависимости от обратной температуры показаны на рис. 24.221. Уменьшение содержания углерода по сравнению со стехиометрическим составом приводит к более низким значениям коэффициента диффузии углерода, а повышение содержания углерода – к более высоким. В застехиометрической области составов увеличение содержания углерода мало влияет на величину коэффициента диффузии.

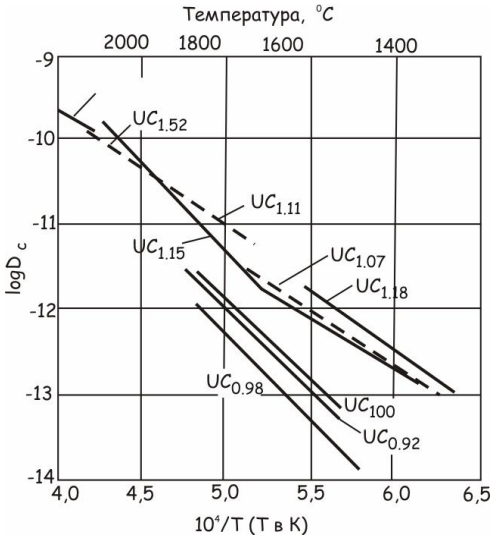


Рис. 24.221. Коэффициент диффузии D_C углерода в $UC_{1\pm x}$ в зависимости от обратной температуры

Диффузия углерода в UC в области C/U ≤ 1 объясняется вакансионным механизмом; в стехиометрическом и застехиометрическом карбиде урана вплоть до фазовой границы – диффузией комплекса C_2.

Получены следующие уравнения, описывающие диффузию углерода в карбиде урана:

для $UC_{0,98}$ при 1500 – 1863 °C

$$D_C = 32{,}3 \cdot \exp(-372/RT), \quad (24.91)$$

для $UC_{1,80}$ при 1830 – 2347 °C

$$D_C = 51 \cdot \exp(-355/RT), \quad (24.92)$$

для $UC_{1,90}$ при 1830 – 2347 °C

$$D_C = 9{,}5 \cdot \exp(-323/RT), \quad (24.93)$$

где D_C в $см^2/с$.

Значения эффективной энергии активации диффузии углерода Q_C в $UC_{1\pm x}$ в зависимости от содержания углерода изображены на рис. 24.222. Они имеют постоянные значения как в достехиометрической (~385 кДж/моль), так и в застехиометрической (~225 кДж/моль) областях составов. При стехиометрическом составе монокарбида эффективная энергия активации Q_C изменяется скачкообразно.

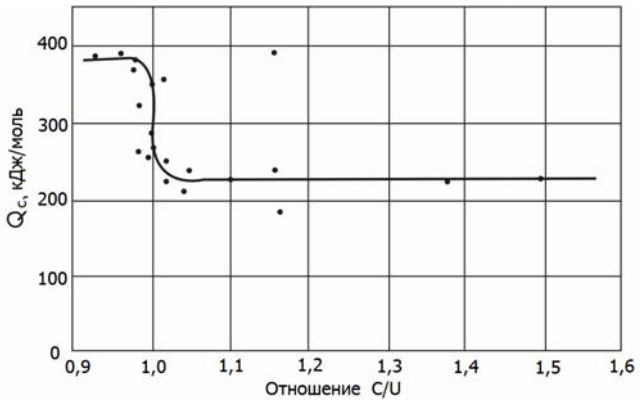


Рис. 24.222. Эффективная энергия активации Q_C диффузии углерода в $UC_{1\pm x}$ в зависимости от отношения C/U

При увеличении концентрации азота в UC коэффициент диффузии углерода сильно уменьшается.

Таким образом, диффузия компонентов топлива и продуктов деления в кристаллической решетке ядерного топлива могут приводить к локальному изменению состава и таким процессам, как ползучесть, рост зерен, уплотнение и распухание, а также выделение ГПД путем переноса вещества и, следовательно, к непосредственному влиянию на поведение топлива при облучении. Знание законов диффузии позволяет предупреждать нежелательные изменения в изделиях, происходящие под влиянием высоких температур, облучения, механических нагрузок и, и т.д.

Подводя итоги можно отметить, что на диффузию урана в карбидах основное влияние оказывает температура, отношение C/U и наличие примесей. Так, коэффициент диффузии U минимален в стехиометрических карбидах и карбонитридах. Диффузия урана по границам зерен идет значительно быстрее, чем по объему. Плутоний диффундирует быстрее, чем уран при прочих равных условиях. Скорость диффузии углерода минимальна в достехиометрических карбидах, а так же в карбонитридах.

Давление пара. Величины равновесных давлений пара и его компонентов над топливом, определяют многие процессы, происходящие при выгорании в условиях высоких температур. В первую очередь это перестройка структуры и перераспределение компонентов топлива за счет механизма испарение–конденсация. Основными компонентами пара над карбидами урана являются ионы U^+ и в значительно меньшей степени ионы UC_2^+. Влияние температуры и отношения C/U на парциальное давление пара урана над карбидами урана показано на рис. 24.223. В двухфазных областях парциальное давление пара урана не зависит от отношения C/U, в то время как в однофазной области $UC_{1\pm x}$ эта зависимость является сильной.

Выше 2300 K в области UC-UC_2 конгруэнтно испаряющий карбид имеет состав, близкий к $UC_{1,1}$. Ниже 2010 K испаряется преимущественно уран, а между 2000 и 2300 K конгруэнтно испаряющийся состав смещается в сторону с более высоким отношением C/U.

Парциальное давление урана p_U над карбидами урана в зависимости от температуры описывается следующими уравнениями:

для $UC_{0,990}$ при 1800 – 2170 K

$$\lg p_U = [4{,}527 \pm 0{,}054 - (24100 \pm 0{,}011)/T] \cdot 10^{-1}, \qquad (24.94)$$

для $UC_{0,995}$ при 2040 – 2350 К

$$\lg p_U = [6{,}769 \pm 0{,}215 - (31210 \pm 0{,}049)/T] \cdot 10^{-1}, \quad (24.95)$$

для $UC_{1,078}$ при 2100 – 2320 К

$$\lg p_U = [8{,}040 \pm 0{,}204 - (35010 \pm 0{,}046)/T] \cdot 10^{-1}, \quad (24.96)$$

для $UC_{1,884}$ при 2140 – 2380 К

$$\lg p_U = [5{,}881 \pm 0{,}143 - (31650 \pm 0{,}033)/T] \cdot 10^{-1}, \quad (24.97)$$

где p_U в МПа.

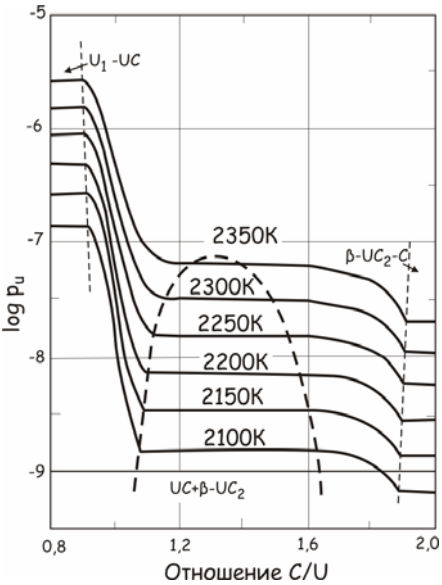


Рис. 24.223. Парциальное давление урана p_U (где p_U в бар) над UC – β-UC_2 (внутри области, обозначенной пунктиром) и над твердым раствором $UC_{1\pm x}$ в зависимости от отношения C/U

Наиболее важными фактами является то, что в достехиометрической области составов парциальное давление урана является наибольшим, и в области UC-UC_2 при низких температурах испаряется в основном уран, что может приводить к изменению состава топлива.

24.4.3. Влияние облучения на свойства карбидного топлива

Радиационная ползучесть. Пластичность ядерного топлива и, следовательно, его ползучесть являются важными факторами, влияющими на размерную стабильность и целостность топливных

сердечников в процессе облучения. Радиационная ползучесть керамического топлива определяет низкотемпературную деформацию под воздействием нейтронного потока, скорости делений и выгорания при реальных значениях напряжения и температуры. Имеющиеся данные показывают, что скорость ползучести карбидов урана меньше, чем оксидов. Это хорошо согласуется с предположением, что радиационная ползучесть топлива с высокой теплопроводностью определяется термическими пиками.

Результаты различных исследований ползучести UC, (U,Pu)C и UN при облучении, нормализованные к скорости делений $\dot{F} = 4{,}8 \cdot 10^{13}$ дел.·см$^{-3}$·с$^{-1}$ и напряжению σ = 64 МПа, приведены на рис. 24.224.

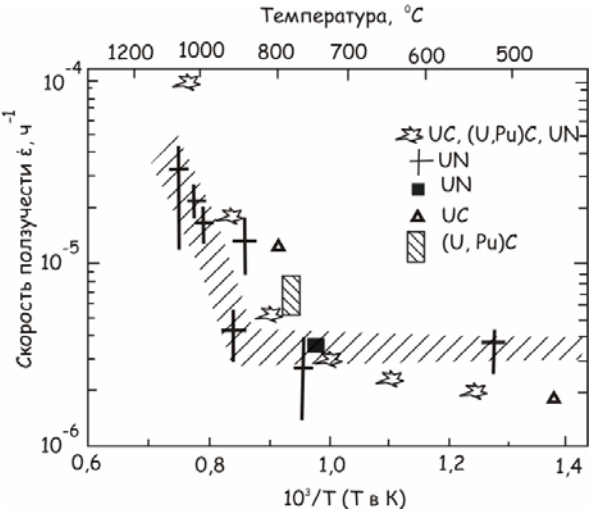


Рис. 24.224. Скорость радиационной ползучести UC, (U,Pu)C и UN по данным различных исследователей

Атермическая ползучесть проявляется до ~900 °C. Зависимость установившейся скорости радиационной ползучести при $T \le 900$°C от напряжения σ и скорости делений $\dot{F}$ можно описать для UC и (U,Pu)C выражением:

$$\dot{\varepsilon} = 58 \cdot 10^{-9} \Omega^2 (\mathrm{k}T)^{-1} \cdot \dot{F} \cdot T, \qquad (24.98)$$

где Ω – атомный объем в см^3, а k – постоянная Больцмана в Дж/К.

Измерениями скорости ползучести UO_2 и UC при высоких выгораниях ($2{,}4\cdot10^4$ МВт·сут/т) и температурах 450 и 800 °С было показано, что после высокой начальной скорости ползучести номинальная установившаяся скорость ползучести UC достигалась при выгорании $1{,}4\cdot10^4$ МВт·сут/т, и она была в восемь раз ниже соответствующей величины для UO_2.

Влияние облучения на диффузионные процессы. Диффузия в твердых телах обычно ускоряется нейтронным облучением вследствие увеличения концентрации дефектов решетки. Этот эффект значительно усиливается в ядерном топливе вследствие возникновения термических пиков, вызываемых осколками деления.

Облучение при температуре ниже 1000 °С значительно увеличивает подвижность атомов U. Коэффициент диффузии U в UC, облученном при $T < 1000$ °С имеет значения от 1,3 до $4{,}5\cdot10^{-17}$ см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$ и не зависит от температуры (рис. 24.225). При температуре выше 1500 °С подвижность атомов урана определяется термической диффузией.

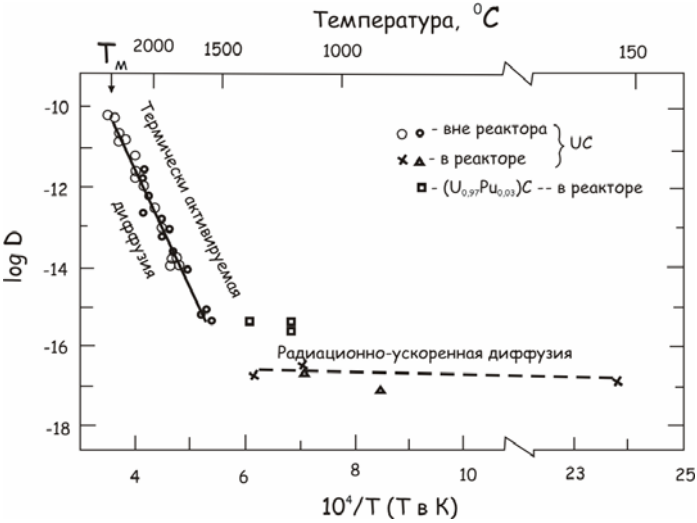


Рис. 24.225. Обобщенные результаты по термической и радиационной диффузии урана в карбидном топливе, нормализованные к скорости делений $F = 3{,}5\cdot10^{12}$ дел.·см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$. Данные для $(U_{0,97}Pu_{0,03})C$ нормализированы к скорости делений $F = 1{,}9\cdot10^{13}$ дел.·см$^{-3}\cdot$с$^{-1}$

Экспериментальные данные показывают зависимость скорости диффузии от скорости деления $\dot{F}$. Радиационно-индуцированная скорость диффузии D^* описывается приближенным уравнением:

$$D^* = \text{const} \cdot \dot{F}^{\,n}, \qquad (24.99)$$

где n находится в пределах от 1 до ½.

Изменение твердости при облучении. Микротвердость карбида с 4,96 % С, облученного до выгорания 6170 МВт·сут/т ($2{,}47 \cdot 10^{20}$ дел./см^2), повышается от начального значения ~6,27 ГПа до 9,8 ÷ 11,8 ГПа и не зависит от радиального положения места измерения.

Изменение теплопроводности. Вследствие особенностей механизма отжига радиационных дефектов влияние облучения на тепло- и электропроводность UC возрастает с уменьшением температуры. Влияние облучения на теплопроводность UC в области от 300 до 800 °С при максимальном выгорании 160 МВт·сут/т не обнаружено. Подобные результаты были получены и для смешанного карбида $(U_{0,85}Pu_{0,15})C$.

Таким образом, облучение карбидного топлива при низких температурах (до ~1000 ºС) вызывает атермическую ползучесть и ускорение диффузии урана, причем скорости этих процессов пропорциональны скорости делений. Под действием облучение существенно повышается твердость, что является негативным фактором с точки зрения физико-механического взаимодействия топливо-оболочка. Важным благоприятным моментом является, то, что облучение карбидов практически не влияет на их высокую теплопроводность.

24.4.4. Совместимость карбидов урана и плутония с конструкционными материалами

Карбидное топливо вступает в контакт с металлическими и керамическими материалами на различных стадиях его получения и эксплуатации в реакторе. Взаимодействие между этими материалами, которое зависит от температуры, избежать невозможно. Наиболее важное значение имеет проблема совместимости топлива с обычно используемыми материалами оболочек твэлов. Совместимость является важным критерием как для определения длительно-

сти работы твэлов в реакторе, что важно для оценки эффективности работы последнего, так и для безопасности его работы.

Науглероживание металлической оболочки, ухудшающее ее механические свойства, является основной проблемой твэлов, содержащих карбидное топливо.

Совместимость с аустенитными сталями. Основные результаты по взаимодействию между металлами и монокарбидом урана приведены в табл. 24.32.

Следует иметь в виду, что из-за узкой области гомогенности UC отклонение от стехиометрического состава может привести к появлению свободного урана в достехиометрических карбидах или таких карбидов, как U_2C_3 или UC_2, в застехиометрических карбидах.

Свободные U и Pu в достехиометрических карбидах могут реагировать с оболочкой из коррозионно-стойкой стали, образуя соединения типа $(U,Pu)Fe_2$. В то же время более высокий углеродный потенциал в застехиометрических карбидах ведет к науглероживанию оболочки с выделением таких карбидов, которые вызывают ее сильное охрупчивание например: $Cr_{23}C_6$ и Cr_7C_3.

Перенос углерода от ядерного топлива к оболочке происходит в соответствии с общей реакцией

$$UC+(Fe, Ni, Cr)\leftrightarrows UFe_2+(Fe, Cr)_{23}C_6, \qquad (24.100)$$

которая оказывает неблагоприятный эффект на совместимость до- и застехиометрического монокарбида урана с металлическими оболочками твэлов вследствие узкой однофазной области UC при рабочих температурах реактора (<1000 °C). Хотя PuC имеет несколько более широкую однофазную область, сравнительно низкое содержание плутония в смешанных карбидах (~20 мас.%) оказывает лишь незначительное положительное влияние на совместимость.

Для улучшения совместимости предложено либо наносить на внутреннюю поверхность оболочки диффузионные барьеры из хрома, которые препятствуют переносу углерода, либо стабилизировать углеродный потенциал в монокарбиде путем введения в него следующих добавок: W-UWC_2, Mo-$UMoC_2$, Fe-UFe_2 и Ti-TiC. Кроме того, для уменьшения науглероживания можно стабилизировать структуру материала оболочки путем холодной обработки давлением.

Таблица 24.32

Физико-химическое взаимодействие UC с различными металлами и сплавами

Металл	Характер взаимодействия
Al	Образуется UAl_2 и UAl_4 после 24 ч при 620 °C
Be	UC растворяет 20 мол.% Be_2C при 1700 °C
Bi	Взаимодействие отсутствует при 950 °C
Co	Возможно образование псевдобинарного сплава, слабая растворимость
Cr	Образуется эвтектика при ~ 1100 °C; растворимость между UC и Cr отсутствует
Cu	Образуется псевдобинарный сплав UC-Cu
Fe	Образуется эвтектика при 1100 °C
Hf	Полная растворимость HfC в UC; возможно увеличение температуры плавления
Mo	Реакция UC + Mo → Mo_2C при 1000 °C
Na	При 871°C взаимодействие отсутствует
Nb	Полная растворимость NbC в UC
Ni	Образуется псевдобинарный сплав UC-U_6Ni
Pb	Взаимодействие отсутствует
Pu	Широкая область растворимости Pu в UC и, возможно, также в U_2C_3
Re	Образуется эвтектика при 1850 °C
Si	При 1000°C идет реакция UC + 3Si → USi_3 + C
Sn	Взаимодействие отсутствует
Ta	1. Декарбонизация: UC + Ta → TaC + U 2. Полная растворимость TaC в UC
Th	Образуется непрерывный твердый раствор ThC – UC
Ti	UC растворяет < 2 моль. % TiC
V	UC растворяет от 4 до 9 моль. % VC; VC не растворяет UC
W	UC растворяет ~10 моль. % W; W не растворяет UC
Zr	Образуются непрерывные твердые растворы между UC и ZrC; температура плавления увеличивается до 3150°C
Аустенитная сталь (18 %Cr; 8 – 12 % Ni)	Взаимодействие отсутствует при 800 °C в течение 6 месяцев; при 1100 °C за 6 дней образуется реакционная зона глубиной 0,1 мм; при 1200 °C образуется жидкая фаза
Циркаллой-2	Взаимодействие при 800 °C отсутствует; реагируют при 1200 °C при нагреве в течении 1 ч
Инконель	Образуется коррозионный слой толщиной 0,008 мм при 800 °C в течение 100 ч

Науглероживание коррозионно-стойких сталей ведет к их охрупчиванию. Так, при контакте UC застехиометрического состава (C ≈ 4,95 мас.%) с аустенитной сталью при 750 °C в течение 200 ч ее пластичность при комнатной температуре ухудшается.

Еще одним источником, благоприятствующим переносу углерода, может быть состав газа в зазоре топливо–оболочка, т.е. CO/CO_2 или H_2/CH_4. Натриевый подслой между топливом и оболочкой значительно увеличивает скорость науглероживания вследствие быстрого переноса углерода натрием. Науглероживание определяется скоростью диффузии углерода в аустенитной стали. Достехиометрический UC при натриевом подслое имеет лучшую совместимость оболочки с сердечником, так как свободный уран не переносится натрием.

Активность углерода в UC непосредственно влияет на науглероживание аустенитной стали. Из рис. 24.226 видно, что увеличение содержания углерода в UC повышает его концентрацию в оболочке, причем в случае натриевого подслоя концентрация углерода в оболочке выше, чем в случае подслоя из аргона.

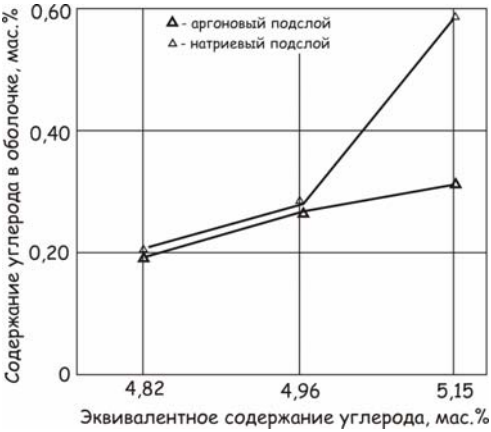


Рис. 24.226. Сравнение содержания углерода в аустенитной стали после термической обработки при 600 °C в течение 1000 ч в контакте с карбидами урана при подслое из аргона и натрия

Кислород, растворенный в UC, также оказывает заметное влияние на науглероживание оболочки. Поглощение кислорода карбидом урана при его контакте с оболочкой из аустенитной стали, оказывает отрицательное влияние на совместимость этих материалов. Это обусловлено образованием свободного углерода, вызывающего

науглероживание оболочки при 700 °С уже после выдержки в течение 1000 ч при натриевом или гелиевом подслое между сердечником и оболочкой.

Наличие кислорода в подслое натрия, вызывает окисление карбида урана и выделение углерода, что ускоряет науглероживание оболочки. При 700 °С наличие кислорода от 5 до 10 ppm в Na окисляет UC и углерод переносится к оболочке быстрее в пять раз, чем через натрий, свободный от кислорода. Нужно учесть и то, что натрий удаляет оксидную пленку со стали (восстанавливая ее), которая является барьером для диффузии углерода, что так же способствует науглероживанию.

Совместимость PuC с материалом оболочки. При температуре 950 °С и выдержке в течение 1900 ч карбид плутония, содержащий 4,3 и 4,65 % С, не взаимодействует с тугоплавкими металлами Mo, W, Nb, Ta; однако при 1050 °С происходит некоторое взаимодействие. При этой же температуре отмечено заметное взаимодействие PuC с никелем, высоконикелевым сплавом HUMo-28 и аустенитной сталью, которое сопровождается образованием соединений $PuNi_2$ и $PuNi_5$.

Достехиометрический монокарбид взаимодействует с конструкционными материалами сильнее, чем карбид стехиометрического состава.

Совместимость (U,Pu)C с материалами оболочки. Совместимость смешанных карбидов с различными оболочечными материалами подобна той, которая имеет место для UC. Она зависит от температуры, состава, углеродного потенциала, наличия примесей и типа подслоя (Na или He) между топливом и оболочкой. Важную роль играет также состав материала оболочки.

Согласно некоторым данным не обнаружено влияния содержания углерода в смешанном карбиде, температуры (до 800 °С) и примеси кислорода (до 3700 ppm) на совместимость карбида с никелевыми сплавами.

Хотя существует мнение об отсутствии разницы в совместимости UC и (U,Pu)C со сплавами на основе никеля, было показано, что (U,Pu)C науглероживает их меньше, чем UC при заданном углеродном эквиваленте (углеродный эквивалент равен мас.% C + + (12/14) мас.% N + (12/16) мас.% O). Присутствие в смешанном

карбиде фазы M_2C_3 (M = U, Pu) не приводит к науглероживанию сталей 304 и 316, а также инколоя 800 при температуре 800 °С в течение 4000 ч.

В случае гелиевого подслоя в температурной области 600–775 °С карбид (U,Pu)C вызывает такое же науглероживание в сплавах с содержанием никеля менее 35 мас.%, как и в стали типа 316 (12/17). При использовании сплавов с содержанием никеля более 41 мас.% происходит образование незначительного количества интерметаллической фазы, содержащей U, Pu, Ni, а также образование отложений карбида.

При натриевом подслое между карбидным сердечником с оболочкой при 600 °С науглероживание металлических оболочек отсутствовало. Науглероживание оболочек из некоторых материалов наблюдалось при 725 °С. Некоторые никелевые супер-сплавы, такие как M813, PE16, HT9, показывают меньшее науглероживание, чем аустенитные стали AISI 316, в то время как в других суперсплавах (A286, инконели 706 и 718) наблюдается большое количество выделений карбидов вдоль границ зерен и в матрице.

При исследовании совместимости (U,Pu)C со сплавами 80 и PE16 при 800 °С было обнаружено локальное взаимодействие. Поэтому для этих сплавов рекомендована максимальная рабочая температура в 750 °С.

С термодинамической точки зрения только однофазный смешанный карбид совместим с аустенитной сталью до 800 °С. Присутствие фазы M_2C_3 в топливе ведет к науглероживанию оболочки.

Влияние облучения на совместимость карбидов урана и плутония с конструкционными материалами

Взаимодействие карбидного топлива с оболочкой твэла при облучении зависит от активности углерода на поверхности топлива, которая изменяется во время облучения вследствие образования карбидов продуктов деления.

Совместимость карбида урана с хромоникелевыми сталями. В случае зазора топливо–оболочка, заполненного гелием при глубине выгорания $<1\cdot10^4$ МВт·сут/т и температуре от 500 до 600 °С взаимодействие до- и стехиометрического UC с аусте-

нинтной сталью отсутствует. Однако при более высокой температуре наблюдалось слабое науглероживание стали 304. После выгорания $8{,}55 \cdot 10^4$ МВт·сут/т при максимальной температуре 680 °С установлено незначительное науглероживание оболочки (на глубину до 150 мкм). Изменение содержания углерода от 4,7 до 4,95 мас.% в монокарбиде урана практически не влияло на степень науглероживания. Количество UC_2 первоначально присутствующего в застехиометрическом UC, уменьшалось с ростом выгорания, что, возможно, оказывало влияние на охрупчивание оболочки.

На основе экспериментальных данных были получены следующие ориентировочные требования к параметрам твэла с гелиевым зазором. При содержании делящегося нуклида 20 % концентрация кислорода не должна превышать 10^{-3} мас.%, добавка к монокарбиду соединения Me_2C (где Me – металл) допускается не более 10 %. Параметры конструкции твэла: оболочка из слабораспухающей стали толщиной 0,5 мм при наружном диаметре 8,5 ÷ 9,5 мм, начальный зазор между топливом и оболочкой допускается в пределах 0,07 ÷ 0,14 мм при плотности таблетки ~85 % и распределенной плотности топлива 75–82 % от теоретического значения. При этом должен соблюдаться следующий режим эксплуатации реактора: температура натрия ~470 °С, линейная тепловая нагрузка не менее 800 Вт/см, выгорание ~15 ат. %.

В случае зазора топливо-оболочка, заполненного натрием, облучение в реакторе БР-5 показало удовлетворительную совместимость топливных сердечников из UC (4,8 мас.% C) со сталью (16Cr-15Ni-Mo-Nb). Для застехиометрического монокарбида было предложено покрывать таблетки хромом для снижения транспорта углерода. В случае Na-K подслоя и выгорания 5840 МВт·сут/т наблюдали реакционные зоны в стальной оболочке ~ 50 мкм при исходном содержании углерода в UC < 5,0 мас.% C или от 100 до 150 мкм при содержании углерода в UC 5,1 мас.% C. При нанесении на сердечники покрытий на основе Cr или Nb глубина науглероживания не превышала 30 мкм. В случае достехиометрического UC (~4,6 мас.% C) после выгорания $1{,}92 \cdot 10^4$ МВт·сут/т при 800 и 900 °С было обнаружено взаимодействие топлива с оболочкой во всех твэлах. Однако при 650 °С в системе UC_{1-x}–Na–сталь 304 переноса углерода не обнаружено. При тех же условиях застехиомет-

рический карбид вызывал сильное науглероживание, величина которого зависела от содержания углерода в топливе. Облучение, однако, не ускоряло процесс науглероживания.

Совместимость смешанных карбидов урана и плутония с хромоникелевыми сталями. В случае зазора топливо-оболочка, заполненного гелием, в ранних исследованиях была отмечена удовлетворительная совместимость между смешанным карбидом и оболочками из аустенитных сталей 304 и 316 при температурах 520 и 850 °С и облучении в течение 2640 и 8730 ч. Вместе с тем также сообщалось о некотором переносе углерода от карбида $(U_{0,8},Pu_{0,2})C$ к оболочке из стали 304 при выгорании $2{,}08 \cdot 10^4$ МВт·сут/т и температуре 625 °С.

При исследовании совместимости смешанного карбида, содержащего 10 об.% Me_2C_3 (M = U + Pu), со сталью 316 и инколоем 800 при температуре 520 °С и выгорании $7{,}7 \cdot 10^4$ МВт·сут/т взаимодействия не было. Однако взаимодействие топлива со сталью 316 привело к образованию в оболочке слоя толщиной 50 мкм, содержащего карбиды и σ-выделения, что, однако, не привело к повышению твердости стальной оболочки. В то же время в инколое 800 образовывалась зона толщиной ~1 мкм, содержащая Cr, Ti, Si и углерод.

При крупномасштабных исследованиях твэлов с зазором заполненным гелием после выгорания от 1,6 до $9{,}0 \cdot 10^4$ МВт·сут/т образовывались зоны от 25 до 250 мкм в стали 316 и от 40 до 110 мкм в инколое 800, обедненные Fe и Ni на глубину 10 мкм. Кроме того, на внутренней поверхности отложений на оболочке были найдены Am, U, Pu и Ba, которые, однако, не мигрировали в оболочку.

В оболочках твэлов из стали 316, находящихся в контакте с топливным сердечником из MeC, и содержащем более 5 % M_2C_3, при температуре выше 600 °С и линейным тепловыделением 800 Вт/см было обнаружено науглероживание глубиной ~250 мкм. При подобных условиях (1000 Вт/см, 650 °С, выгорание 5,7 ат.%) и содержании в UC менее 5 % U_2C_3 глубина науглероживания оказалась менее 50 мкм.

Исследование взаимодействия оболочки из стали 316, с топливным сердечником из стехиометрического (U,Pu)C с зазором заполненным натрием, после выгорания $6{,}6 \cdot 10^4$ МВт·сут/т при максимальной температуре облучения 690 °С, показало лишь незначи-

тельное обеднение Fe и Ni и обогащение Cr некоторых областей оболочки на глубину до 4 мкм. Выделение углерода из смешанных карбидов является благоприятным фактором, так как оно препятствует выделению сигма-фазы и обогащению стали Ni, что может привести к образованию эвтектики с тяжелым металлом. Даже непрерывное облучение до выгорания $9{,}5 \cdot 10^4$ МВт·сут/т при линейном тепловыделении ~1000 Вт/см не вызывало значительных изменений в материале оболочки.

При исследовании совместимости однофазного смешанного карбида, содержащего 1 мас.% кислорода, после выгорания $8{,}3 \cdot 10^4$ МВт·сут/т и относительно низкой линейной мощности (от 300 до 400 Вт/см) не было обнаружено взаимодействия со сталью 316. Однако совместимость двухфазного карбида ($MeC+Me_2C_3$) оказалась хуже, чем однофазного. С ростом содержания M_2C_3 глубина науглероженной зоны увеличивалась (рис. 24.4.227).



Рис. 24.227. Максимальная глубина выгорания науглероживания различных аустенитных сталей во время облучения смешанных уран-плутониевых карбидов с Na-подслоем в зависимости от эквивалентного содержания углерода в топливе (в скобках указано выгорание в ат. %)

Типичная зависимость глубины проникновения углерода в оболочку твэла от температуры последней изображена на рис. 24.228. В обозначенной области приведены данные для карбидного топлива при средних и больших уровнях выгорания. Для отожженной

стали 316 глубина проникновения углерода в области низких температур больше, чем для холоднодеформированной стали. Однако при повышенных температурах эта разница исчезает. Полученные результаты относятся к топливу стехиометрического и застехиометрического состава. Отмечается, что для того что бы при работе с топливом застехиометрического состава эффект не приводил к серьезным последствиям, необходимо, что бы температура центра твэла не превышала ~1150 К. Отожженная сталь 316 не рекомендуется для оболочек твэлов с карбидным топливом застехиометрического состава.

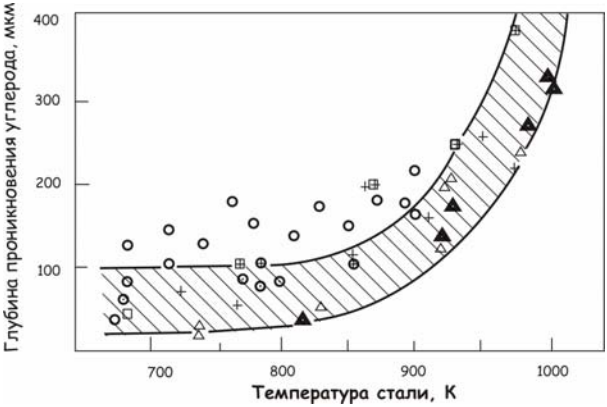


Рис. 24.228. Глубина проникновения углерода в аустенитную сталь в зависимости от ее температуры при разных выгораниях *B* смешанного карбидного топлива стехиометрического и застехиометрического состава в случае зазора заполненного натрием. В пределах заштрихованной области лежат точки для холоднодеформированных сталей:
○– отожженная сталь 316, *B* = 8–12 %; + – холоднодеформированная сталь 316, *B* = 3–5 %; ⊞ – холоднодеформированная сталь 316, *B* = 8 %;
⊕ – холоднодеформированная стабилизированная титаном сталь 316, *B* = 12 %;
Δ – холоднодеформированная стабилизированная титаном сталь 316, *B* = 5 %;
▲ – холоднодеформированная стабилизированная ниобием сталь 316, *B* = 5 %;
⊙ – холоднодеформированная стабилизированная ниобием сталь 316, *B* = 7,5–9 %

Науглероживание аустенитной стали, создаваемое застехиометрическим карбидным топливом, является очень глубоким (рис. 24.229). При высоком выгорании около 50 % объема оболочки твэла будет обладать пониженной пластичностью.

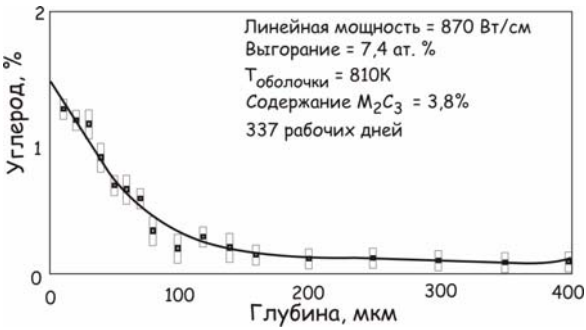


Рис. 24.229. Типичный профиль проникновения углерода в оболочку из аустенитной стали (данные микроанализа) с зазором, заполненным натрием и карбидным сердечником при высоком выгорании.

Характер изменения пластичности аустенитной стали 316 при ее науглероживании в процессе облучения твэла в реакторе в интервале 770–1070 К показан на рис. 24.230. Таким образом, при содержании углерода в стали около 0,7 %, ее пластичность становится весьма низкой и при дальнейшем увеличении концентрации углерода остается на таком же уровне.

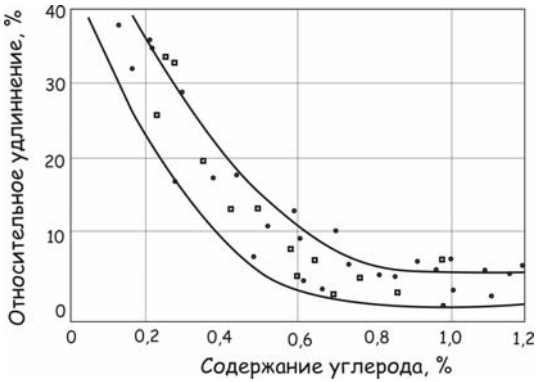


Рис. 24.230. Снижение относительного удлинения с увеличением содержания углерода в стали 316 при температуре между 770 и 1070 К

Некоторые реакторные испытания показали, что отожженная на твердый раствор аустенитная сталь типа 316, деформированная после облучения от 0,5 до 1,0 %, содержит многочисленные радиальные трещины, идущие от внутренней поверхности оболочки через

сильно науглероженную область на глубину более 200 мкм. Под воздействием растягивающих напряжений, вызываемых топливом или термическим циклированием, эти трещины быстро образуют разрывы в оболочке.

Значительными преимуществами по сравнению с аустенитными сталями обладают ферритные стали. Они содержат почти на порядок больше углерода, чем аустенитные стали (max 0,3 % против 0,04 %), и их механические свойства мало зависят от уровня науглероживания.

Имеющиеся литературные данные показывают, что в случае зазора заполненного натрием скорость науглероживания аустенитной стали в 2–3 раза выше, чем при зазоре, заполненном гелием.

Попытки модифицировать карбидное топливо путем введения в него Cr или Fe для стабилизации углеродного потенциала с целью снижения науглероживания оболочки не дали положительных результатов.

Подводя итоги можно отметить, что наилучшей совместимостью с конструкционными материалами будет обладать карбидное топливо стехиометрического состава. Достехиометрическое топливо взаимодействует с оболочкой за счет наличия свободных урана и плутония, а застехиометрическое вызывает сильное науглероживание оболочек, что приводит к их охрупчиванию. Смешанное уран-плутониевое карбидное топливо обладает несколько лучшей совместимостью со сталями по сравнению с карбидом урана. Важную роль играет также температура на границе топливо–оболочка. С термодинамической точки зрения карбидное ядерное топливо совместимо со сталями до 750–800 ºС. Для снижения науглероживания следует использовать оболочки из холодно-деформированной аустенитной стали, также перспективным является использование оболочек из ферритных сталей. Необходимо отметить отличную совместимость карбидного топлива с жидкометаллическими теплоносителями (Na, Bi, Pb), что позволяет использовать твэлы с жидкометаллическим подслоем, однако нужно учитывать то, что натриевый подслой усиливает науглероживание оболочек. Негативным с точки зрения науглероживания является и присутствие кислорода во внутреннем объеме твэла. Реакторное облучение практически не оказывает влияния на совместимость.

24.4.5. Радиационное распухание

Одним из наиболее важных изменений, происходящих в топливе при облучении, является уменьшение плотности, т.е. его распухание. Этот эффект обусловлен накоплением как твердых продуктов деления, имеющих более низкую плотность, так и газообразных, образующих газовые пузырьки. Уменьшение плотности представляет особый интерес, так как может приводить к механическому взаимодействию топлива с оболочкой и дальнейшему разрушению топливного сердечника.

Радиационное распухание монокарбида. Основными факторами, влияющими на распухание, являются состав (в том числе отклонение от стехиометрии), температура и пористость топлива. Влияние нестехиометрии на изменение диаметра и плотности монокарбидного топлива при ампульных испытаниях в реакторе показано на рис. 24.231.

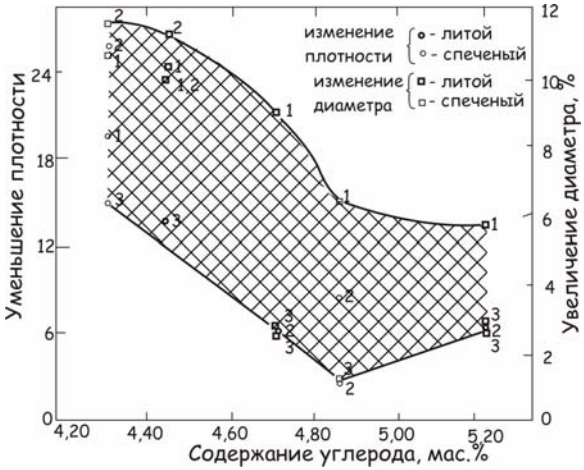


Рис. 24.231. Изменение (в процентах) плотности и диаметра облученных образцов UC, имеющих разный состав

Изменение состава сильно влияет на распухание, и для застехиометрических карбидов оно ниже, чем для достехиометрических. В заштрихованной области цифры 1, 2 и 3 соответствуют ампулам, облученным при 1250 °C до выгорания соответственно $1{,}5 \cdot 10^4$,

$2{,}3 \cdot 10^4$ и $4 \cdot 10^4$ МВт·сут/т. Изменения размеров и плотности образцов в ампуле 2 наиболее сильно зависели от состава карбида.

С учетом различных экспериментальных данных были получены линейные зависимости распухания литых карбидов урана стехиометрического состава от выгорания и температуры (рис. 24.232).

Для температур до 1095 °С уравнение, описывающее изменение диаметра R_D на 10^4 МВт·сут/т в процентах имеет вид:

$$R_D = 0{,}73 + 0{,}937(0{,}0018 \cdot T - 0{,}508)^5, \qquad (24.101)$$

где T – температура в ºС. Оно показывает, что выше 1000 °С скорость распухания достигает больших величин.

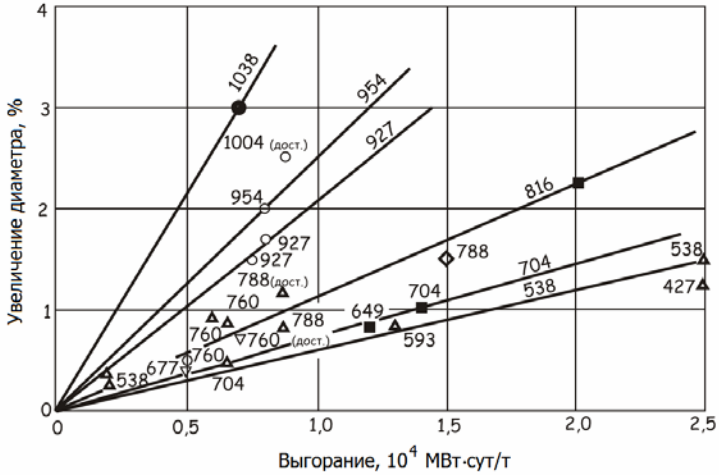


Рис. 24.232. Радиационное распухание литого карбида урана

Дополнительные данные о зависимости распухания достехиометрического карбида урана от состава изображены на рис. 24.233, где видно уменьшение скорости распухания при приближении состава UC_{1-x} к стехиометрическому составу.

Многочисленные усредненные результаты по исследованию зависимости скорости распухания карбида урана от температуры поверхности топлива представлены на рис. 24.234. Они показывают значительный рост скорости распухания при температуре выше 1000 °С.

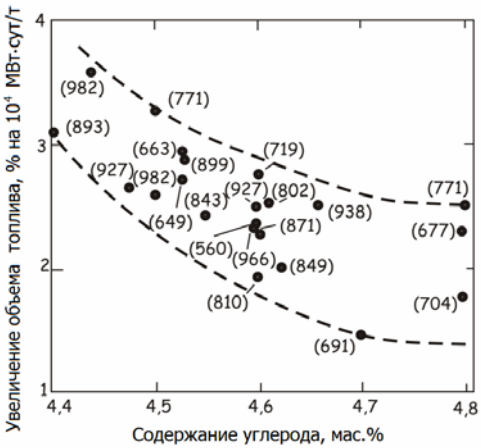


Рис. 24.233. Распухание литого карбида UC в зависимости от содержания углерода при температуре (указана в скобках) ниже 980 ºС

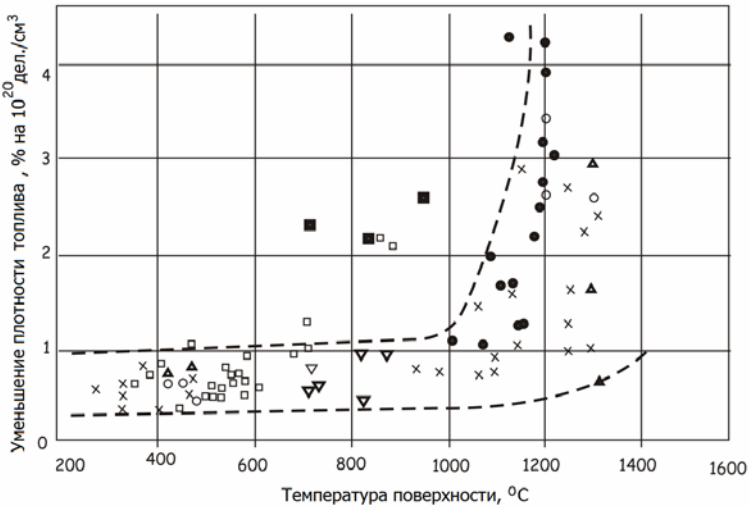


Рис. 24.234. Скорость распухания в зависимости от температуры поверхности топлива из карбида урана стехиометрического и достехиометрического состава, имеющего разную плотность и полученного спеканием и плавлением:

спеченные карбиды: ● – UC; ○ - UC (92% ТП); ▲ – UC (87% ТП);
■ – UC достехиометрический; ▽ - UC достехиометрический;
плавленые карбиды: x – UC; △ – UC достехиометрический;
□ – UC достехиометрический; ▼ – UC достехиометрический;
+ – UC в оболочке толщиной от 1 до 1,5 мм

При начальных значениях плотности топлива от 90 до 100 % ТП не было обнаружено ее влияние на распухание. Есть мнение, что распухание зависит скорее от фактической плотности, а не от начальной.

Гомогенное распределение пористости в топливе лишь слегка влияет на скорость распухания топливных сердечников, имеющих оболочку из W – 26 % Re толщиной 0,5 мм вплоть до температур 1900 °С (рис. 24.235).

При исследовании влияния центрального отверстия на распухание таблеток из UC при линейном тепловыделении 1950 Вт/см, температуре центра 1400 °С и выгорании $1{,}876 \cdot 10^4$ МВт·сут/т было найдено, что центральная полость полностью зарастает. Плотность уменьшалась на 8,5 % на каждые 10^4 МВт·сут/т. Эти результаты показывают, что наличие полости может значительно сдерживать увеличение диаметра топливного столба и снижать напряжения в оболочке. С другой стороны, оболочка может ограничивать распухание, вызывая в топливе сжимающие напряжения.

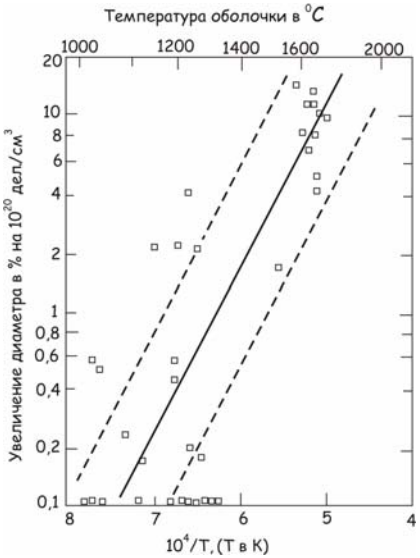


Рис. 24.235. Зависимость скорости распухания карбидного топлива, имеющего W–Re оболочку, от ее температуры

Гомогенное мелкодисперсное распределение W или твердый раствор W в UC значительно снижают распухание. В то же время добавление W в достехиометрический карбид вызывает увеличение скорости распухания.

Радиационное распухание смешанных карбидов. Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 24.236, показывают, что скорость распухания смешанных карбидов меньше, чем монокарбида урана. Средняя скорость распухания составляла 0,5 % на 10^4 МВт·сут/т. При этом оболочка из сплава Nb – 1 % Zr обеспечивает меньшее распухание, чем аустенитная сталь.

Металлографическое исследование показало, что распухание в центре таблетки при его температуре 1500 °С составляет 2,43 % на 10^4 МВт·сут/т, а на периферии 0,61 % на 10^4 МВт·сут/т, что может быть причиной возникновения напряжений в таблетках.

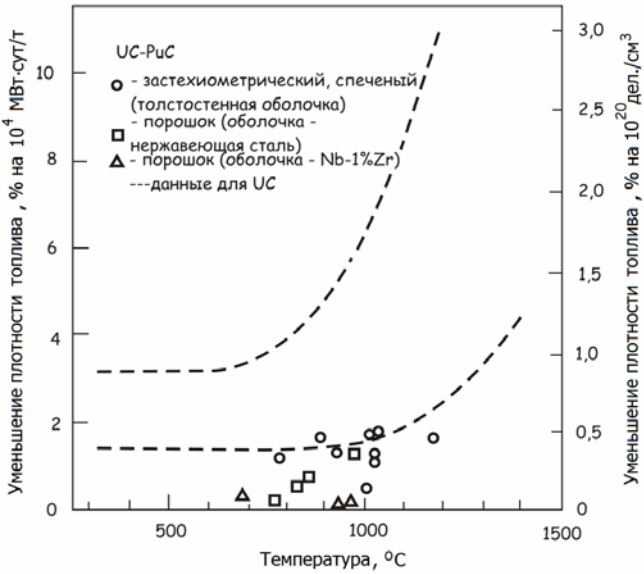


Рис. 24.236. Распухание (U,Pu)C в зависимости от температуры центра топливных таблеток

Оптимальные параметры распухания определяли варьированием стехиометрии карбидов между (U,Pu)C и (U,Pu)C+(5-10) об.% $(U,Pu)_2C_3$, плотностью между 75 и 98 % ТП, заполнением зазора между сердечником и оболочкой, и использованием в качестве оболочки либо аустенитной стали, либо сплава инконель 800. Вплоть до максимального выгорания $6{,}5 \cdot 10^4$ МВт·сут/т и линейного тепловыделения от 420 до 720 Вт/см скорость распухания составляла от 2,1 до 3,1 % на 10^4 МВт·сут/т. Для компенсации распухания топлива при наличии зазора между оболочкой и сердечником заполненного гелием требуется свободный объем. Его минимальная величина, создаваемая пористостью и зазором сердечник–оболочка, в зависимости от выгорания для оболочки из инколоя 800 показана на рис. 24.237.

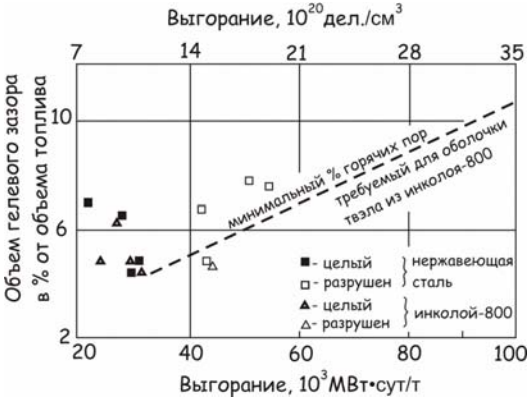


Рис. 24.237. Процент горячих пор, необходимый для предотвращения разрушения твэла в случае зазора топливо–оболочка заполненного гелием и топливных таблеток высокой плотности

Широкие эксперименты по выгоранию до $7{,}7 \cdot 10^4$ МВт·сут/т подтверждают приведенные результаты. При более высоких выгораниях важную роль играет стехиометрия. Однофазный смешанный карбид, имеющий плотность 84 % ТП, при облучении ведет себя удовлетворительно, в то время как топливные сердечники с 10 об.% $(U,Pu)_2C_3$ и плотностью 97 % ТП показывают худшие результаты.

Для высокоплотного топлива, имеющего гелиевый подслой между топливом и оболочкой, зазоры имеют особое значение. Меньшую роль играет зазор для стальной оболочки (с толщиной стенки более 0,5 мм) или более прочного материала, типа инколой 800. Твэлы с прочными оболочками ведут себя подобно твэлам с Na-подслоем. Изменение диаметра оболочки твэла с Na-подслоем в зависимости от выгорания показано на рис. 24.238.

После инкубационного периода диаметр оболочки быстро возрастает с выгоранием (но в зависимости от материала), что приводит к разрушению оболочки твэла. Было найдено различие между инкубационными периодами и скоростями распухания для смешанных карбидов с различной плотностью или оболочками различной прочности. Таким образом, кроме состава, поведение таблеток под облучением зависит от их плотности.

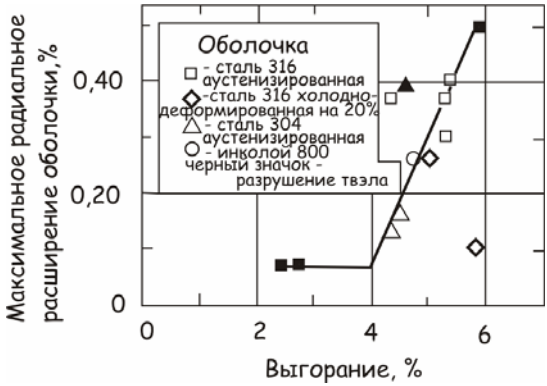


Рис. 24.238. Максимальное увеличение диаметра оболочки $\Delta D/D$ твэла с Na-подслоем в зависимости от выгорания

Не существует однозначных данных, показывающих влияние присутствия второй фазы $(U,Pu)_2C_3$ в смешанном монокарбиде (U,Pu)C с натриевым подслоем, на скорость распухания. Так, в интервале температуры 710–790 °C скорость распухания составляла 2,5 % на 10^4 МВт·сут/т для однофазного карбида (U,Pu)C и 1,4 % на 10^4 МВт·сут/т для карбида, содержащего 10 об.% $(U,Pu)_2C_3$. В то же время при температуре 1050 °C не было отмечено заметного различия между скоростями распухания смешанного монокарбида и карбида, содержащего от 10 до 75 об.% $(U,Pu)_2C_3$. При облучении в интервале температур от 720 до 970 °C и выгорании от 1,5 до $2{,}7\cdot10^4$ МВт·сут/т было установлено существование инкубационного периода для распухания топлива при наличии натриевого подслоя, что, по-видимому, связано с перераспределением начальной пористости. Увеличение объема топлива можно описать выражением:

$$\Delta V/V = (1{,}62\cdot10^{-4}\cdot B - 1{,}25), \qquad (24.102)$$

где B – выгорание в МВт·сут/т. Наклон результирующей кривой подтверждается также экспериментами при температурах между 1000 и 1100 °C, линейной мощности 900 Вт/см и выгорании до $10{,}3\cdot10^4$ МВт·сут/т.

Скорость увеличения диаметра для топлива при зазоре, заполненном натрием, определенно является функцией температуры.

Однако увеличение диаметра становится значительным только выше 1000 °С, как это видно из табл. 24.33.

Таблица 24.33

Влияние температуры на скорость распухания

Температура, °С	730 – 900	1290	1600
$\Delta V/V$, % на 10^4 МВт·сут/т	0,48 ± 0,11	0,69 ± 0,02	1,6

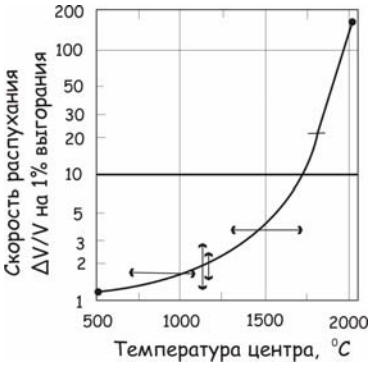


Рис. 24.239. Неограниченное оболочкой распухание карбидного топлива

Скорость распухания карбидного топлива без оболочки показана на рис. 24.239, где видно, что вследствие экспоненциального возрастания распухания с увеличением температуры следует избегать высоких температур облучения.

Для снижения распухания достехиометрические смешанные карбиды были модифицированы Cr и Fe. В соответствии с полученными результатами до выгорания $5 \cdot 10^4$ МВт·сут/т топливо, модифицированное $Cr_{23}C_6$, распухало меньше, чем с добавлением Fe или не содержащее добавок. Однако различие в распухании оказалось незначительным. Кроме того, были обнаружены нерегулярные изменения диаметра модифицированного топлива, которые оказались больше при легировании Cr, чем Fe. Такие овальные изменения оболочки и другие эффекты, которые приводили к нерегулярному расширению оболочки (так называемый *«бамбуковый» эффект*), связаны со смещением топливных фрагментов. Высокое распухание смешанных карбидов можно компенсировать созданием достаточно широкого зазора. Этот зазор, если он слишком велик, может вызывать разрушение оболочки вследствие фрагментации керамического топлива из-за термических напряжений. Для решения этой проблемы было предложено помещать топливные таблетки в тонкостенную перфорированную трубку, которую затем

загружали в оболочку твэла. При испытаниях твэлов с перфорированными трубками до выгорания $7{,}23 \cdot 10^4$ МВт·сут/т повреждения оболочки отсутствовали, и топливные таблетки находились вместе даже в участках твэла с высоким линейным тепловыделением, несмотря на некоторые локальные дефекты внутренней перфорированной оболочки.

Механизм распухания карбидного топлива. Распухание топлива обусловлено образованием твердых и газообразных ПД. Влияние твердых продуктов деления (ТПД) на скорость распухания пропорционально выгоранию. Они вызывают распухание $S = \Delta V/V = 1{,}54$ % на 1 % выгорания при потоке 10^{12} нейтр.·см$^{-2}$·с$^{-1}$ и 1,30 % на 1 % выгорания при потоке 10^{15} нейтр.·см$^{-2}$·с$^{-1}$.

При температурах до 1000 °С ГПД дают вклад в распухание так же, как и ТПД. При высоких температурах ГПД агломерируют в газовые пузырьки диаметром более 0,5 мкм, и процесс распухания определяется ползучестью топлива.

Распухание достехиометрического карбидного топлива с Na- и He-подслоями описывается соответственно следующими уравнениями, в которых C – массовое содержание углерода в процентах:

$$\ln(\Delta V/V) = 1{,}494 \cdot \ln T + 1{,}227 \cdot \ln B + 0{,}366 \cdot \ln(4{,}8 - C) - 19{,}863, \quad (24.103)$$

$$\ln(\Delta V/V) = 1{,}612 \cdot \ln T + 0{,}683 \cdot \ln B + 0{,}227 \cdot \ln(4{,}8 - C) - 16{,}006. \quad (24.104)$$

Для застехиометрического карбида с гелиевым зазором:

$$\ln(\Delta V/V) = 0{,}304 \cdot \ln T + 0{,}537 \cdot \ln B - 6{,}109, \quad (24.105)$$

где T – температура в К, B – выгорание в МВт·сут/т.

Было получено хорошее согласие рассчитанных по этим формулам и наблюдаемых результатов.

Распухание ядерного топлива обычно определяется образованием пузырьков ГПД, их миграцией и диффузионной ползучестью топлива. Фотография, полученная на электронном микроскопе (рис. 24.240), показывает объединение пузырька и поры, приводящее к образованию пор больших размеров.

Выше 1200 °С идет интенсивная коалесценция пузырьков, обусловленная повышенной подвижностью компонентов топлива, причем неметаллические атомы диффундируют с высокой скоростью через матрицу топлива, в то время как металлические атомы мигрируют через газовую фазу. Последнее обстоятельство обу-

словлено высоким давлением пара металла над матрицей, особенно плутония.

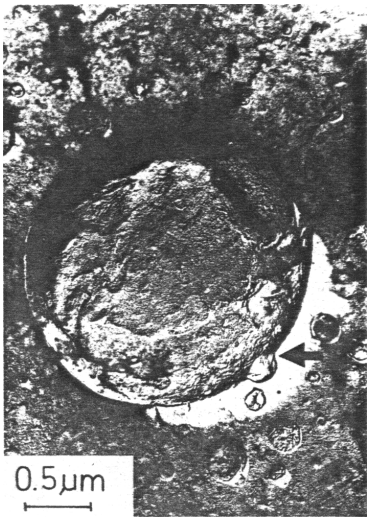


Рис. 24.240. Электронная микрофотография (реплика) горячей зоны карбидного топлива, показывающая коалесценцию между газовым пузырем и порой

Коалесценция пузырьков (0,05 – 0,2 мкм) может быть замедлена путем легирования топлива и создания дисперсных включений вольфрама. Это позволяет снизить распухание карбидного топлива в результате удержания ГПД.

Распухание карбидного топлива выше критической температуры $T_{кр}$ можно уменьшить путем приложения внешнего давления или использования прочной оболочки. Внешние напряжения оказывают влияние на рост микропор и повышают тем самым критическую температуру.

Таким образом, можно отметить, что достехиометрические карбиды распухают сильнее, чем застехиометрические. Смешанные карбиды также обладают большей стойкостью к распуханию. С точки зрения легирования стойкость к распуханию для стехиометрических карбидов урана можно повысить с помощью дисперсных включений вольфрама, а для смешанных карбидов эффективным является введение хрома. Наличие пористости и центрального отверстия в карбидном топливе способствует снижению распухания. Однако основное влияние на распухание карбидного ядерного топлива оказывает температура. При температуре центра топливного сердечника >1000 ºС распухание катастрофически возрастает в связи с ускорением роста газовых пузырьков. Поэтому желательно эксплуатировать карбидное топливо ниже этой температуры тогда скорость распухания не будет превышать 0,5–1 % на 1 ат.% выгорания. Еще одной универсальной возможностью снижения распухания является использование прочных оболочек твэлов.

24.4.6. Перестройка структуры топлива в результате облучения

В процессе облучения в карбидном топливе, так же как и в оксидном, происходит перестройка микроструктуры, но в силу большей теплопроводности топливных карбидов и, следовательно, более низких рабочих температур изменения микроструктуры не столь значительны.

Керамографический анализ облученного до 6,5 ат.% карбидного топлива при линейной мощности 900 Вт/см показал образование в таблетках четырех зон. Эти зоны характеризуются следующими структурными особенностями (рис. 24.241).

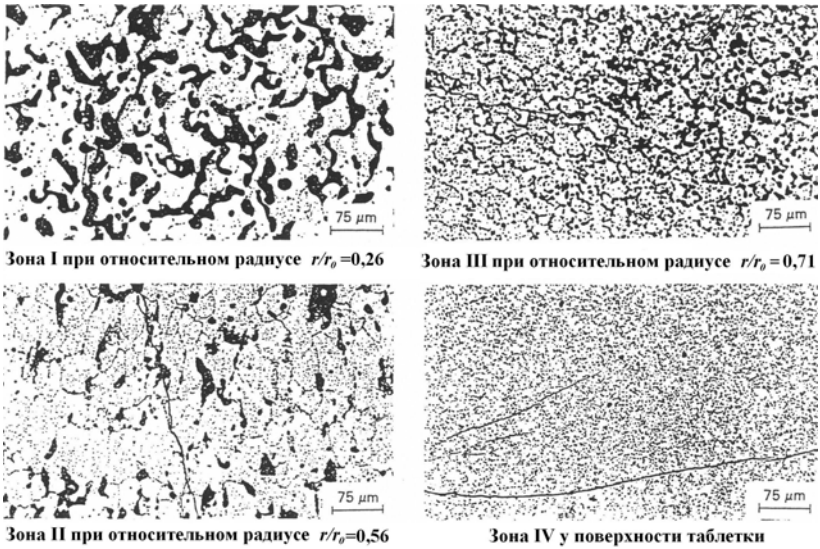


Рис. 24.241. Микроструктуры различных зон облученного смешанного карбидного топлива, расположенных на разных расстояниях от центра топливного столба (r/r_0 – относительное расстояние от центра таблетки, где r_0 – радиус таблетки; r – текущий радиус)

Зона I ($r/r_0 = 0{,}26$). Для нее характерно присутствие крупной газовой пористости и высокое выделение газа. В ней образуются крупные асимметричные (глобулярные) поры, размеры которых сравнимы с размерами зерен топлива (≤ 20 мкм). В зернах присут-

ствуют мелкие газовые пузырьки (диаметр менее 1 мкм), которые образуются вследствие гетерогенного распределения ГПД.

Зона II ($r/r_0 = 0{,}56$). Зерна имеют вытянутую форму и располагаются вдоль радиуса таблетки в соответствии с градиентом температуры. Таким же образом располагаются и крупные поры по границам зерен. Структура зоны напоминает столбчатую структуру, которая формируется в смешанном оксидном топливе и для нее характерен значительный выход газа. Внутри зерен находятся мелкие газовые пузырьки. Температура T_{II} в зоне выше критической и при распухании резко возрастает.

Зона III ($r/r_0 = 0{,}71$). Перестройка структуры в этой зоне происходит в результате коаксиального роста зерен. Это связано с увеличением пористости, которое имеет место на перечисленных ниже стадиях, в результате радиального увеличения температуры:

- увеличение плотности пор, имеющих диаметры менее 1 и более 5 мкм;
- образование пор у границ зерен в результате повышения подвижности ГПД;
- коалесценция пор у границ зерен в направлении, перпендикулярном термическому градиенту, которая ведет к уширению границ и прекращению распухания.

Зона III характеризуется более слабым распуханием и пониженным газовыделением.

Зона IV (у края таблетки). Она имеет стабильный размер зерен и относительно стабильную исходную пористость. Уплотнение, если оно имеет место, связано с уменьшением числа пор диаметром менее 2 мкм. Верхний температурный предел для зоны T_{IV} является функцией выгорания и химического состава топлива. В случае топлива (U,Pu)C температура T_{IV} равна ~700 °C в облученном до выгорания 6 ат. % топливе и 1300 °C для топлива, облученного до выгорания 1 ат.%.

24.4.7. Выделение ГПД из карбидного топлива

Газовыделение из топлива является негативным процессом, приводящим к росту давления под оболочкой и нарушающим тепловой режим работы твэла. Кроме того, при сильном газовыделе-

нии в случае разгерметизации твэла буде происходить радиоактивное заражение первого контура реактора газообразными продуктами деления.

Радиальное распределение ГПД

Интерес представляет рассмотрение радиального распределения ксенона в облученном карбидном топливе (U,Pu)C_{1+x} при наличии гелия в зазоре топливо-оболочка. Общий вид профиля радиального распределения ксенона в карбидном сердечнике твэла (выдержка топлива после извлечения из реактора 3 года) показан на рис. 24.242.

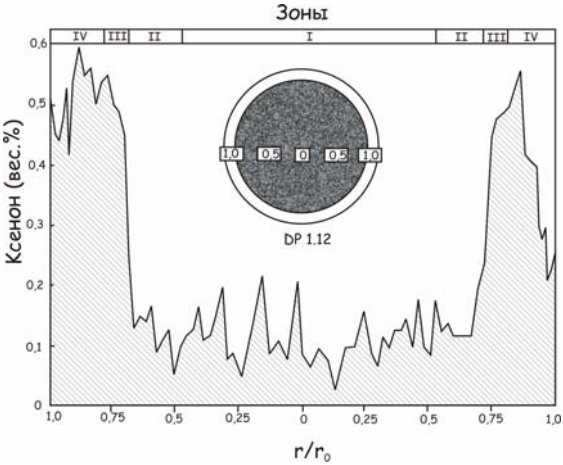


Рис. 24.242. Радиальное распределение ксенона в топливе состава $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ с гелиевым зазором. Локальное линейное тепловыделение 1050 Вт/см, локальное выгорание ~5,8 ат. %

Такое распределение хорошо коррелирует с четырьмя структурными зонами в облученном карбидном топливе, описанными выше. Плотная периферийная зона (зона IV) состоит из областей с высокой и низкой концентрацией ксенона. На левой стороне в этой зоне концентрация ксенона достигает номинального выхода (0,62 мас.%), который имеет место при делении на быстрых нейтронах. На правой стороне профиля концентрация ксенона быстро снижается от 0,57 до 0,26 % у края топлива. В центральной пористой области топлива (зоны I и II) концентрация ксенона вследствие его ухода из

топлива составляла ~20 % от того количества, которое образуется при делении. Переход от концентрации ксенона, близкой к его выходу при делении, к низкой концентрации происходит в зоне III.

Уменьшение концентрации Xe у поверхности топлива может быть связано со снижением его локальной плотности в результате образования двух фаз, содержащих актиноиды. Одна из них была обнаружена в пределах ~100 мкм от поверхности топлива и являлась, вероятно, оксидом, в то время как другая была, по-видимому, полуторным карбидом. Снижение плотности топлива вследствие этих факторов влечет уменьшение выхода ксенона при делении.

Формы профиля цезия и ксенона, измеренные вдоль одного и того же диаметра, оказались почти идентичными. Это было связано с тем, что цезий, образующийся главным образом в результате распадов ^{133}Xe и ^{135}Xe, захватывался мелкими газовыми пузырьками и порами.

Факторы, влияющие на выделение ГПД

Влияние температуры. В интервале 500–1450 °C влияние температуры на выделение газа подчиняется экспоненциальному закону (рис. 24.243), т.е. контролируется диффузионным процессом.

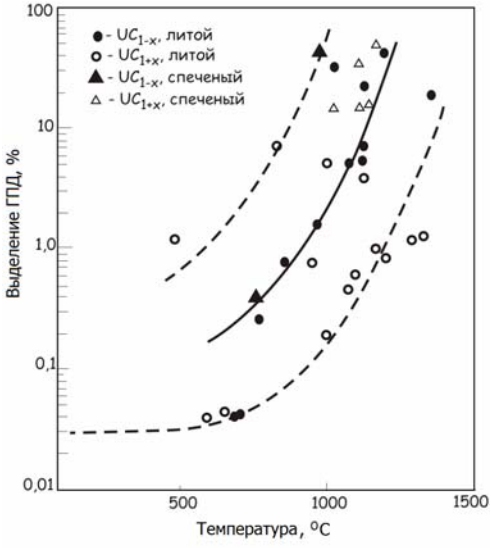


Рис. 24.243. Влияние температуры на выделение ГПД из UC

Согласно рис. 24.243, ГПД из застехиометрических литых карбидов выделяются существенно в меньшей степени, чем из достехиометрических литых или спеченных.

Измерения газовыделения из слегка застехиометрического спеченного UC показали, что при 1030 °С выделяется 2 % ГПД, а при 1050 °С – 6,3 %.

Влияние стехиометрии. Установлено, что состав карбида влияет на выделение ГПД из топлива при его облучении. Минимальное выделение ГПД при 1100 °С имеют карбиды, состав которых близок к стехиометрическому (рис. 24.244).

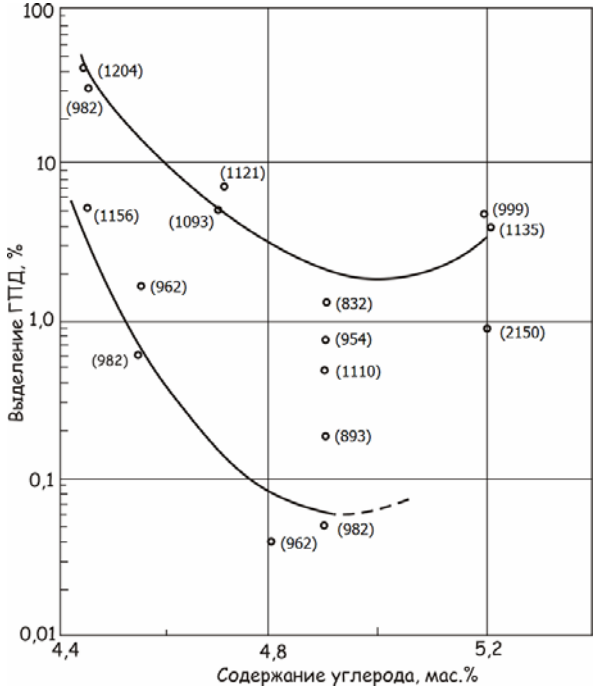


Рис. 24.244. Выделение ГПД из карбидов урана высокой плотности (99 % ТП) различного состава при 1100 ºС. В скобках приведена температура образцов

Проведенные исследования показали, что когда температура достехиометрического карбида $UC_{0,9}$ при его облучении в реакторе увеличивается от 640 до 1100 °С, отношение $v_{выдел}/v_{обр}$ ($v_{выдел}$ – ско-

рость выделения, а $v_{обр}$ – скорость образования ГПД) возрастает от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$, а затем остается постоянным выше этой температуры. Однако при температуре, превышающей температуру плавления урана, наблюдается сильное выделение ГПД, и отношение $v_{выдел}/v_{обр}$ увеличивается на порядок. Менее резкое повышение выделения ГПД происходит при β→γ превращении урана, в то время как при α→β превращении такой рост выделения ГПД отсутствует. Образцы состава $UC_{1,01}$ при 1000 °С имеют величину $v_{выдел}/v_{обр}$ в десять раз больше, чем $UC_{1,4}$, но эта величина была почти одинаковой для карбидов этих составов при 1600 °С. Однако при этой же температуре величины $v_{выдел}/v_{обр}$ застехиометрических образцов были на порядок ниже, чем для $UC_{0,9}$.

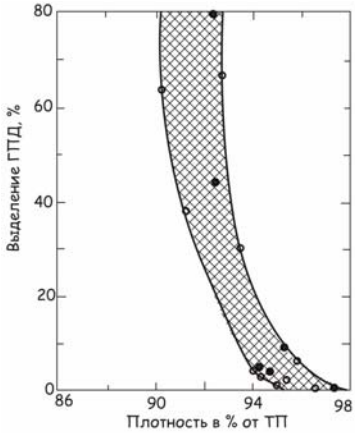


Рис. 24.245. Выделение ГПД из спеченного UC в зависимости от начальной плотности:
● – центральная капсула;
○ – верхняя и нижняя капсулы

Влияние пористости и микроструктуры. Исходная пористость карбидов оказывает значительное влияние на выделение ГПД. Так, при облучении застехиометрического UC с начальной плотностью 94 % ТП в интервале температур 1000–1200 °С выделялось менее 20 % ГПД, в то время как в случае UC с меньшей плотностью при тех же условиях выделялось до 80 % ГПД (рис. 24.245).

Было также показано, что, кроме начальной пористости, выделение ГПД также контролируется морфологией пористости. В частности, рост газовых пузырьков и их коалесценция у границ зерен тесно связаны с выделением ГПД. Присутствие в микроструктуре застехиометрического UC выделений UC_2 и U_2C_3 может влиять на скорость выделения ГПД.

Широкий анализ экспериментальных результатов, полученных при облучении слегка застехиометрического UC, показал, что выделение ГПД лучше кореллирует с конечной, чем с начальной пористостью (рис. 24.246).

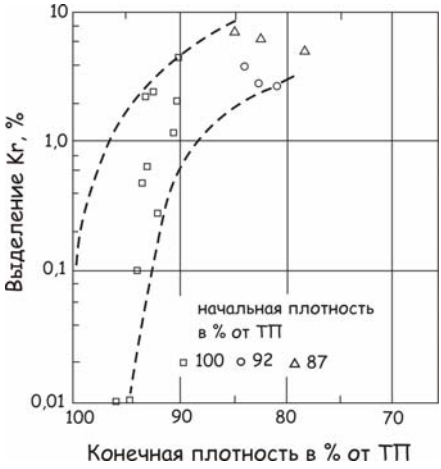


Рис. 24.246. Выделение ГПД в зависимости от конечной плотности UC

Декарбидизация топлива вследствие переноса углерода на оболочку также может увеличивать выделение ГПД.

Влияние выгорания и линейного тепловыделения. Не установлено четкой связи между скоростью газовыделения и выгоранием. Вместе с тем линейное тепловыделение может оказывать некоторое влияние на выделение ГПД.

Выделение ГПД из смешанных карбидов урана и плутония. Выделение ГПД из UC и (U,Pu)C подобно, но не идентично, поэтому только качественные оценки могут быть сделаны на основе результатов, полученных для UC.

Выделение ГПД из за- и достехиометрических смешанных карбидов $(U,Pu)C_{1\pm x}$ при равных условиях изменяется соответственно от < 1 % до > 40 %. При температуре центра топливного столба между 900 и 1100 °C влияние стехиометрии перекрывается влиянием температуры. В достехиометрических карбидах вследствие их высокой пластичности образовывались большие поры, в то время как в застехиометрических карбидах – только маленькие пузырьки.

После выгорания 2500 МВт·сут/т таблетки с плотностью 81,4 % ТП выделяли 4,1 %, а виброуплотненные с плотностью 85,9 % выделяли 8,6 % от общего количества газа. Физически смешанные порошки PuC и UC выделяли больше – 13 %. При дальнейшем вы-

горании до 58000 МВт·сут/т эта величина возрастала до 17 % для виброуплотненного топлива, а для таблеток (U,Pu)C она оставалась низкой и составляла около 2,5 %.

Добавки никеля (~0,1 мас.%), вводимые в таблетки (U,Pu)C для улучшения их спекания, слегка увеличивали выделение ГПД при температуре около 1000 °C и выгорании 40000 МВт·сут/т.

Виброуплотненный карбид $(U,Pu)C_{1+x}$ выделяет меньше ГПД, чем виброуплотненная смесь UC и PuC, несмотря на более высокую линейную мощность первого (850 Вт/см) по сравнению с линейной мощностью последней (690 Вт/см). Это обусловлено значительно более высоким выгоранием частиц PuC ($110 \cdot 10^2$ дел./см^3).

Более плотные таблетки выделяют, как и следует ожидать, менее ГПД. Однако на газовыделение в этих таблетках очень сильно влияет глубина выгорания (рис. 24.247).

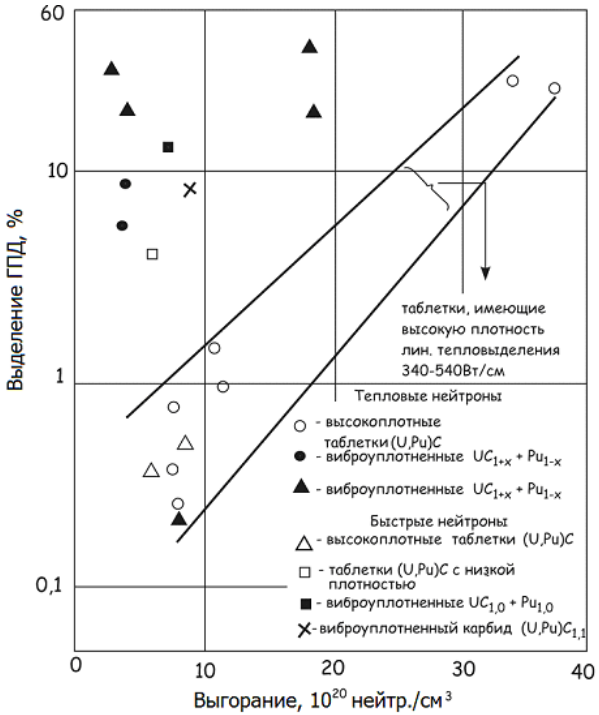


Рис. 24.247. Влияние выгорания на выделение ГПД из карбидов, содержащих плутоний, во время облучения тепловыми и быстрыми нейтронами

Серии облучений твэлов с карбидными сердечниками и гелиевым зазором показали, что застехиометрические высокоплотные карбиды разрушаются при выгорании 77000 МВт·сут/т, в то время как однофазные смешанные карбиды с плотностью менее 85 % достигают более глубоких выгораний, но выделяют при этом большую долю ГПД (от 15 до 42 %).

В экспериментах по облучению твэлов с гелиевым подслоем при температуре поверхности топливного сердечника 550 °С и линейной мощности ~350 Вт/см не установлено однозначное влияние состава ((U,Pu)C или (U,Pu)C + 20 % $(U,Pu)_2C_3$) на газовыделение, однако влияние выгорания и плотности было очевидным. Топливо с плотностью <89 % ТП или имеющее свободный объем (поры + зазор) >19 % выделяет большую часть газа даже при промежуточной температуре.

В твэлах с Na-подслоем выделение ГПД является более высоким, чем с гелиевым зазором, что, по-видимому, связано с растрескиванием топлива, что увеличивает поверхность газовыделения.

Было также обнаружено, что соотношение концентраций Kr/Xe в выделившемся газе отличается от аналогичного соотношения при их выходе в результате деления U или Pu при выгорании топлива. Эта аномалия связана, по-видимому, с различной растворимостью в матрице топлива предшественников этих двух ГПД.

Влияние выгорания и плотности топлива на газовыделение из смешенного карбидного топлива показано на рис. 24.248.

Выделение ГПД из плотного топлива является незначительным и оставляет 0,61 % на 10000 МВт·сут/т. В то же время топливо с более низкой плотностью выделяет существенно более значительную долю ГПД.

Полученные дуговой плавкой карбиды (U,Pu)C при температурах 780 и 1010 °С после выгорания соответственно 1,65 и $0{,}65 \cdot 10^4$ МВт·сут/т имеют низкое газовыделение. В некоторых случаях объемы ГПД были меньше тех, которые могли образовывать ядра отдачи, что, по-видимому, обусловлено имплантацией последних в оболочку.

Облучение тепловыми нейтронами до выгорания $9{,}0 \cdot 10^4$ МВт·сут/т подтверждает низкое газовыделение (≤2,5 %) из плотного топлива состава (U,Pu)C или (U,Pu)C+$(U,Pu)_2C_3$ при тем-

пературе ниже 900 °С. При облучении быстрыми нейтронами спеченного карбида $(U_{0,85}Pu_{0,15})C_{1+x}$ с содержанием углерода 5,32 мас.% и плотностью 60 % ТП было обнаружено неожиданно низкое газовыделение (<2,5 %), несмотря на высокие температуру облучения (1270 °С) и выгорание от 4,3 до $4,4 \cdot 10^4$ МВт·сут/т.

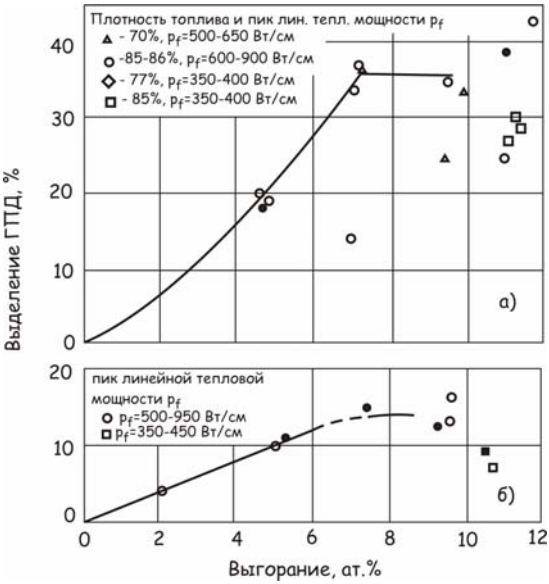


Рис. 24.248. Выделение ГПД при высоких значениях выгорания из смешанных карбидных топливных сердечников с гелиевым подслоем:

а – плотность топлива от 77 до 86 % ТП, свободный объем 19 %; *б* – плотность топлива от 91 до 95 % ТП, свободный объем 18 %. Черные значки обозначают разрушенные твэлы

В экспериментах с длинными сердечниками было установлено, что после выгорания 44000 МВт·сут/т и температуре топлива 890 °С смешанные карбиды с плотностью 83,6 % ТП выделяли около 0,11 % ГПД. Не было обнаружено влияния технологии (плавленые в дуге или спеченные смешанные карбиды) на выход ГПД. Из микроструктурного анализа и путем расчетов было установлено, что часть топлива, находящегося при температуре ниже 1000 °С, выделяет менее 2 % газа, а часть топлива, имеющая температуру выше 1050 °С, выделяет от 26 до 56 % ГПД.

Были определены критические значения глубин выгорания при различных температурах, выше которых ГПД быстро выделяются из топлива:

8,8 ат.% ($7{,}23\cdot10^4$ МВт·сут/т) при 900 °С,
7,1 ат.% ($5{,}84\cdot10^4$ МВт·сут/т) при 1000 °С,
4,4 ат.% ($3{,}62\cdot10^4$ МВт·сут/т) при 1200 °С.

Для виброуплотненных сердечников твэлов, полученных из сферических частиц слегка застехиометрического состава с плотностью более 90 % ТП, газовыделение сильно зависит от выгорания.

Было обнаружено, что натриевый подслой в твэлах с карбидным сердечником способен удерживать от 10 до 20 % выделившихся ГПД.

При температуре $T \leq 1100$ °С скорость выделения ГПД из карбидного топлива увеличивается линейно с корнем квадратным из температуры:

$$R = A + B\cdot T^{1/2}, \qquad (24.106)$$

где A и B – постоянные. При более высоких температурах выделение ГПД имеет более сильную температурную зависимость.

В экспериментах по определению газовыделения из карбидного топлива было обнаружено выделение от 27 до 37 % ГПД после выгорания соответственно от 3,04 до $5{,}75\cdot10^4$ МВт·сут/т. В других исследованиях после выгорания от 7,3 до $8{,}7\cdot10^4$ МВт·сут/т выделялось от 14 до 28 % соответственно ГПД. Остальной газ находился в порах и только от 0,1 до 0,2 % – в решетке топлива.

Среди легирующих элементов, вводимых для стабилизации карбидов (Fe, Cr, Ti и Mo) или для улучшения их спекаемости (Ni или Cr), некоторое положительное влияние на снижение выхода ГПД было отмечено только для Cr.

Выделение ГПД из смешанных карбидов состоит из трех частей:

1) часть, которая обусловлена атомами отдачи, и не зависит от условий облучения, но зависит от геометрии топлива;

2) часть, выделяющаяся из внешних областей топлива, и пропорциональная корню квадратному из времени, экспоненциальной функции эффективной энергии активации, количеству топлива, находящегося в пределах этих областей и обратно пропорциональная температуре;

3) часть, которая выделяется из внутренней области топлива и зависит от различных факторов, включающих температуру центра, плотность, размер зерна и напряжения в топливе.

Приведенные выше данные показывают, что максимальный выход газа происходит в центре топливной таблетки, где температура максимальна, что коррелирует с сильной температурной зависимостью газовыделения. Скорость газовыделения сильно повышается при температурах >1000 ºС. Сильное влияние на газовыделение оказывает плотность топлива, при этом выход газов из топлива высокой плотности является минимальным. Так же газовыделение зависит от способа изготовления карбидного топлива. Выход ГПД из спеченных топливных таблеток и из виброуплотненного топлива больше, чем из литых. Застехиометрические карбиды лучше удерживают ГПД, однако состав должен быть близок к стехиометрическому. Некоторое снижение газовыделения может быть достигнуто при легировании карбидного топлива хромом. Увеличение глубины выгорания повышает выделение ГПД. Наличие в твэле натриевого подслоя так же приводит к увеличению выхода газов из топлива.

24.4.8. Поведение твердых продуктов деления и плутония

Поведение твердых продуктов деления. В топливе путем измерения β- и γ-активности было установлено существование интерметаллических фаз, образованных ПД. Они имели температуру плавления от 1100 до 1300 °С и поэтому затвердевали и оставались локализованными в этой изотермической зоне.

Распределение по радиусу таблеток UC таких ПД, как Zr, Nd, Mo и Pu, после выгорания $3{,}3 \cdot 10^4$ МВт·сут/т показано на рис. 24.249. Концентрация этих элементов у поверхности может в десять и более раз быть выше, чем в центре стержня.

По характеру взаимодействия с карбидной матрицей топлива различают следующие группы ПД:

1) полностью растворимые в UC: Zr, Nb, Y;

2) имеющие ограниченную растворимость в UC: Mo, РЗМ;

3) образующие тройные карбиды $(U,M)C_2$ (M = Mo, Re) и $(U_2M')C_2$ (M' = Ru, Rh, Pd, Mo, Te);

4) образующие собственные карбиды: M = Ba, Sr; M' = La, Ce, Nb, Pr, где MeC_2 и $Me'C_2$ не являются взаимно растворимыми;

5) образующие интерметаллические фазы UMe_3 с ураном: Me = Pd, Ru, Rh;

6) неметаллические, такие, как I, Sb и Se, которые могут образовывать соединения CsI или USbSe;

7) металлические, такие, как Cs и Rb, которые соединяются либо с U, либо с C.

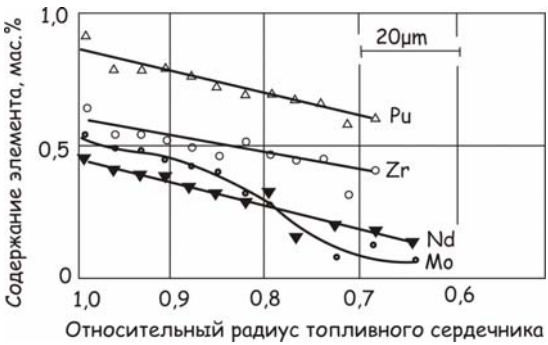


Рис. 24.249. Радиальное распределение Zr, Nd, Mo и Pu в топливном сердечнике из UC после выгорания 4 ат.%

В экспериментах с модельным карбидным топливом, имитирующим разные глубины выгорания, была отмечена зависимость фазового состояния ПД от стехиометрии карбидов урана.

В достехиометрическом карбиде UC_{1-x} были обнаружены следующие пять фаз: (U,Zr,Mo,La,Ce,Pr,Nd)C, содержащая около 0,5 мас.% Mo и около 1,3 мас.% редкоземельных элементов; $UMoC_2$; $U_2(Ru,Rh)C_2$, имеющая около 14 мас.% Ru и 0,5 мас.% Rh; $(U,Za,Ce,Pr,Nd,Sm)_{x_1}\cdot(Ru,Rh)_{y_1}$, содержащая около 0,3 мас.% растворенного углерода; $(U,Za,Ce,Pr,Nd,Sm)_{x_2}\cdot(Ru,Rh,Pd)_{y_2}$ (имеющая около 0,3 мас.% растворенного C), где $x_1>x_2$ и $y_1>y_2$.

В застехиометрическом карбиде UC_{1+x} были идентифицированы следующие шесть фаз: (U,Zr,Mo,Za,Ce,Pr,Nd)C, содержащая 0,5 мас.% Mo и около 1,4 мас.% РЗМ; U_2C_3; $UMoC_2$; $U_2(Ru,Rh)C_2$; $(U,Zr)Pd_3$ $(Za,Ce,Pr,Nd)C_{1,5\div2,00}$.

В модельном карбиде (U,Pu)C, имитирующем выгорание $14{,}0 \cdot 10^4$ МВт·сут/т, который гомогенизировали при 1800 °С, были обнаружены три фазы методом РФА[1]:

1) фаза (U,Pu)C с параметром решетки меньше на 0,002 нм, чем исходный материал;

2) фаза типа $UMoC_2$ (орторомбическая фаза);

3) фаза типа U_2RuC_2 (объемно-центрированная тетрагональная фаза).

В облученных до выгорания от 3,3 до $6{,}2 \cdot 10^4$ МВт·сут/т смешанных застехиометрических карбидах было обнаружено два типа выделений:

1) сложный карбид, имеющий металлический блеск, состав $(U,Pu)_2(Tc, Ru, Rh)C_2$ и с высоким отношением U:Pu, равным 80:20, тогда как исходное соотношение в матрице составляло 85:15;

2) карбиды продуктов деления черного цвета и почти неотличимые от пор. Их состав (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) карбид, (Cs, Sr, Ba, Za, Ce, Tc) карбид и у оболочки (Sz, Ba, Y, Ce, Zr, U, Pu) карбид.

В стехиометрическом карбиде было обнаружено также два вида выделений:

1) интерметаллические фазы, имеющие состав A_3B_4 и AB, где A = U, Pu, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm (2 % P) и B = Tc, Ru, Rh.

2) выделения смешанного карбида U и редкоземельных элементов с 18% U, который похож на полуторный карбид U_2C_3 и содержит небольшое количество натрия (теплоносителя).

Фазы, присутствующие как в облученном, так и в модельном карбидах, почти идентичны. Наблюдаемые в модельных моно- и смешанном карбидах фазы приведены в табл. 24.34.

В результате исследования смешанных карбидов и смешанных оксикарбидов, облученных до выгорания от 3,0 до $8{,}2 \cdot 10^4$ МВт·сут/т были сделаны следующие заключения:

- в области топлива, где имеется температурный интервал от 1100 до 1200 °С фаза AB выделяется из смешанного карбида, где A = U, Pu, лантаноиды, а B = Ru, Rh, Pd. Из смешанных оксикарбидов выделяется фаза $(U,Pu)_x(Ru,Rh,Tc)C_y$, где x имеет значения между 1,5 и 3,0, а y – между 0,5 и 0,7;

[1] Физическое материаловедение. Т. 3. – М.: МИФИ, 2008. П. 8.9.

- серая фаза у трещин оксикарбидов содержит Pu и лантаноиды (Lan) и имеет состав смешанного оксида $(Pu,Lan)O_{2-x}$.

Таблица 24.34

Идентифицированные фазы в модельных карбидах UC и $(U,Pu)C_{1+x}$ с имитированным выгоранием

Стехиометрический UC	Застехиометрический $(U,Pu)C_{1+x}$
(U,Y,Zr,Mo,La,…,Sm)C	(U,Pu,Y,Zr,Mo,La,…,Sm)C
$UMoC_x$	$(U,Pu)MoC_x$
$(U,La,…,Sm)_3(Tc,Ru,Rh)_4$	$(U,Pu)_2(Tc,Ru,Rh)C_2$
(U,La,…,Sm)(Tc,Ru,Rh)	(La,…,Sm) карбид
$(U,La,…,Nd)C_{1,5}$	(Cs,Sr,Ba,Ce) карбид
(Sr,Ba,Ce) карбид	(U,Pu,Sr,Y,Zr,Ba,Ce) карбид
	$(Sr,Ba)Pd_x$

Распределение плутония. Количественное определение отношения Pu/U в микроскопических областях топливного сердечника показало, что существует локальное увеличение концентрации плутония. Оно имеет место в застехиометрических смешанных карбидах $(U,Pu)C+(U,Pu)_2C_3$ в местах, где существует более высокая концентрация углерода, и в стехиометрических карбидах (U,Pu)C в местах с пониженной концентрацией углерода и аккумуляцией ПД, таких, как Ru, Pd, Rh, Tc и Nd. Первый эффект может быть объяснен различным распределением Pu в фазах (U,Pu)C и $(U,Pu)_2C_3$, когда эти фазы находились в равновесии. Второй эффект связан со стабилизацией плутония в интерметаллических фазах продуктами деления.

При большой линейной мощности твэла возникает значительный радиальный температурный градиент в топливе, который может вызывать миграцию плутония. Исследование паровой фазы над системой U-Pu-C показало, что:

1) плутоний является доминирующей компонентой в паре над образцом U-Pu-C;

2) парциальное давление Pu увеличивается с увеличением отношения Pu:(U+Pu);

3) плутоний по разному распределяется в фазах (U,Pu)C и $(U,Pu)_2C_3$;

4) присутствие фазы $(U,Pu)_2C_3$ в смешанном карбиде незначительно влияет на испарение системы U-Pu-C от 2000 до 2500 К.

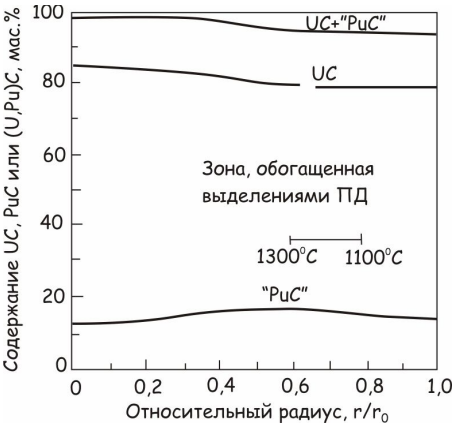


Рис. 24.250. Радиальные профили UC и PuC в смешанном карбидном топливном сердечнике после выгорания 4 ат.%

Измерение радиального профиля в облученном сердечнике из смешанного карбида показало, что имеет место расслоение компонентов топлива, характер которого показан на рис. 24.250.

Массоперенос в карбидном топливе является незначительным и не может создать такие эффекты, какие имеют место в оксидном топливе. Плутоний конденсируется на половине пути к краю таблетки и превращается в карбид до того, как достигнет поверхности топлива. Уменьшение концентрации плутония по направлению к поверхности топлива объясняется, по-видимому, ускоренным выгоранием у поверхности вследствие *эффекта самоэкранирования.*

Возможный механизм переноса Pu в смешанных карбидах, содержащих относительно большие примеси кислорода, может заключаться в следующем. Над карбидами существует достаточно высокое давление CO, которое осуществляет перенос кислорода от центра к периферии, вследствие чего происходит образование оксидных фаз, а в наиболее горячих областях топлива одновременно с ними образуется металлическая фаза U+Pu.

В горячей области облученного смешанного карбида (U,Pu)C была обнаружена светлая фаза, которая имеет высокую концентрацию Pu (32 %) и содержит некоторое количество углерода. По-видимому, она представляет расплавившийся во время облучения сплав (U,Pu), который был загрязнен углеродом вследствие контакта с карбидной матрицей в интервале 1300–1600 °C.

На периферии смешанного карбидного топлива, содержащего примеси кислорода, было обнаружено присутствие оксидных

включений после выгорания $4{,}35 \cdot 10^4$ МВт·сут/т. Они имели значительно более высокое отношение Pu:U, чем карбидная матрица.

Таким образом, в карбидном топливе будут наблюдаться участки с повышенной концентрацией плутония. Такое повышение концентрации будет происходить в местах обедненных углеродом и в местах концентрации благородных металлов. Перераспределение плутония обусловлено наличием градиента температур и, в первую очередь, зависит от давления паров компонентов топлива (в частности, плутония), в связи с чем перераспределение сильно зависит от содержания примесей кислорода в топливных карбидах.

24.4.9. Влияние ПД на взаимодействие топлива с оболочкой твэла

Накопление в ПД вызывает изменение физико-химических свойств ядерного топлива, что может приводить к ухудшению совместимости топлива с оболочкой твэла. Кроме того, легколетучие и выходящие из топлива ПД могут вызывать самостоятельную коррозию оболочки.

Микроанализ продуктов реакции между карбидами и оболочкой из стали 304 или инколоем 800 после выгорания $3{,}5 \cdot 10^4$ МВт·сут/т показал наличие зон взаимодействия для (U,Pu)C. В зонах взаимодействия обнаружены главным образом Pu и Ni с малыми концентрациями U, Fe и Ru, Rh, Mo и Tc. Вокруг этих зон сталь имела повышенную концентрацию Cr, но меньшую концентрацию Fe и Ni.

Реакционная зона взаимодействия оболочки с (U,Pu)C + 10 % $(U,Pu)_2C_3$ оказалась менее подверженной воздействию ПД. Она содержала лишь малые количества U и Pu и была подвержена главным образом науглероживанию.

После выгорания $3{,}04 \cdot 10^4$ МВт·сут/т при линейном тепловыделении 1300 Вт/см была обнаружена реакционная зона толщиной около 10 мкм между стехиометрическим карбидом (U,Pu)C и сталью AISI 316. В этой ограниченной зоне было установлено присутствие главным образом Ni и Pu наряду с малыми количествами U, Fe и Cr. В зонах взаимодействия наблюдались разные ПД. Например, в одной зоне присутствовали Te, Be, Zr, Rh, Mo и Tc, в двух

других – Nd и Ce, а в четвертой – Pd, Pr, Sr и Pu. Ни в одном случае не было обнаружено проникновение продуктов деления в оболочку за исключением одного случая, когда осколочные лантаноиды были найдены на глубине 25 мкм от края оболочки.

Таким образом, можно отметить, что ПД не оказывают существенного влияния на взаимодействие карбидного топлива с оболочками твэлов.

В заключении можно отметить, что карбидное ядерное топливо является достаточно перспективным для реакторов на быстрых нейтронах. Основными преимуществами карбидного топлива по сравнению с оксидным являются более высокая плотность, меньшее содержание замедляющего материала и более высокая теплопроводность и меньший выход ПД. Эти преимущества карбидного топлива позволяют достичь высокой линейной мощности твэлов (800–1000 Вт/см), что практически в 2 раза выше значения, которое может быть достигнуто при использовании оксидного топлива.

Использование карбидного топлива позволит сократить размеры активной зоны и топливной загрузки с одновременным увеличением коэффициента воспроизводства.

Основными проблемами при использовании карбидного ядерного топлива являются недостаточно отработанные технологии получения карбидов и переработки отработавшего ядерного топлива, сложность в хранении и сборке твэлов (карбиды не совместимы с воздухом и требуют инертной атмосферы) и особенно науглероживание оболочек твэлов в процессе работы в реакторе.

Определенный оптимизм внушают разработки индийских ученых, которым в 2005 году, т.е. через двадцать лет после пуска реактора FBTR в Центре атомных исследований имени Индиры Ганди (IGCAR) в Калпаккаме, на смешанном уран-плутониевом карбидном топливе удалось достичь глубины выгорания 150000 МВт·сут/т. При этом не было обнаружено ни одного дефектного твэла, однако запас пластичности оболочек составил всего 3 %. Также, индийские ученые впервые в мире провели переработку отработавшего карбидного топлива по технологии, созданной специалистами IGCAR на основе технологии PUREX.

Контрольные вопросы

1. Назовите достоинства и недостатки карбидного ядерного топлива по сравнению с оксидным.
2. Какие соединения образуют уран и плутоний с углеродом?
3. Дайте характеристику диаграмм состояния U-C, Pu-C и U-Pu-C.
4. Как изменяются механические свойства монокарбида урана при изменении температуры?
5. При каких температурах карбиды урана начинают испытывать пластичность?
6. От каких факторов зависит ползучесть карбидного ядерного топлива?
7. По каким механизмам проходит деформация карбидного ядерного топлива?
8. Как изменяется коэффициент линейного термического расширения монокарбидов урана при присутствии в них вторых фаз?
9. Какие параметры влияют на теплопроводность карбидов урана и плутония?
10. Что влияет на коэффициенты диффузии урана, плутония и углерода в топливных карбидах?
11. Какие основные компоненты присутствуют в паре над карбидным ядерным топливом?
12. Что ограничивает совместимость карбидного ядерного топлива с конструкционными материалами?
13. При каких температурах наблюдается атермическая ползучесть карбидного топлива под облучением?
14. Как влияет облучение на скорость диффузии U и Pu в карбидном топливе?
15. Какие факторы влияют на совместимость карбидного топлива с хромоникелевыми сталями?
16. От чего зависит скорость распухания карбидных топливных сердечников?
17. Каковы механизмы распухания карбидного ядерного топлива?
18. Опишите процесс перестройки структуры в карбидных топливных сердечниках в процессе эксплуатации.
19. Какие факторы влияют на выделение газообразных продуктов деления?
20. На какие группы подразделяют продукты деления, накопившиеся в карбидном топливе?
21. Как изменяется концентрация плутония в карбидном топливе при его выгорании?
22. Какие продукты деления в карбидном топливе оказывают коррозионное воздействие на оболочку твэла?

24.5. Нитридное ядерное топливо

До последнего времени нитридное топливо серьезно не рассматривалось как потенциальное ядерное топливо для реакторов на быстрых нейтронах, и его свойства менее изучены, чем свойства карбидного и, тем более, оксидного топлива. Возможно, это явилось следствием того, что нитридное топливо более сложно в изготовлении, а потому и дороже. К тому же, изотоп ^{14}N, содержание которого в природном азоте составляет 99,62 %, обладает большим сечением захвата тепловых нейтронов, вследствие чего заметная часть нейтронов, по-существу, теряется бесполезно. Наконец, при облучении нитридного топлива в нем образуется радиоактивный изотоп углерода ^{14}C и тритий, что может усложнить технологию переработки облученных твэлов и радиационную обстановку. Однако вклад их активностей в общую величину невелик и лишь требует отделения и удержания ^{14}C в процессе регенерации. Доля образующегося на азоте трития не превышает 10 % от его выхода в мононитриде, обусловленного в основном тройным делением урана и плутония. В последующем наработку ^{14}C можно существенно снизить, обогащая азот изотопом ^{15}N.

Вместе с тем, нитридное топливо имеет и ряд преимуществ перед другими видами топлива, наиболее важными из которых являются высокая плотность и столь же высокая теплопроводность, как у карбида урана. Нитридное топливо совместимо с натрием. Кроме того, по сравнению с карбидным топливом оно обладает лучшей растворимостью в азотной кислоте, более стойко на воздухе и в воде, что важно для переработки, хранения облученного топлива и обращения с ним.

По мере изучения нитридного топлива с большей достоверностью выявляются его полезные свойства. Вследствие этого оно, наряду с карбидным топливом, рассматривается как перспективное для реакторов на быстрых нейтронах.

К настоящему времени в России и за рубежом увеличилось количество технологических исследований и реакторных испытаний мононитридного топлива. Успешно проведены или проводятся реакторные испытания мононитридного топлива в EBRII, Феникс, БР-10, БОР-60 и др. при различных теплонапряженности и выгора-

ниях. Следует отметить успешную эксплуатацию реактора БР-10 в течение 18 лет с мононитридной урановой активной зоной.

Однако объем технологических исследований и изучения свойств мононитридного топлива не достаточен.

24.5.1. Получение нитридного ядерного топлива

В нашей стране и за рубежом разрабатываются процессы получения смешанного мононитридного топлива из исходных сплавов урана с плутонием и их оксидов. За рубежом предпочтение отдается получению такого топлива из исходных оксидов. Сердечники, изготовленные с использованием в качестве исходных материалов оксидов и металлов, характеризуются высокой степенью гомогенности.

Исследования процессов получения смешанных нитридов из исходных оксидов и металлов (сплавов) показали возможность изготовления высокочистого мононитридного топлива периодическим и непрерывным способами в лабораторном масштабе. Полученные результаты служат базой разработки технологии и необходимого оборудования для дистанционного изготовления топлива из исходных оксидов и металлов (сплавов), полученных после регенерации.

На данный момент можно выделить две наиболее перспективные технологические схемы получения мононитридов:

• карботермическим методом в атмосфере азота из исходных оксидов (с использованием оксида энергетического плутония);

• гидрирования и нитрирования исходных металлов и сплавов U, Pu (продуктов электрохимической регенерации).

Карботермический метод. Технологическая схема получения нитридов урана и плутония, основанная на данном методе, представлена на рис. 24.251.

В качестве исходных материалов используются оксиды урана и плутония, углерод в виде сажи, чешуйчатого графита, химические чистые аргон, азот и аргонно-водородная смесь.

Кислородный коэффициент диоксида урана находится в пределах 2,01–2,05. Шихта – оксиды и углерод, смешиваются в шаровой мельнице в течение 4–5 ч. Установлено, что более перспективно смешение в автоматическом вихревом смесителе.

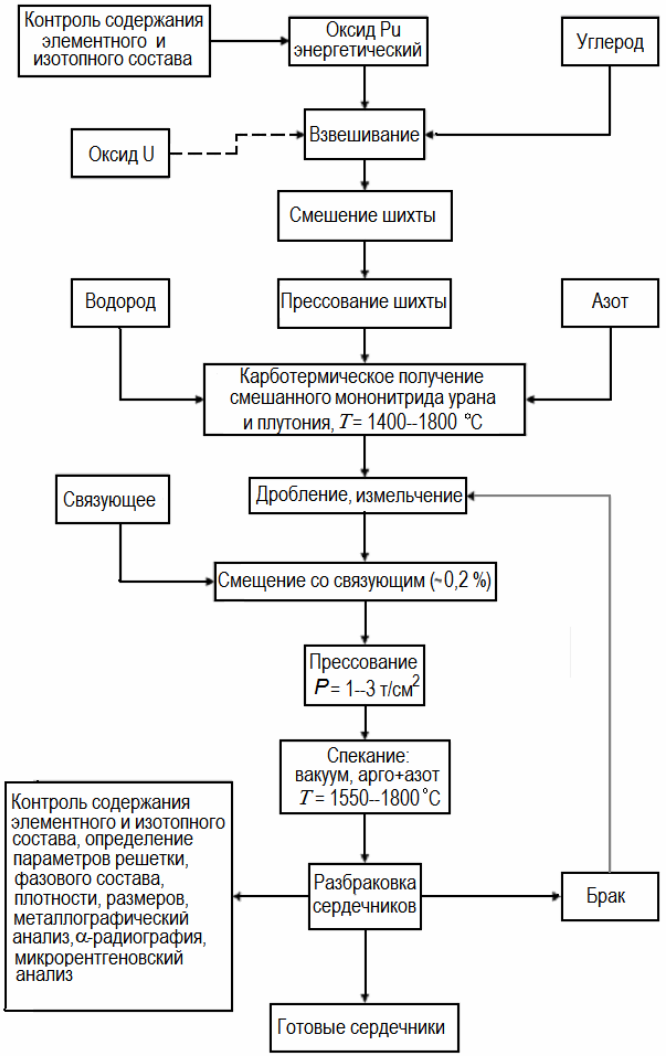


Рис. 24.251. Схема карботермического метода получения нитридов урана и плутония

Полученная шихта прессуется при давлении 1,5–2,0 т/см^2 в брикеты (штабики) диаметром от 6 до 15 мм и высотой 4,0–6,0 мм. Плотность спрессованной шихты с применением различных видов углерода находится в пределах 40–42 % от теоретической. Брике-

тированная шихта загружается в вакуумно-компрессионную печь с графитовым нагревателем и постепенно нагревается. Возможны два варианта термообработки:

• нагрев в вакууме до 1400 °С с последующим подъемом температуры в атмосфере азота и выдержкой при 1600–1800 °С в течение 5–7 ч и охлаждении в атмосфере Ar;

• нагрев до 1800 °С в токе химически чистого азота, выдержка при этой температуре в течение 5–12 часов и охлаждение в аргоне. Для снижения содержания углерода в последней трети выдержки при 1600–1800 °С вводится водород, либо в смеси с аргоном (Ar + 8 % H_2), либо в смеси с азотом (N_2 + 6 % H_2).

Проведенные исследования не выявили заметного преимущества какого-либо карбидизирующего агента. Содержание кислорода и углерода находилось в пределах 0,2–0,3 % каждого.

Изучение влияния продолжительности карбонитрирования проводилось при температуре 1750 °С. Установлено, что с увеличением продолжительности термообработки с 1 до 7 ч при этой температуре происходит снижение содержания кислорода и углерода соответственно с 0,5 и 0,63 % до ~0,2 и 0,3 %.

Введение водорода на последней стадии в азот способствует некоторому снижению содержания в первую очередь углерода до 0,15 мас. %.

Первый вариант получения смешанного мононитрида с применением предварительного нагрева шихты в вакууме при 1400 °С позволяет достичь лучших результатов при меньшей общей продолжительности термообработки, чем по второму варианту. Однако второй вариант позволяет упростить конструкцию печи, создать непрерывный процесс и производить смешанный мононитрид в большем масштабе.

Получение из исходных металлов. Технологическая схема производства мононитридов из сплавов урана и плутония представлена на рис. 24.252.

Синтез смешанного нитрида из исходных металлов основан на реакциях:

$$2\ \text{Me (сплав)} + 3\ H_2 = 2\ MeH_3,$$

$$MeH_3 + 1/2(1+x)\ N_2 = MeN_{(1+x)} + 1{,}5\ H_2.$$

В топливном цикле после электрохимической регенерации и

рафинировочной плавки на синтез будет поступать сплав урана с плутонием. Нужный состав сплава получают вакуумным переплавом исходных металлов при температуре 1200 ºС в течение 30 минут.

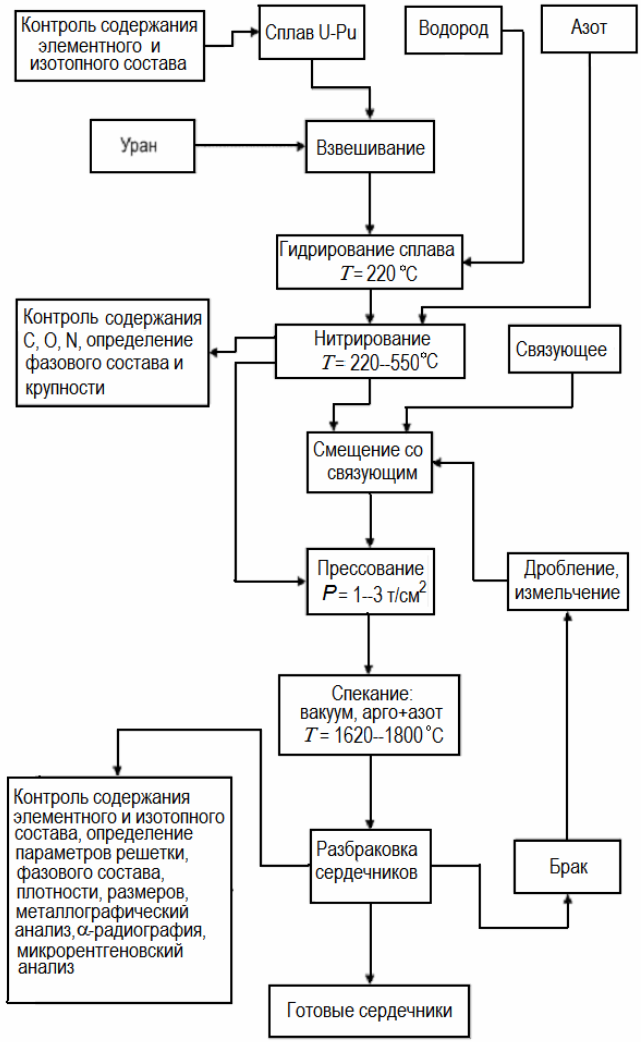


Рис. 24.252. Схема метода получения мононитридов из сплавов урана и плутония

Синтез смешанного нитридного топлива проводится в горизонтальном аппарате из коррозионно-стойкой стали, обогреваемом надвигаемой электропечью. Исходные слитки урана и плутония помещаются в стальной противень, который загружается в аппарат. Полученный сплав гидрируется очищенным водородом при температуре 180–220 °С и затем нитрируется химически чистым азотом при 220–550 °С. Повышение содержание плутония в исходном сплаве и уменьшение продолжительности нитрирования снижают количество образующегося полуторного нитрида урана.

Полученный смешанный нитрид представляет собой порошок с размером частиц до 30–40 мкм и пригодный для дальнейшего изготовления из него топливных сердечников.

Необходимо отметить, что операции гидрирования и нитрирования проводятся последовательно в одном аппарате без перегрузки промежуточных продуктов. Процесс проверен на оборудовании периодического действия. Получение нитрида урана таким методом апробировано на установке непрерывного действия производительностью 1,5–2,0 кг/ч.

Изготовление топливных сердечников. Мононитрид, полученный карботермическим способом из оксидов, требует дополнительного дробления, измельчения до крупности менее 40 мкм. Порошок смешанного нитрида, синтезированный из исходных металлов (сплавов), пригоден для непосредственного изготовления сердечников.

Для производства сердечников могут использоваться гранулированные и первичные порошки UPuN. Установлено, что для одногнездного прессования предварительное гранулирование порошка не обязательно.

Исходные порошки нитрида прессуются при давлении 1–8 т/см^2, в результате полученные заготовки сердечников имеют плотность равную 45–55 % ТП.

Спекание сердечников проводится в вакууме и атмосфере азота (Ar+N_2) при температуре 1550–1800 °С в зависимости от исходной крупности порошка нитрида и требуемой плотности.

Сердечники из UPuN, изготовленные с использованием в качестве исходных материалов оксидов и металлов, отличаются высокой степенью гомогенности по содержанию плутония.

24.5.2. Физико-химические свойства нитридов

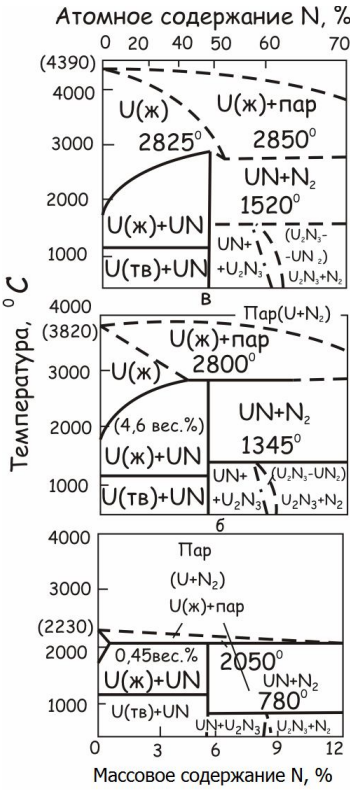


Рис. 24.253. Варианты диаграмм состояния системы U-N. Давление азота: *а* – 10^{-4} атм; *б* – 1 атм; *в* – 5 атм

Диаграмма состояния системы уран-азот. Варианты диаграмм состояния системы U-N в зависимости от давления азота, изображены на рис. 24.253. Идентифицированы три нитрида урана: UN, U_2N_3 и UN_2. Все они при высокой температуре диссоциируют.

Вид диаграммы состояния системы U-N зависит от давления азота при синтезе мононитрида. Так, при давлении азота 0,1 мм рт. ст. UN плавится инконгруэнтно при 2050 °С выделением азота и жидкого урана. При давлении азота 1 атм температура плавления повышается до 2800 °С, а при 5 атм. UN плавится конгруэнтно при 2850 °С. Температура диссоциации UN_3 и UN_2 при давлении азота 0,1; 1 и 5 атм составляет соответственно 780, 1345 и 1520 °С. Мононитрид урана при низкой температуре практически не имеет области гомогенности. При 1500–1800 °С в небольшом интервале содержания азота такая область обнаружена. Мононитрид существует в виде стехиометрического соединения с содержанием азота 5,56 %. Он устойчив до температуры плавления. Плотность его составляет 14,32 г/см^3. В мононитриде, особенно полученном разложением высшего нитрида, кислород присутствует чаще всего в виде UO_2. Металлографически никакого взаимодействия между UN и UO_2 не обнаружено.

Массовое содержание азота в полуторном нитриде U_2N_3 при низкой температуре всегда больше, чем это соответствует его фор-

муле (8,11 %). С повышением температуры, когда начинается диссоциация, состав U_2N_3 приближается к стехиометрическому. Однофазный динитрид урана стехиометрического состава не получен, в нем всегда содержится мононитрид.

Практический интерес как ядерное топливо представляет лишь мононитрид урана. При температуре около 1700 °С начинается заметная диссоциация UN, подавить которую можно лишь созданием соответствующего давления азота над системой. Хотя эта температура выше ожидаемой температуры топлива, учитывать это свойство необходимо. Конгруэнтное плавление UN происходит лишь при давлении азота не менее 2,5 атм; температура плавления UN составляет около 2850 °С.

Система плутоний-азот. В нитриде плутония, как и нитриде урана, отсутствует область гомогенности, т.е. металлический плутоний в нитриде практически не растворяется (рис. 24.254).

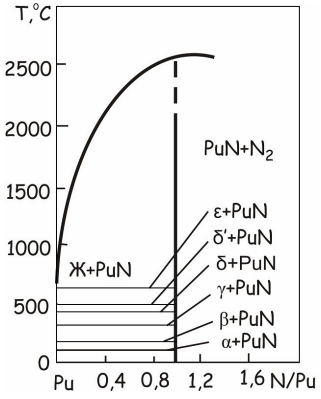


Рис. 24.254. Участок диаграммы состояния плутоний–азот

Это означает, что образуется он с разложением, которое можно подавить при давлении азота не менее 0,5 МПа. При температуре выше 2000 ºС PuN быстро испаряется с выделением жидкого Pu и газообразного N. При более низкой температуре 1250–1550 °С PuN испаряется без разложения. Следовательно, в процессе эксплуатации твэлов может изменяться концентрация плутония по высоте и сечению твэла. Количественных данных о скорости испарения нитрида плутония нет.

Система уран–плутоний–азот. Для реакторов на быстрых нейтронах наибольший интерес представляет смешанное уран-плутониевое нитридное топливо.

Между UN и PuN существует полная взаимная растворимость. Свойства смешанных уран–плутониевых нитридов изучены мало. Период решетки твердого раствора (U,Pu)N изменяется монотонно в зависимости от состава нитрида (рис. 24.255).

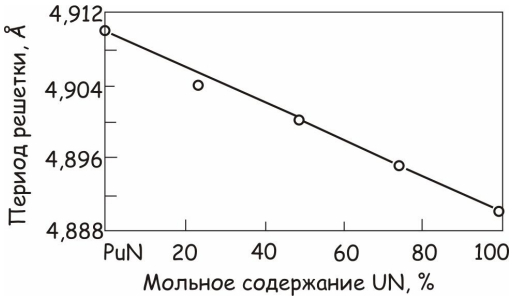


Рис. 24.255. Зависимость периода решетки твердого раствора (U,Pu)N от содержания плутония

Методы получения смешанных нитридов и сердечников твэлов из них аналогичны тем, которые применяются для UN и PuN. Потери массы нитрида состава $(U_{0,35}Pu_{0,15})N$ в вакууме при температуре 1550 °С в несколько раз меньше, чем потери PuN.

24.5.3. Механические свойства нитридов

Твердость. При комнатной температуре микротвердость спеченного UN составляет 6,0±0,3 ГПа. С ростом температуры она достаточно быстро снижается до ~0,5 ГПа при 1400 ºС.

Твердость спечённого однофазного нитрида $(U_{0,7}Pu_{0,3})N$ довольно быстро уменьшается при нагреве, особенно в интервале до 200 ºС (рис. 24.256), что следует отнести к положительным свойствам нитрида, поскольку это может уменьшить механическое воздействие топлива на оболочку твэла.

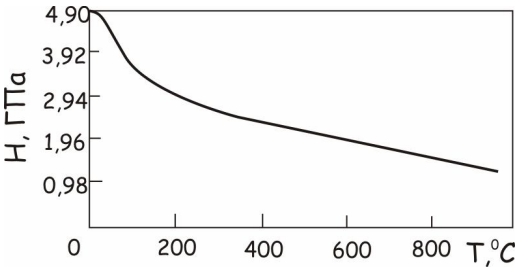


Рис. 24.256. Зависимость твердости спеченного однофазного нитрида $(U_{0,7}Pu_{0,3})N$ от температуры

Монокристалл UN выше 1000 ºС имеет твердость на 30 % более низкую, чем горячепрессованный материал.

Термическая ползучесть мононитрида. Термическая ползучесть зависит от многих факторов: содержания в мононитриде кислорода и углерода, размера зерна и температуры.

Зависимость скорости термической ползучести мононитрида урана от температуры и напряжения при σ = 20–35 МПа может быть описана уравнением:

$$\dot{\varepsilon} = 2{,}05 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma^{4,5} \cdot (-39395/RT). \qquad (24.107)$$

Скорость установившейся ползучести для $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$ плотностью 13,0–13,25 г/см^3, в котором массовая доля как кислорода, так и углерода не превышает 0,15 %, равна:

$$\dot{\varepsilon} = 308\ \sigma^{1,35}\ \exp(-40\ 000/RT), \qquad (24.108)$$

где σ напряжение от 10 до 60 МПа.

Влияние пористости на скорость термической ползучести топлива выражается зависимостью:

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0\ (1+0{,}125\ p^2), \qquad (24.109)$$

где $\dot{\varepsilon}_0$ – скорость ползучести беспористого нитрида, p – пористость топлива в %. Согласно этому уравнению, изменение пористости топлива от 5 до 20 % увеличивает скорость ползучести примерно в 12 раз. Учитывая зависимость (24.109) и то, что уравнение (24.108) получено для топлива пористостью 9 %, уравнение термической ползучести для $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$ принимает вид:

$$\dot{\varepsilon} = 27{,}7 \cdot \sigma^{1,35} \cdot \exp(-40000/RT) \cdot (1+0{,}125 \cdot p^2). \qquad (24.110)$$

24.5.4. Теплофизические свойства мононитрида

Коэффициент термического расширения мононитрида урана почти линейно возрастает от $7{,}4 \cdot 10^{-6}$ 1/К при 100 ºС до $9{,}4 \cdot 10^{-6}$ 1/К при 1200 ºС. Введение в мононитрид урана мононитрида плутония приводит в увеличению КЛТР (рис. 24.257). Коэффициент термического расширения смешанного нитрида состава $(U_{0,85}Pu_{0,15})N$ в интервале температур 25–1000 °С равен $9{,}8 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$.

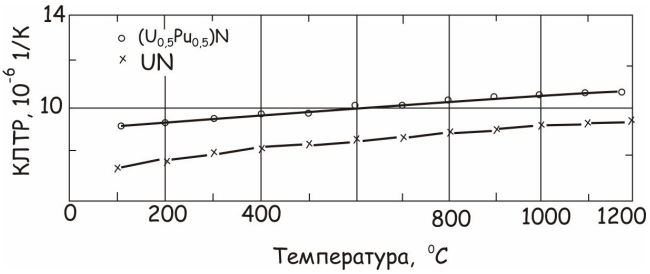


Рис. 24.257. Коэффициент линейного термического расширения UN и $(U_{0,5}Pu_{0,5})N$

Коэффициент теплопроводности. В зависимости от температуры коэффициент теплопроводности UN теоретической плотности описывается уравнением:

$$\lambda_{UN} = 10{,}55 + 2{,}00\cdot10^{-2}\cdot T - 5{,}96\cdot10^{-6}\cdot T^2 \text{ [Вт/м·К]}, \quad (24.111)$$

где T в °С.

Коэффициент теплопроводности PuN теоретической плотности описывается выражением:

$$\lambda_{PuN} = 7{,}74 + 1{,}337\cdot10^{-2}\cdot T - 9{,}49\cdot10^{-6}\ T^2. \quad (24.112)$$

PuN оказывает отрицательное влияние на теплопроводность смешанного нитридного топлива. На рис. 24.258 для сравнения показана теплопроводность UN, PuN и твердого раствора $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$. Таким образом, добавки PuN снижают высокую теплопроводность UN. Для $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$ получено выражение:

$$\lambda = 11{,}35 + 6{,}74\cdot10^{-3}\cdot T - 1{,}02\cdot10^{-6}\cdot T^2. \quad (24.113)$$

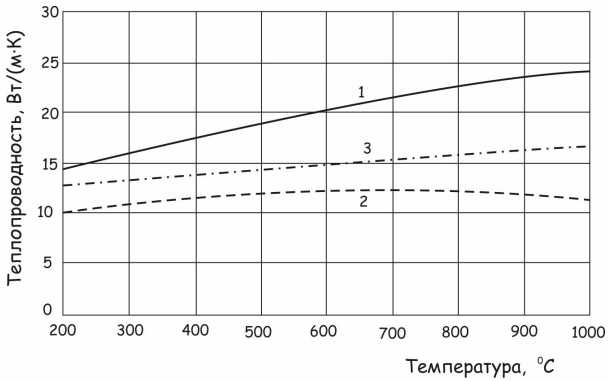


Рис. 24.258. Температурные зависимости теплопроводности UN (*1*), PuN (*2*) и $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$ (*3*)

Влияние PuN на температуропроводность нитрида урана хорошо видна на рис. 24.259, где нитрид плутония существенно снижает температуропроводность UN.

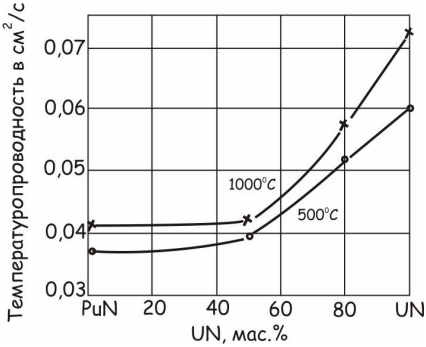


Рис. 24.259. Влияние состава на температуропроводность U-Pu нитрида. Значения температуропроводности приведены для беспористого материала

На основании обобщения результатов экспериментального изучения теплопроводности предложена следующая зависимость теплопроводности от температуры, содержания плутония и исходной пористости топливного нитрида:

$$\lambda = (1{,}37 - 1{,}6 \cdot C + 1{,}142 \cdot C^2) \cdot T^{0{,}41} \cdot (1 - p_0)/(1 + p_0), \qquad (24.114)$$

где λ – теплопроводность топлива, Вт/м·К, p_0 – пористость сердечника, отн. ед.; C – массовая доля нитрида плутония в смешанном топливе, отн. ед. Эта зависимость может быть использована до температуры 1620 °С и пористости топлива до 0,2.

Изменение теплопроводности в процессе выгорания может быть оценено на основе изменений пористости за счет распухания. Однако, для корректного учета изменения теплопроводности с выгоранием топлива требуется исследование облученного или модельного топлива.

24.5.5. Диффузия компонентов в мононитриде

Диффузия урана и плутония. Данные по диффузионной подвижности металлических атомов в нитридах ограничены из-за экспериментальных трудностей. Было найдено, что диффузия урана в поликристалле UN при давлении азота от 0,1333 до 26664 Па и в температурной области от 1600 до 1850 ºС выражается линейным

соотношением между D_U (в UN) и p_{N_2}. При данном парциальном давлении подвижность урана не зависела от температуры.

Диффузия плутония, которая определялась на образцах (UPu)N, имеющих разные составы, разное содержание кислорода и различную плотность, измерялась в температурной области от 1500 до 1800 °С. В соответствии с полученными данными энергия активации и энтальпия для диффузии плутония уменьшаются, когда отношение N/(U-Pu) увеличивается, так как для высоких температур отношение N/(U+Pu) изменяется с изменением p_{N_2}. Было определено следующее соотношение для коэффициента диффузии плутония D_{Pu} (в см^2/с) в (U,Pu)N в смешанных кристаллах при 1720 °С:

$$\log D_{Pu} = -14{,}2 + 0{,}146 \log p_{N_2}. \qquad (24.115)$$

Диффузия азота в нитриде урана. Коэффициенты диффузии азота в нитриде урана, полученные различными методами, показаны в табл. 24.35.

Таблица 24.35

Диффузия азота в нитриде урана

Температура, °С	p_{N_2}, Торр	n в $D^N_{UN} \sim (p_{N_2})^n$	D_0, см^2/с	ΔH, кДж/моль
1200-1900	100	-	$2{,}6\cdot10^{-4}$*	230*
1700-2000	От 7 до 603	0,36 (1946 °С)	$5\cdot10^{-5}$*	235*
1800-2400	От 15 до 1500	Не систематические	12	503±105
1320-1810	От 0,8 до 76	0,5 (1800 °С)	-	260*

* При постоянном парциальном давлении азота 0,133 бар = $1{,}33\cdot10^{-2}$ МПа

24.5.6. Совместимость мононитридого топлива с материалами оболочек

Мононитритриды урана и плутония, подобно карбидам, имеют узкую область гомогенности. Приготовление мононитридов стехиометрического состава даже в промышленном масштабе намного

проще, чем карбидов, так как высшие нитриды разлагаются уже при 1300 ºС. Исследования достехиометрических нитридов показало, что компоненты нитрида реагирует с материалом оболочек, образуя интерметаллидные соединения, такие, как $(U,Pu)Ni_5$ или $(U,Pu)Fe_2$.

Застехиометрические нитриды имеют в своём составе U_2N_3 как вторую фазу, которая вызывает нитрирование металлической оболочки.

В температурной области от 600 до 1100 ºС была найдена хорошая совместимость между UN, PuN и оболочечными сплавами на основе никеля. В аустенизированном состоянии сталь 304 (<0,08 % C, 18 – 20 % Cr, 8 – 11 % Ni ,<2 % Mn) ведет себя лучше, чем сталь 316 (<0,08 % C, 16 – 18 % Cr, 10 – 14 % Ni, <2 % Mn, 2 – 3 % Mo, < 1,0 % Si).Обе стали не проявляют какого-либо взаимодействия с нитридным топливом при 1000 ºС вплоть до выдержки в течение 1000 ч, а сталь 304 не проявляет взаимодействия после выдержки в течение 5000 ч. При температуре выше 1000 ºС скорость реакции возрастает быстро и при 1200 ºС появляется жидкая фаза. Это связано с тем фактом, что ΔG^0 для реакции

$$3UN + 5Ni = U_2N_3 + UNi_5$$

становится отрицательной в этой температурной области. Хотя натриевая прослойка дает некоторый эффект по нитрированию сталей, трудно различить He и Na прослойки.

В лабораторных и реакторных условиях при 550–900 ºС исследовали совместимость мононитридого топлива со сталями 1.4919, ЭИ 847, ЭИ 68, ЭП 823, ЭП 450. Для имитации аварийных ситуаций исследовали кратковременную совместимость топлива UPuN с ЭП 823 и ЭП 450 в течение 5 ч при 1200 и 1300 ºС. Было установлено отсутствие взаимодействия смешанного и уранового мононитридного топлива с перечисленными марками стали в лабораторных и реакторных условиях при выдержке в течение 10 000 ч и более.

Кислород может оказывать влияние на взаимодействие нитридного топлива с оболочкой твэла. При окислении нитрида во время хранения возникает более высокий азотный потенциал, в результате чего образуются более высокие нитриды. С другой стороны, ки-

слородные загрязнения топлива стабилизируют азотный потенциал более высоких нитридов путем образования твердых растворов UO_2-U_2N_3.

Путем проведения радиационных экспериментов в исследовательском реакторе БР-10 было показано влияние примесей кислорода и углерода на совместимость мононитридного уранового топлива с оболочкой из стали ЭИ 847. В одинаковых условиях облучения (выгорание 7 ат. %) при массовых долях кислорода и углерода 0,3–0,45 % науглероживание внутренней поверхности оболочки в 3 раза превышало возникающее при массовых долях кислорода и углерода менее 0,15 %. Причиной науглероживания, по-видимому, служат последовательно протекающие реакции в сердечнике при температуре от 900–1000 °С в центре до 600–650 °С на поверхности оболочки:

$$MeO_2 + MeC \rightarrow Me_xO_yC_z + CO;$$
$$2CO \rightarrow C + CO_2.$$

Выделяющийся углерод на внутренней поверхности оболочки приводит к ее науглероживанию и охрупчиванию. Таким образом, для обеспечения совместимости конструкционных материалов с топливными мононитридами необходимо обеспечить в них массовую долю кислорода и углерода не более 0,15 % при их одновременном присутствии.

Чистый ванадий лучше совместим с UN, чем V-Ti сплав. Ti, содержащийся в сплаве, поглощает кислород присутствующий в UN, что ведет к образованию свободного урана в нитриде, вследствие чего миграция урана в оболочечных материалах проходит с высокой скоростью. Однако после выдержки 1000 часов при 900 ºС не было обнаружено какого-либо взаимодействия между UN и сплавом V–15 %Ti–7,5 % Cr. Ниобий реагирует с UN, образуя Nb_2N и уран–ниобиевые сплавы. После 5000 ч выдержки при 1190 ºС образовывалась реакционная зона толщиной 350 мкм. С другой стороны, топливо UN, частицы которого были покрыты вольфрамом методом химического осаждения паров, выдерживали полную совместимость при тех же условиях в течение 10^4 ч. Сплав W–26 % Re также не проявил взаимодействия, однако становился хрупким после долгого контактирования с нитридом (более 5000 ч).

Металлические тантал и молибден были несовместимы с UN при 1200 ºС. Уран-содержащая фаза была обнаружена на границах зерен Mo, содержащего 44 % урана.

24.5.7. Влияние облучения на свойства мононитрида

Радиационная ползучесть. С учетом действия облучения радиационная ползучесть нитридного топлива может быть представлена в виде:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \dot{F} \cdot \sigma, \qquad (24.116)$$

где A – постоянная, $\dot{F}$ – скорость делений в топливе, $см^{-3} \cdot с^{-1}$. На основании анализа и обработки данных для мононитрида урана постоянная $A = (0{,}4 - 0{,}6) \cdot 10^{-21}$, $[(дел/см^3) \cdot МПа]^{-1}$.

На рис. 24.260 представлены экспериментальные данные о внутриреакторной скорости ползучести мононитридного топлива плотностью 96 % ТП для скорости деления $2{,}5 \cdot 10^{14}$ $см^{-3} \cdot с^{-1}$ и при напряжении 20 МПа.

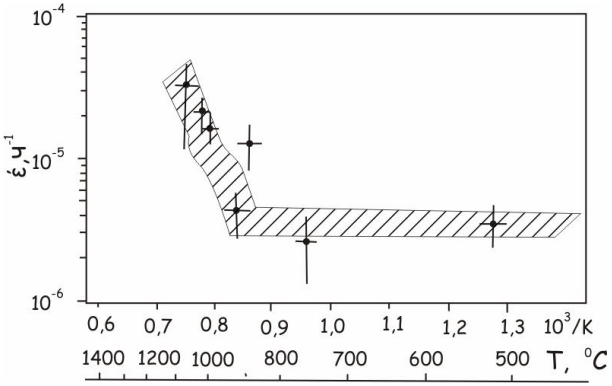


Рис. 24.260. Радиационная ползучесть мононитридного уранового топлива плотностью 96 % от теоретической при напряжении 29 МПа, нормированная на $2{,}5 \cdot 10^{14}$ $см^{-3} \cdot с^{-1}$ (по данным различных авторов)

Сравнительная оценка внутриреакторной ползучести UN и UO_2 ($f = 1 \cdot 10^{13}$ $см^{-3} \cdot с^{-1}$ и $\sigma = 20$ МПа) представлена на рис. 24.261, на котором видно что, радиационная составляющая ползучести оксидного топлива в 10 раз выше, чем нитридного. Это объясняется большей

скоростью подавления термических пиков в нитридном топливе, обладающем более высокой теплопроводностью. Увеличение интенсивности делений с $1 \cdot 10^{13}$ до $2{,}5 \cdot 10^{14}$ см$^{-3} \cdot$с$^{-1}$ повышает скорость ползучести нитридного топлива более чем в 10 раз (с $5 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ ч$^{-1}$), что так же подтверждается результатами разных исследователей.

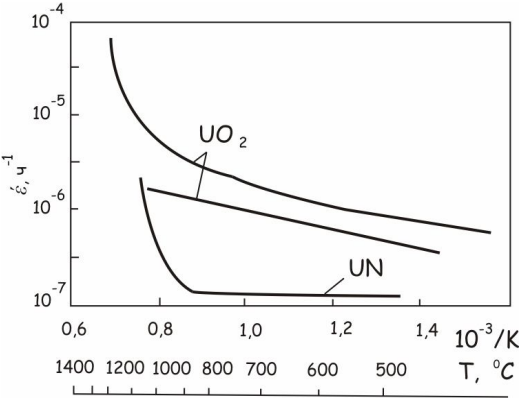


Рис. 24.261. Ползучесть мононитридного уранового и оксидного топлива при напряжении 20 МПа, нормированная на $1 \cdot 10^{13}$ см$^{-3} \cdot$с$^{-1}$

Радиационное распухание нитридного топлива. Распухание топлива зависит от температуры, выгорания, содержания углерода и кислорода, плотности, открытой и закрытой пористости.

Температура топлива зависит от вида внутритвэльной среды, заполняющей зазор «топливо–оболочка». В твэлах с гелиевой прослойкой температура в центре сердечника значительно выше, чем в твэлах с жидкометаллической прослойкой (Pb, Pb-Bi, Na и др.), что предопределяет и различное распухание.

Особенностью нитридного (и карбонитридного) топлива в отличие от оксидного является более высокая степень удержания ГПД и химически активных ПД, таких, как цезий, йод, селен, теллур и др., что уменьшает химическое взаимодействие агрессивных продуктов деления с оболочками твэлов. Есть основание предполагать, что это связано с более низкой температурой нитридного топлива и легким протеканием реакций образования химических соединений с други-

ми элементами продуктов деления, нежели в оксидном. Например, на рис. 24.262 приведены зависимости распухания облученного нитридного уранового топлива, содержащего от 0,3 до 0,5 % кислорода и углерода каждого, от выгорания при различной температуре в центре топлива.

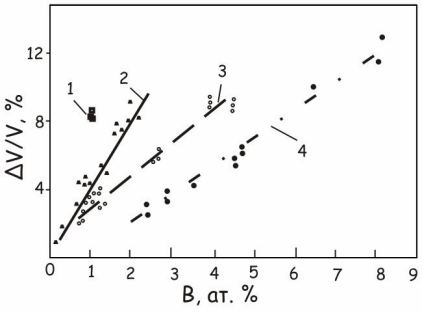


Рис. 24.262. Зависимость распухания нитридного топлива от выгорания при температуре 1680 °С и плотности исходного топлива 87 % от теоретической (*1*), 1400 °С и 93 % (*2*), 1190 °С и 95 % (*3*), 550 – 900 °С и 84 – 94 % (*4*)

Из данного рисунка видно, что распухание линейно зависит от выгорания, а повышение температуры топлива и снижение начальной пористости приводит к росту распухания.

Примеры зависимости распухания нитридного топлива от выгорания, температуры и содержания кислорода, представлены на рис. 24.263.

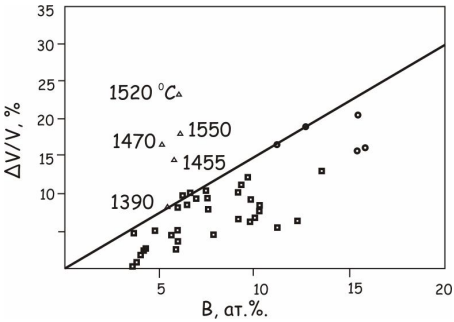


Рис. 24.263. Зависимость распухания нитридного топлива от выгорания, температуры и массовой доли кислорода: ■ – < 0,05 и ● – > 0,3 % по массе при <1260°С; ▵ — 1520, 1470, 1550, 1455, 1390 °С

Таким образом, средняя скорость свободного (т.е. неограниченного оболочкой) распухания увеличивается с повышением температуры топлива, а так же с ростом содержания примесей кислорода. Во многих работах, посвященных облучению нитридного топлива, отмечается заметное влияние на распухание содер-

жания кислорода и углерода, если массовая доля каждого элемента превышает 0,1–0,15 %.

Увеличение скорости распухания связывают с возрастанием скорости ползучести нитридного топлива при увеличении температуры. Например, при $T_{\text{центра}}$ ~1600 °С она примерно в 1000 раз выше, чем при $T_{\text{центра}}$ ~1000 °С, и давление газообразных продуктов деления в порах топлива вызывает большие изменения объема пластичной топливной матрицы. Таким образом, скорость распухания нитридного топлива до наступления контакта топлива с оболочкой существенно зависит от температуры. При контакте скорость «газового» распухания топлива снижается.

Экспериментальные данные по радиационному распуханию нитридного топлива, полученные при температуре оболочки твэлов ~ 1300 °С применительно к ЯЭУ космического назначения, показывают следующие зависимости распухания $\Delta V/V$ на 1 ат. % выгорания и средней скорости распухания S от температуры, выгорания и плотности топлива:

$$\frac{\Delta V}{V} = 1{,}16 \cdot 10^{-8} \cdot T^{2{,}36} \cdot B^{0{,}82} \cdot \rho^{0{,}5}, \qquad (24.117)$$

$$S = 1{,}16 \cdot 10^{-8} \cdot T^{2{,}36} \cdot \rho^{0{,}5} \cdot B^{-0{,}18}. \qquad (24.118)$$

где B – выгорание топлива, ат. %; T – максимальная температура топливного сердечника, К; $\Delta V/V$ – объемное изменение топлива, %; ρ – плотность, % теоретической;

Области применения этих зависимостей 700 °С < T< 1650 °С, 80 < ρ < 95 % ТП, 1 ат. % < B < 10 ат. %.

Зависимости (24.117) и (24.118) могут быть использованы для определения распухания топлива до момента наступления контакта топливо с оболочкой. При контакте распухание топлива будет зависеть от внешнего давления, которое определяется прочностью оболочки.

При испытании смешанного топлива $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$, содержащего по 0,1 % кислорода и углерода, в реакторе БОР-60 при линейной мощности твэла ~1000 Вт/см, максимальной температуре в центре топлива до 2000 °С и достижении выгорания 4 ат. % распухание составляло 1,5–1,7 % на 1 % выгорания. Наличие в твэлах натриевой или свинцовой прослойки дает возможность снизить температуру в

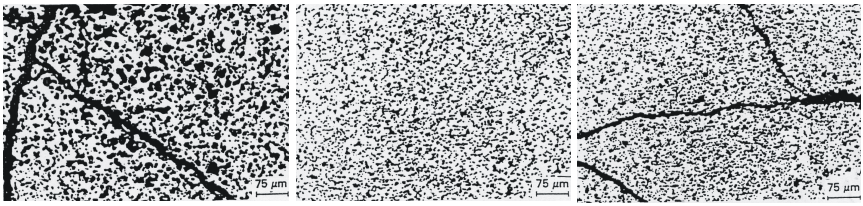
центре топлива до 1000 °С и ниже, что позволяет за проектный ресурс работы твэла обеспечить наличие технологического зазора «топливо-оболочка». При этой температуре в центре нитридного топлива $\Delta V/V$ топлива не превышает 1–1,2 % на 1 ат. % выгорания. Это создает принципиальную возможность достижения выгорания до 15 ат. %, так как оболочка твэла в этом случае будет нагружена только результирующим давлением теплоносителя и газообразных продуктов деления под оболочкой.

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод о том, что при температуре в центре топлива до 1200 °С средняя скорость распухания нитридного топлива не превышает 1,5 % на ат. % выгорания.

Определенного снижения распухания (менее 1 % на 1 ат. % выгорания) можно достигнуть созданием особой пористой структуры топливных сердечников (~85 % ТП), в которых крупные поры будут окружены высокоплотной матрицей.

Перестройка структуры. В процессе облучения в нитридном топливе, так же как в оксидном и карбидном, происходит перестройка микроструктуры. Нитридное топливо, так же как и карбидное обладает высокой теплопроводностью вследствие чего, изменения микроструктуры являются значительными.

Керамографический анализ облученного нитридного топлива показывает образование в топливных таблетках трех зон. Эти зоны характеризуются следующими структурными особенностями (рис. 24.264):



Зона I при относительном радиусе $r/r_0 = 0{,}10$ | Зона II при относительном радиусе $r/r_0 = 0{,}54$ | Зона III у поверхности таблетки

Рис. 24.264. Микроструктуры различных зон облученного смешанного нитридного топлива, расположенных на разных расстояниях от центра топливного столба (r/r_0 – относительное расстояние от центра таблетки, где r_0 – радиус таблетки; r – текущий радиус)

Зона I ($r/r_0 = 0{,}10$). Для нее характерно присутствие крупной газовой пористости. В ней образуются крупные поры. Зерна имеют вытянутую форму и располагаются вдоль радиуса таблетки в соответствии с градиентом температуры. Структура зоны напоминает столбчатую структуру, которая формируется в смешанном оксидном топливе. Так же наблюдается растрескивание.

Зона II ($r/r_0 = 0{,}54$). В этой зоне наблюдаются крупные равноосные зерна и равномерная газовая пористость.

Зона III (у края таблетки). Аналогична зоне II, но в ней наблюдается большое количество трещин.

Радиальное распределение ГПД. Интерес представляет рассмотрение радиального распределения ксенона в облученном мононитриде урана. Общий вид профиля радиального распределения ксенона в нитридном сердечнике твэла показан на рис. 24.265.

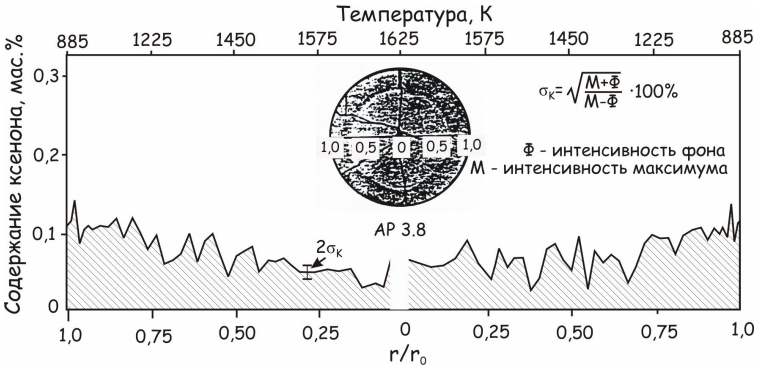


Рис. 24.265. Радиальное распределение ксенона в нитридном топливе

Распределение коррелирует с рассмотренными выше структурными зонами.

Выход газообразных продуктов деления. Газовыделение, прежде всего, зависит от средней температуры в центре нитридного топлива, выгорания, содержания кислорода и углерода, плотности и открытой пористости. Испытания в реакторе БР-10 с мононитридным урановым топливом показали, что газовыделение из топлива с массовой долей кислорода 0,4–0,5 %, углерода 0,35–0,45 % при линейной мощности 450 Вт/см и температуре в центре сердечника 900 °С, облученного до выгорания 8–9 ат. %, составило около 25 %

от общего количества образовавшихся ГПД. При снижении в топливе кислорода и углерода до 0,1 мас. %, позволило снизить газовыделение до 20–22 %. Повышение температуры в центре топлива до 1400 °С приводит к увеличению газовыделения до 26–27 % при выгорании 7,5 ат. %.

Радиационные испытания смешанного мононитридного топлива, полученного из металлов (кислорода и углерода по <0,15 %,) при линейной мощности 1000 Вт/см и максимальной температуре в центре сердечников около 2000 °С облученного до выгорания 4 ат. %, показали, что газовыделение составило 42 % общего количества образовавшихся газообразных продуктов деления. Состав газа под оболочкой был следующим: He – 16 мас.%; CO + N_2 – 0,44 мас.%, Ar – 0,22 мас.%; O_2 – 0,11 мас. %; CO_2 – 0,025 мас. %; Kr – 5,69 мас. %; Xe – 77,26 мас. %.

Следует отметить, что не было обнаружено заметного взаимодействия I, Cs, Te и Se с внутренними поверхностями оболочек твэлов из аустенитной и ферритной стали, что говорит о лучшем удерживании этих элементов мононитридным топливом, по сравнению с оксидным.

Таким образом, можно сделать вывод, что при прочих равных условиях выход газообразных продуктов деления из нитридного топлива меньше, чем из оксидного. На рис. 24.266 приведены обобщенные зависимости газовыделения из нитридного топлива от выгорания при облучении в разных реакторах.

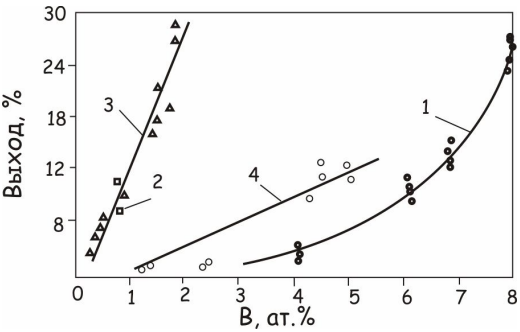


Рис. 24.266. Зависимость выхода газообразных продуктов деления при плотности исходного топлива 87 % теоретической от температуры облучения в центре 900 °С (*1*), 1680 °С (*2*), 1400 °С (*3*), 1190 °С (*4*)

Зависимость выхода ГПД от выгорания при низкой температуре топлива (менее 1000 °С) может быть записана в следующем виде:

$$F = 0{,}331 - 0{,}496 \cdot B + 0{,}409 \cdot B^2, \qquad (24.119)$$

где B – выгорание топлива, в ат. % (до 10 ат. %).

Зависимость выхода ГПД от выгорания и температуры, на основе обобщения экспериментальных данных, можно описать зависимостью:

$$F = 3{,}055 \cdot B^{0{,}92} \cdot \exp(-4130/RT), \qquad (24.120)$$

где R = 1,98 кал./(моль·К) – универсальная газовая постоянная.

Зависимость (24.120) справедлива при 600 °С < T< 1600 °С, 2 ат. % < B < ат. 10 %, массовых долях кислорода и углерода 0,2 – 0,4 % и позволяет рассчитывать выход газообразных продуктов деления с учетом градиентов температуры как по высоте, так и радиусу топлива. Рассчитанные по уравнению (25.120) кривые выхода газообразных продуктов деления из твэлов с нитридным топливом при облучении в реакторе БР-10 с учетом особенностей его работы представлены на рис. 24.267.

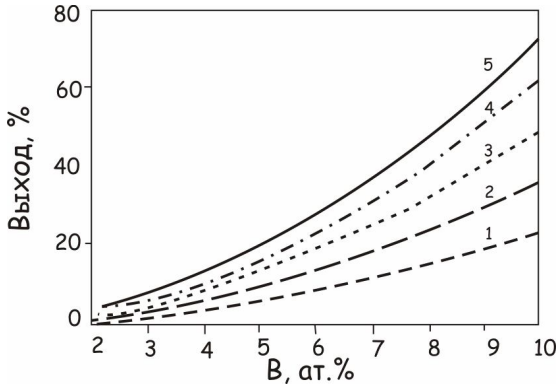


Рис. 24.267. Зависимость выхода газообразных продуктов деления от выгорания при температуре топлива 500 (*1*), 700 (*2*), 1000 (*3*), 1200 (*4*), 1500 °С (*5*)

Интересным является тот факт, что в результате облучения $U_{0,8}Pu_{0,2}N$ плотностью 85 ± 2 % теоретической в реакторе JMTR при теплонапряженности 700 Вт/см до выгорания 5,5 ат. % газовыделение не превысило 3 %, что значительно меньше полученного в дру-

гих исследованиях и объясняется низким содержанием углерода и кислорода, а так же особой структурой сердечников (крупные поры в высокоплотной матрице).

Контрольные вопросы

1. Назовите достоинства и недостатки нитридного ядерного топлива.
2. Опишите процесс производства топливных сердечников из нитридов урана и плутония.
3. Дайте характеристику диаграмм состояния U-N и Pu-N.
4. Какие факторы влияют на ползучесть нитридного ядерного топлива?
5. Как влияет введение мононитрида плутония в мононитрид урана на теплофизические свойства?
6. Какие параметры влияют на теплопроводность смешанного нитридного топлива?
7. Что влияет на коэффициенты диффузии урана, плутония и азота в нитридах?
8. Дайте характеристику совместимости нитридного топлива с основными конструкционными материалами
9. Дайте характеристику совместимости нитридного топлива с теплоносителями.
10. Как влияют примеси углерода и кислорода на совместимость нитридного топлива с оболочками твэлов?
11. Как влияет облучение на скорость ползучести нитридов урана?
12. Какие факторы влияют на скорость распухания нитридных топливных сердечников?
13. Какие факторы влияют на выделение газообразных продуктов деления из нитридного топлива?
14. Дайте характеристику роли примесей C и O_2 в нитридном топливе.

24.6. Дисперсное ядерное топливо

Некоторые типы ядерных реакторов, такие, как, например, исследовательские с высокой плотностью потока нейтронов ($>10^{14}$ нейтр./см^2·с), эксплуатируются при весьма больших удельных объемных мощностях энерговыделения, доходящих до 1500–1700 кВт/л активной зоны. Для снятия такого большого количества тепла необходима значительная поверхность теплоотдачи твэлов на единицу массы делящегося изотопа, которую возможно получить как путем создания твэлов с развитой поверхностью (тонких пластинчатых и трубчатых, а также сложной формы), так и разбавлением делящегося изотопа неделящимися металлическими или керамическими материалами и графитом.

Вид ядерного топлива, в котором делящийся материал в виде мелких частиц из сплавов, интерметаллидов или соединений урана и плутония распределен по объему неделящейся матрицы из конструкционного материала, получил название дисперсного ядерного топлива (ДЯТ).

В процессе выгорания ДЯТ осколки деления локализуются внутри топливных частиц и в непосредственно прилегающих к ним слоях матрицы, образуя зоны радиационного повреждения ее кристаллической структуры, ширина которых равна длине пробега осколка деления в матрице (рис. 24.268). ДЯТ обычно изготавливается таким образом, чтобы зоны радиационного повреждения матрицы не перекрывались между собой, вследствие чего продукты деления оказываются разобщенными. Это затрудняет образование и рост пузырьков ГПД и обеспечивает тем самым высокую радиационную стойкость ДЯТ. Существующая технология позволяет изготавливать твэлы с ДЯТ в виде тонких пластин, труб, ребристых стержней и т.д. При этом обеспечивается надежное металлургическое сцепление поверхностей раздела сердечник-оболочка (диффузионная сварка, пайка твердым припоем и т.п.), что имеет важное значение для достижения высоких тепловых нагрузок при глубоких выгораниях топлива.

Большое разнообразие материалов матрицы и делящихся материалов позволяет создавать дисперсные композиции с высокими эксплуатационными характеристиками, которые превосходят соот-

ветствующие характеристики металлического и керамического ядерного топлива. В частности, ДЯТ с металлическими матрицами имеет высокую прочность и большую теплопроводность при больших тепловых потоках. Оно хорошо противостоит коррозии во многих теплоносителях, удерживает продукты деления, слабо изменяет свои размеры под облучением, и обеспечивает достижение глубоких выгораний.



Рис. 24.268. Микроструктура композиции коррозионно-стойкая сталь–диоксид урана после облучения. Частицы топлива (черного цвета) окружены зонами радиационного повреждения

К недостаткам ДЯТ следует отнести его высокую стоимость, обусловленную необходимостью использования урана с большой концентрацией делящегося изотопа (до 96 % ^{235}U) вследствие значительного количества конструкционных материалов в композициях, бесполезно поглощающих нейтроны, а также более сложную технологию изготовления и регенерации.

Размерная стабильность ДЯТ, имеющая важное значение для достижения глубоких выгораний, определяется многими факторами, включающими в себя структуру, природу, свойства, совместимость и радиационную стойкость частиц топлива и материалов, используемых в качестве матричных, конструкцию твэлов и условия их работы.

24.6.1. Структура дисперсного ядерного топлива

В качестве элементов описания структуры дисперсной композиции могут быть использованы расстояния, на которые продукты деления проникают в матрицу, объемная доля, размеры и форма частиц ядерного топлива, а также степень равномерности их распределения в матрице. Важное значение имеют такие факторы, как

толщина неповрежденной осколками деления перемычки матрицы между частицами топлива, среднее содержание продуктов деления в зонах повреждения, окружающих каждую частицу топлива, и их концентрация на единицу объема всей матрицы.

Сведения о длине пробега продуктов деления в некоторых топливных и конструкционных материалах приведены в табл. 24.36. Атомы продуктов деления, проникающие в матрицу, оказывают на нее двоякое воздействие, величина которого зависит от глубины выгорания топлива. С одной стороны, они вызывают радиационное повреждение кристаллической структуры матрицы, а с другой – изменяют ее состав.

Таблица 24.36

Длина пробега осколков деления в некоторых топливных и конструкционных материалах

Материал	Средний свободный пробег	
	линейный, мкм	массовый, мг/см^2
U	6,8	12,6
UO_2	9,4	10,0
Zr	9,1	5,8
Fe	6,7	5,2
Al	13,7	3,7
Аустенитная сталь	6,6	6,6

Вступая в физико-химическое взаимодействие с матричными материалами, продукты деления могут вносить заметный дополнительный вклад в изменение свойств матрицы в зонах радиационного повреждения, расположенных вокруг частиц топлива. Поэтому для максимального сохранения первоначальных свойств матрицы необходима непрерывность ее неповрежденной продуктами деления части. Это требование выполняется в случае отсутствия касания или перекрытия зон радиационного повреждения матрицы.

Следует также отметить, что чем больше объемная доля неповрежденной продуктами деления матрицы, тем в большей степени будут сохраняться ее исходные свойства, выбираемые таким образом, чтобы обеспечить высокую радиационную стабильность дисперсных топливных композиций. Исходя из этих соображений можно оценить роль и значение некоторых характеристик ДЯТ.

Идеальная структура ДЯТ. Рассмотрим гипотетическое дисперсное ядерное топливо, которое состоит из сферических однородных топливных частиц, расположенных в матрице по схеме гранецентрированного куба. Предположим также, что диффузия продуктов деления в матрице отсутствует. В этом случае каждая частица топлива окружена сферической зоной поврежденной продуктами деления части матрицы, ширина которой равна длине пробега осколка деления в матрице (рис. 24.269, *а*). Тогда расстояние между частицами d будет равно:

$$d = d' + 2\lambda_m \qquad (24.121)$$

где d' – расстояние между внешними границами зон радиационного повреждения, а λ_m – длина пробега осколка деления в матрице.

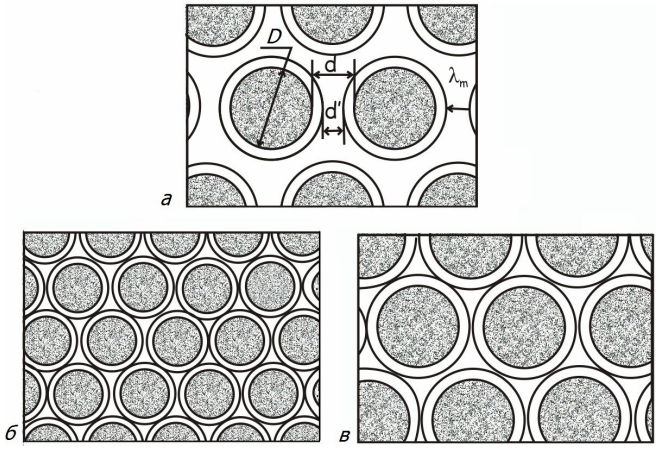


Рис. 24.269. Идеальная структура дисперсного ядерного топлива и ее изменения при уменьшении диаметра частиц топлива (D) или увеличении их объемной доли: *а* – исходная дисперсная система; *б* – объемная доля частиц как в исходной системе, но частицы имеют меньший размер; *в* – размер частиц как в исходной системе, но их объемная доля больше

Для рассматриваемой идеальной структуры существует следующая связь между d, диаметром топливной частицы D и объемной долей топливной фазы V_f:

$$d = D\cdot[(0{,}74/V_f)^{1/3} - 1], \qquad (24.122)$$

которая справедлива, очевидно, при $V_f \le 0{,}74$. Проведенные с помощью выражения (24.122) расчеты для различных значений D при

V_f = 0,2 представлены в табл. 24.37, из которой следует, что при размерах частиц, приближающихся к 20 мкм, происходит касание (рис. 24.269, *б*) или перекрытие зон радиационного повреждения, т.е. нарушается требование непрерывности неповрежденной осколками деления части матрицы.

Таблица 24.37

Зависимость расстояния между частицами *d* от их диаметра *D* для объемной доли 0,2

D , мкм	*d* , мкм
180	98
90	49
20	11

При сохранении размеров частиц топлива, как и в исходной системе, касание или перекрытие зон радиационного повреждения происходит при увеличении объемной доли топлива (рис. 24.269, *в*). В случае же снижения объемной доли топлива размеры частиц, при которых происходит касание зон радиационного повреждения, уменьшаются. Это хорошо видно на рис. 24.270, где точки пересечения горизонтальной пунктирной линии, проведенной при $d = 2\lambda_m$, с линиями, характеризующими зависимость $D = f(d)$ при различных значениях V_f, определяют критический размер частиц, при котором поврежденные области матрицы приходят в соприкосновение.

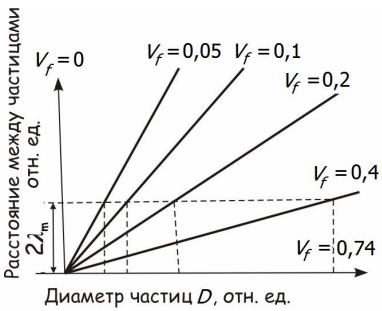


Рис. 24.270. Зависимость расстояния между частицами от их диаметра для композиций с различным содержанием топливной фазы

Уменьшение диаметра топливной частицы увеличивает также количество продуктов деления, проникающих в матрицу. Если диаметр частицы меньше средней длины свободного пробега продуктов деления в матрице, то все они будут ее покидать. Чем больше частица, тем больше осколков деления будет оставаться в ней. Доля вылетевших из топливной частицы продуктов деления $P(a)$ выражается уравнением

$$P(a) = 3/4(2\lambda_f/D) - 1/16(2\lambda_f/D)^3, \qquad (24.123)$$

где λ_f – длина пробега продукта деления в частице. Уравнение (24.123) справедливо при $D \geq \lambda_f$. Суммарная доля осколков деления, вышедших из области непосредственно под поверхностью частицы $P(f)$, связана с $P(a)$ соотношением

$$P(f) = P(a)/(1 - (1 - 2\lambda_f/D)). \qquad (24.124)$$

На рис. 24.271 представлены зависимости $P(a)$ и $P(f)$ от безразмерной величины $D/2\lambda_f$, из которых следует, что по мере увеличения диаметра топливных частиц доля продуктов деления, покидающих частицы, уменьшается почти линейно. В то же время доля продуктов деления, выходящих из поверхностного слоя частиц, вначале снижается быстро, а затем слабо изменяется с ростом диаметра последних.

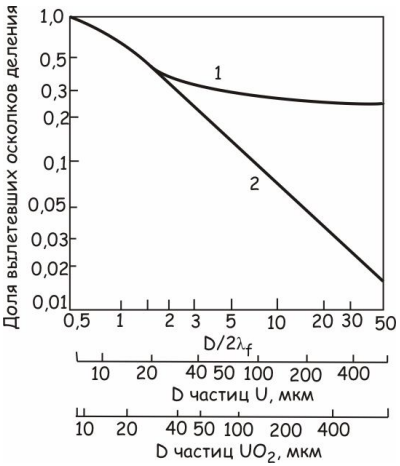


Рис. 24.271. Влияние размера частицы на долю осколков деления, вылетевших из частиц:
1 – из зоны шириной λ_f (длина пробега осколков деления в частице) около поверхности $P(f)$;
2 – из всей частицы $P(a)$

Объемная доля матрицы, которая не повреждается продуктами деления V_m, зависит от объемной доли частиц топлива V_f и связана с ней следующим выражением:

$$V_m = 1 - \frac{V_f}{1 - V_f}\left[\left(1 + \frac{1}{D/2\lambda_m}\right)^3 - 1\right]. \qquad (24.125)$$

Для различных значений V_f эта зависимость представлена в графическом виде на рис. 24.272, из которого следует, что объемная доля матрицы, которая остается неповрежденной продуктами деления, увеличивается с ростом размера частиц, с уменьшением их объемной доли и с уменьшением длины пробега осколков деления в матрице.

При разработке дисперсного топлива на параметры, определяемые соотношениями (24.123) – (24.125), накладываются качественные ограничения. Например, если, допустим, выход из частиц топлива составляет 10 % образующихся продуктов деления

($P(a) = 0{,}1$), то согласно рис. 24.271 для частиц диоксида урана отношение $D/2\lambda_f$ равно 8,5, а диаметр самих частиц должен составлять 140 мкм.

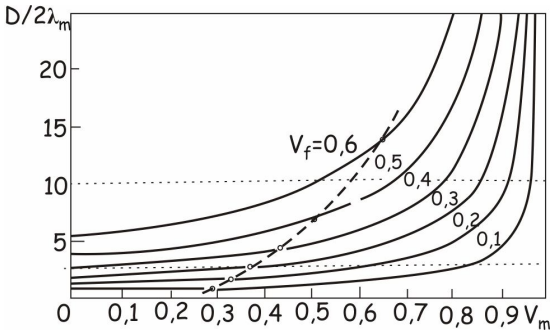


Рис. 24.272. Влияние размера частиц на объемную долю матрицы, не поврежденную продуктами деления V_m (-○- – линия, соответствующая касанию зон радиационного повреждения матрицы)

В реально применяемых дисперсных композициях размер частиц топлива лежит в интервале от 50 до 200 мкм. Используя выражение (24.125), можно найти, что при диаметре частиц топлива 200 мкм и их объемном содержании 20, 50 и 70 % объем неповрежденной части матрицы будет составлять соответственно 90, 60 и 10 %. Такое резкое снижение последней характеристики требует внимательного подхода к выбору объемного содержания топливных частиц в дисперсном топливе. Оно, очевидно, зависит от размера частиц и не должно существенно превышать 50 %, чтобы избежать значительных повреждений матрицы, вызываемых осколками деления.

Весьма важным параметром ДЯТ, характеризующим степень радиационного повреждения кристаллической структуры матрицы в окрестностях топливных частиц, интенсивность физико-химического взаимодействия матрицы с продуктами деления, а также возможность образования газовых пузырей, является распределение продуктов деления как в частицах топлива, так и в прилегающих к ним зонах радиационного повреждения матрицы. Схематично влияние диаметра топливных частиц и расстояния между ними на распределение продуктов деления представлено на рис.

24.273. С уменьшением размеров частиц все большая доля продуктов деления покидает их (рис. 24.273, *а*). По мере уменьшения расстояния между частицами происходит перекрытие зон радиационного повреждения матрицы и выравнивание концентрации продуктов деления по ее объему. Возможный характер этих процессов для частиц различных размеров, находящихся на разном расстоянии друг от друга, показан на рис. 24.273, *б* и *в*.

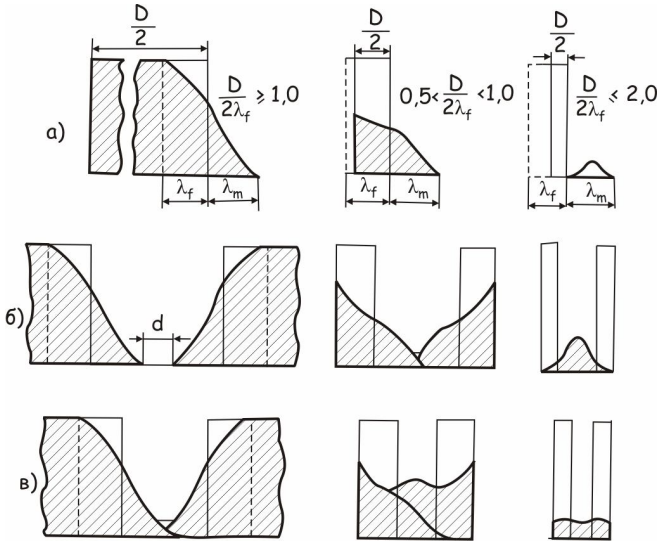


Рис. 24.273. Схема распределения концентраций продуктов деления в дисперсной топливной системе: в отдельной топливной частице разного диаметра (*а*); в двух соседних топливных частицах одинакового диаметра и в промежутке между ними в зависимости от размера частиц и расстояния между ними (*б* и *в*)

Суммируя аналитическое рассмотрение идеальной структуры дисперсной композиции, можно сделать следующие выводы относительно структуры радиационно-стойкого ДЯТ:

1) размер частиц топлива должен быть больше удвоенной величины пробега продукта деления в топливном материале;

2) расстояние между частицами топлива должно превышать удвоенную ширину зоны радиационного повреждения матрицы;

3) частицы топлива должны быть равномерно распределены в матрице;

4) частицы топлива должны иметь форму, максимально приближающуюся к сферической, чтобы свести к минимуму поверхность контакта частиц топлива и матрицы, и уменьшить тем самым объем поврежденной продуктами деления части последней;

5) объемная доля частиц топлива должна выбираться в соответствии с их размерами и объемом той доли матрицы, которая повреждается продуктами деления.

Реальная структура ДЯТ. Существующая технология не позволяет производить ДЯТ с идеальной структурой. Это обусловлено сложностью получения однородных сферических топливных частиц заданного диаметра и трудностью их равномерного распределения в матрице. Поэтому реальная структура дисперсных композиций может существенно отличаться от идеальной. Она обычно состоит из топливных частиц неправильной формы и различных размеров, которые с разной степенью однородности распределены в матрице. Нежелательные изменения в структуру могут также вносить обработка давлением и термообработка, применяемые при производстве дисперсного топлива и твэлов, которые в ряде случаев вызывают физико-химическое взаимодействие топливных частиц с матрицей, появление в структуре строчности, заключающейся в сращивании, раскалывании и удлинении топливных частиц (рис. 24.274), отслоении их от матрицы и т.д.

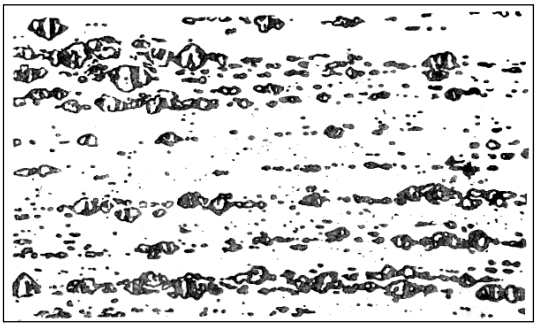


Рис. 24.274. Распределение частиц UO_2 в сердечнике твэла (аустенитная сталь – UO_2), прокатанного при 1150 °С с обжатием 90 % и при комнаткой температуре с обжатием 25 %

Отклонение реальной структуры от идеальной ухудшает радиационную стойкость ДЯТ и особенно его сопротивление газовому распуханию. Однако, если топливо выгорает при сравнительно низких температурах, когда газовое распухание отсутствует, то ха-

рактер структуры не оказывает решающего влияния на стабильность топлива, которая определяется только «твердым» распуханием, величина которого сравнительно невелика и мало зависит от формы, размера и равномерности распределения топливных частиц. Если же топливо выгорает при температурах, при которых имеет место газовое распухание и возможно образование газовых пузырей, то характер структуры приобретает весьма важное значение. В этом случае при малых размерах топливных частиц (~ нескольких микрометров), когда практически все продукты деления будут переходить в матрицу, газовое распухание будет определяться главным образом ее свойствами: жаропрочностью, сопротивлением ползучести, скоростью диффузионных процессов и т.д. При увеличении размеров топливных частиц доля продуктов деления, которые задерживаются в них, будет возрастать, снижая тем самым распухание. Однако неоднородность в распределении частиц топлива, наличие строчности и крупных конгломератов будут уменьшать этот эффект и увеличивать распухание.

При использовании достаточно крупных частиц топлива с целью снижения выхода продуктов деления в матрицу градиент температуры между их центром и краями может оказаться достаточно большим и привести к растрескиванию частиц, вследствие чего выход ГПД в матрицу повысится. Поэтому к выбору размеров частиц топлива надо подходить очень осторожно, учитывая толщину слоя дисперсного топлива в твэле, допустимый выход продуктов деления в матрицу, технологию производства твэлов, их энергонапряженность и среднюю рабочую температуру, глубину выгорания топлива.

Длительный опыт эксплуатации дисперсных твэлов свидетельствует о том, что по мере повышения энергонапряженности, средней рабочей температуры и глубины выгорания структура дисперсного топлива должна все более приближаться к идеальной.

В сравнительно редких случаях, когда твэл работает при высоких температурах и переменных температурных режимах, вызывающих значительные термические напряжения, в процессе выгорания топлива может происходить перестройка структуры, заключающаяся в сегрегации топливных частиц в результате их переноса через матрицу.

Это явление, наиболее вероятной причиной которого является локальный перегрев, приводит к значительному перераспределению температурного поля, что может вызвать разгерметизацию твэла уже на начальной стадии его работы.

24.6.2. Свойства материалов матрицы и топлива

Выбор компонентов топливной дисперсной композиции является сложной задачей, решение которой требует всестороннего рассмотрения многих факторов, определяющих ресурс работы твэла. Некоторые из них относятся к типу реактора, температурному режиму его активной зоны, виду теплоносителя, спектру энергий нейтронов и т.д. Другие непосредственно связаны со свойствами материалов матрицы и топлива. Ряд важнейших свойств, а именно высокая радиационная и коррозионная стойкость, хорошие теплопроводность и механические характеристики в широком интервале температур, совместимость, технологичность, низкая стоимость и некоторые другие, должны быть присущи обоим компонентам дисперсной композиции. В то же время материалы матрицы и топлива имеют многие индивидуальные особенности, обусловленные их различным функциональным назначением.

Материалы матрицы. Объемная доля материалов матрицы в дисперсных композициях доходит до 80 % и более. Поэтому одним из важнейших свойств матрицы является низкое сечение захвата тепловых нейтронов, что позволяет обеспечить необходимый запас реактивности реактора при минимально возможном обогащении топлива делящимся изотопом. Малые сечения захвата нейтронов имеют лишь немногие конструкционные материалы. Среди металлов это, в первую очередь, бериллий, магний, алюминий и цирконий. Они широко используются в дисперсных композициях за исключением бериллия, который принадлежит к редким и дорогим металлам, имеет низкую технологичность, а под облучением охрупчивается и распухает.

Реже применяются конструкционные металлы с более высокими сечениями захвата тепловых нейтронов: коррозионно-стойкая сталь, никель, вольфрам, хром, молибден и некоторые другие. В высокотемпературных газоохлаждаемых реакторах на тепловых

нейтронах в качестве материала матрицы используется графит, который обладает самым низким сечением захвата тепловых нейтронов среди конструкционных материалов. Интерес представляют также некоторые виды оксидной керамики на основе металлов с малым сечением захвата тепловых нейтронов, а также термо- и радиационностойкие органические материалы.

Температура плавления материала матрицы определяет максимально допустимый уровень кратковременного подъема температуры активной зоны реактора и поведение последней в аварийных ситуациях. Аллотропические превращения, которые сопровождаются объемными изменениями, являются причиной значительных напряжений в дисперсных композициях. Они недопустимы при рабочих температурах активной зоны, а также в температурных интервалах, в которых происходит ее разогрев и охлаждение. Рабочая температура должна быть на 100 – 150 ºС ниже температуры фазового превращения.

Значения коэффициентов термического расширения материалов матрицы наряду с величинами теплопроводности и модуля упругости характеризуют уровень термических напряжений в матрице и оболочке дисперсного твэла. Материалы матрицы и оболочки твэла с хорошей теплопроводностью обеспечивают эффективную передачу тепла от частиц топлива к теплоносителю. Их целесообразно использовать в дисперсных твэлах с высокой энергонапряженностью. Высокая теплоемкость матричных материалов позволяет получать минимально возможные скорости нарастания температуры твэлов и активной зоны как при изменениях режимов работы реактора, так и при аварийных ситуациях.

Следует также иметь в виду, что хорошее сцепление дисперсных топливных частиц с матрицей способствует улучшению контактной проводимости. В то же время разница коэффициентов термического расширения матрицы и топлива определяет степень их расслоения. Однако если матрица обладает высокой теплопроводностью, то некоторая степень отслоения частиц делящейся фазы от матрицы не будет существенно влиять на работоспособность твэла.

В процессе выгорания топлива в дисперсных композициях возможно возникновение напряжений, обусловленных целым рядом

факторов, таких, как различия в термическом расширении материалов матрицы и топлива, давление теплоносителя, действие крепежных и дистанционирующих деталей, а также собственного веса, изменение объема делящейся фазы в результате накопления продуктов деления, взаимодействие материалов твэлов, радиационные дефекты и т.д. Могут также иметь место и локальные нагрузки, к которым приводят местное термическое расширение топливных частиц, газовое распухание и т.д. Поэтому для релаксации напряжений и уменьшения формоизменения без растрескивания матрица должна изготавливаться из материалов, обладающих необходимым сочетанием прочности и пластичности при рабочих температурах активной зоны реактора. Прочная и пластичная матрица способна удерживать газообразные продукты деления и сохранять целостность твэла при высоком уровне механических и термических напряжений.

Под воздействием нейтронного облучения и особенно продуктов деления механические свойства конструкционных материалов ухудшаются: возрастают пределы текучести и прочности, увеличивается модуль упругости, снижаются пластичность и вязкость разрушения. Такой характер изменения свойств способствует растрескиванию дисперсного топлива и приводит к досрочному исчерпыванию ресурса работы твэла. Поэтому важной характеристикой материала матрицы дисперсного топлива является его радиационная стойкость, т.е. степень изменения первоначальных свойств при облучении. Среди материалов матриц наиболее высокой радиационной стойкостью обладают сплавы алюминия и магния, которые используются в дисперсном топливе высокопоточных реакторов. Ряд конструкционных материалов (графит, аустенитная сталь, оксид бериллия и некоторые другие) имеет наиболее сильные радиационные повреждения лишь в определенных температурных областях, вне которых их радиационная стойкость является удовлетворительной, и может с успехом использоваться в качестве материала матрицы дисперсных топливных композиций. При высоких температурах, когда скорость отжига радиационных дефектов превышает скорость их генерации, можно применять жаропрочные тугоплавкие металлы, такие, как молибден и вольфрам.

Циклические изменения уровня мощности реактора, его остановки и запуски вызывают соответствующие циклические изменения температуры, поэтому конструкционные материалы дисперсного твэла должны обладать высоким сопротивлением термической усталости. Для сопротивления газовому распуханию топлива также предпочтительна матрица, имеющая достаточную прочность при низких и сопротивление ползучести при высоких температурах.

В реальных дисперсных композициях необходимо также учитывать возможность физико-химического взаимодействия материалов матрицы и топлива, которое приводит к объемным изменениям, нежелательным с точки зрения стойкости твэла. Обычно они выбираются таким образом, чтобы при стационарных рабочих режимах твэлов это взаимодействие отсутствовало. Однако при этом необходимо учитывать возможность локального повышения температуры, что может привести к активации физико-химического взаимодействия компонентов дисперсной композиции. В матрицах сложного состава облучение может понижать температуры фазовых превращений и ускорять диффузионные процессы, вызывая тем самым структурно-фазовые изменения.

Матричные материалы, используемые в ДЯТ, должны иметь высокую стойкость в различных типах теплоносителей. Хотя рабочие температуры оболочки и матрицы в дисперсных твэлах, как правило, невелики, однако коррозионные процессы и особенно коррозия под напряжением могут вызвать их разгерметизацию.

Важной характеристикой материала матрицы является технологичность, определяющая возможность изготовления твэлов требуемых размеров и формы. Технологичность в значительной степени зависит от таких механических свойств матрицы, как, например, прочность и пластичность.

Делящиеся материалы. В качестве делящихся материалов в дисперсных топливных композициях используют сплавы и интерметаллиды урана и плутония, а также их соединения с неметаллами. Некоторые широко используемые и перспективные делящиеся материалы и их свойства указаны в табл. 24.38.

Таблица 24.38

Делящиеся материалы дисперсных топливных композиций

Делящийся материал	Сечение захвата тепловых нейтронов матер. разбавителем, 10^{-24} см^2	Относительное содержание урана в единице объема	Коэффициент термического расширения, $\cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Тип решетки	Плотность, г/см^3	Температура плавления, К
U	-	1,0	19,0 (до 920К)	35 (670К)	Орторомбич. (Т<936К)	18,9	1405
U-10% Mo	2,7	0,89	12,3 (до 670К)	29 (870К)	ОЦК (Т>838К)	17,12	1423
UO_2	$2\cdot10^{-4}$	0,51	10,1 (до 1270К)	3 (1270К)	ГЦК (CaF_2)	10,96	3138
UC	$3{,}73\cdot10^{-3}$	0,69	11,6 (до 1470К)	21,6 (до 1270К)	ГЦК (NaCl)	13,61	2780
UC_2	$3{,}73\cdot10^{-3}$	0,56	18,1 (1970К)	35 (до 1270К)	ГЦК (CaF_2)	12,86	2773
U_3O_8	$2\cdot10^{-4}$	0,33	-	-	Орторомбич.	7,3	Разлагается при нагреве
UAl_4	0,241	0,22	-	-	Ромбич.	6,1	730
UN	1,88	0,71	9,3 (до 1270К)	20 (1023К)	ГЦК (NaCl)	14,32	3035 (при P_{N_2}=0,1 МПа)
$(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2,0}$	$2\cdot10^{-4}$	0,51	10,3 (до 1270К)	2,7 (1270К)	ГЦК (CaF_2)	11,04	3023

Для того чтобы обеспечить необходимые глубины выгорания при требуемых значениях энергонапряженности, делящиеся материалы топливных дисперсных композиций должны удовлетворять целому ряду требований. Одним из важнейших является высокое сопротивление формоизменению вследствие распухания, ползучести и радиационного роста, обеспечивающее стабильность дисперсной композиции в процессе облучения.

Снижению распухания делящихся материалов способствует наличие в частицах топлива пористости, где происходит начальное накопление твердых и газообразных продуктов деления. Необходимая величина пористости определяется как глубиной выгорания топлива, так и необходимостью придания частицам прочности, чтобы избежать разрушения последних при изготовлении дисперсных твэлов или их сердечников методами обработки давлением и порошковой металлургии. Наличие пористости в частицах топлива способствует уменьшению напряжений в дисперсных композициях, обусловленных накоплением продуктов деления.

Существенное значение имеет плотность делящегося материала, так как при одной и той же его объемной доле увеличение плотности будет способствовать повышению концентрации делящегося изотопа в дисперсной композиции. Наиболее высокой плотностью обладает металлическое ядерное топливо. Среди различных видов керамического топлива большую плотность имеют нитрид и карбид урана. Однако нитрид урана мало пригоден в качестве делящегося материала, так как азот обладает весьма большим сечением захвата тепловых нейтронов, составляющим (как видно из табл. 24.38) $1{,}88 \cdot 10^{-24}$ см^2.

Немаловажную роль в обеспечении высокой работоспособности дисперсных композиций играют и другие физические свойства топлива. Разница в коэффициентах линейного расширения матрицы и топлива будет определять степень отслоения частиц последнего. Величина коэффициента теплопроводности и характер его температурной зависимости влияют на градиент температур в частицах топлива и на уровень возникающих в них термическая напряжений. Низкие скорости ползучести топлива уменьшают возмож-

ность изменения первоначальных формы и размеров сердечников твэлов.

Одним из важнейших факторов является совместимость топлива с материалом матрицы, определяющая размерную стабильность твэла. Обычно топливо выбирают таким образом, чтобы его физико-химическое взаимодействие с материалом матрицы отсутствовало или происходило при температурах, заведомо превышающих рабочие температуры в твэле. Однако при этом следует иметь в виду, что выгорание топлива, сопровождающееся накоплением продуктов деления, может снижать температуры начала физико-химического взаимодействия компонентов дисперсной композиции.

Сопротивление топлива коррозии в теплоносителе имеет важное значение при разгерметизации твэла. Высокая коррозионная стойкость препятствует в этом случае выносу топлива в тракт теплоносителя и обеспечивает низкие скорости нарастания его радиоактивности.

Существенно повышает стойкость дисперсных композиций использование топливных частиц с нанесенными на них покрытиями из металлов, графита или керамики. Последние существенно уменьшают выход продуктов деления в матрицу.

С учетом требований к материалам матрицы и топлива созданы и исследуются многие виды дисперсного топлива, удовлетворяющие условиям работы различных ЯЭУ. Некоторые из них представлены в табл. 24.39.

Таблица 24.39

Используемые виды ДЯТ

Топливо	Матрица
UO_2	Коррозионно-стойкая сталь, железо, нихром, молибден, вольфрам, ниобий, алюминий, цирконий, никель, циркалой, графит, оксиды алюминия и бериллия
U_3O_8, UAl_4	Алюминий
U	Магний, торий, цирконий, циркалой
U – 9 % Mo	Магний
UZr_2	Цирконий, циркалой
UC	Коррозионно-стойкая сталь, цирконий, циркалой
UN	Коррозионно-стойкая сталь, цирконий
U_3Si,U_6Ni,U_2Ti	Цирконий

24.6.3. Влияние состава и свойств исходных компонентов на свойства ДЯТ

Свойства ДЯТ как гетерогенной системы зависят от многих факторов, таких, как, например, свойства матрицы и делящейся фазы, размер, форма и объемное содержание частиц делящейся фазы, характер их распределения в матрице, технология изготовления и т.д. Влияние хрупких и твердых частиц топлива на свойства топливных композиций неодинаково: одни свойства слабо зависят от размера, формы и распределения частиц, другие сильно.

Многочисленными исследованиями показано, что форма дисперсных частиц мало влияет на эффективную теплопроводность дисперсной композиции (рис. 24.275), которая в основном определяется значениями теплопроводности матрицы λ_1 и частиц топлива λ_2, а также объемным содержанием дисперсной фазы V_f.

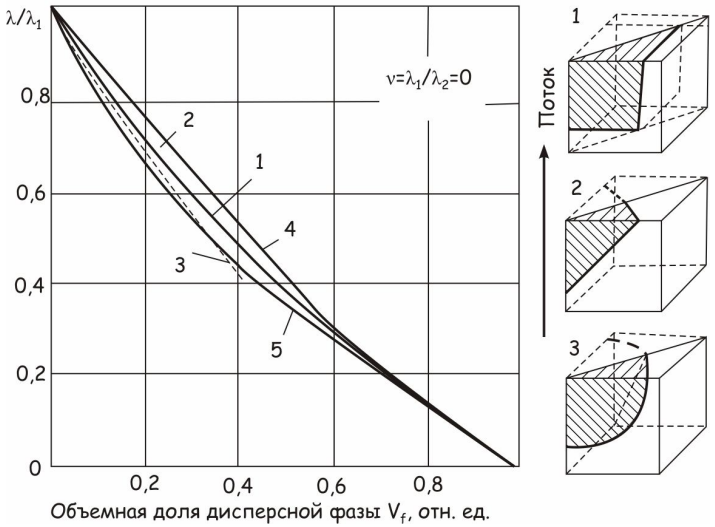


Рис. 24.275. Зависимость $\lambda/\lambda_1 = f(V)$ при $\nu = \lambda_2/\lambda_1 = 0$ для куба с вкраплениями различной формы:
1, *2*, *3* – результаты расчетов на ЭВМ для включений соответственно в форме куба, дипирамиды и сферы; *4*, *5* – результаты приближенных расчетов для включения в форме куба соответственно при изотермическом и адиабатическом дроблениях элементарной ячейки

Для случая, когда дисперсные частицы имеют кубическую форму, теплопроводность дисперсной композиции λ описывается приближенным выражением:

$$\lambda = \lambda_1 \left(\frac{V_f}{\frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} - \frac{1 - V_f}{3}} \right), \qquad (24.126)$$

которое можно использовать для практических расчетов. При предельно малом значении коэффициента теплопроводности включений (λ_2=0), когда перенос тепла осуществляется только через остов матрицы, формула (24.126) приобретает вид:

$$\lambda = \lambda_1 \left[\frac{2\left(1 - V_f\right)}{2 + V_f} \right]. \qquad (24.127)$$

Если же включения имеют сферическую или цилиндрическую форму, то

$$\lambda = \lambda_1 \cdot \frac{1 - \left[1 - \left(\lambda_2 / \lambda_1\right) \cdot K_\phi\right] \cdot V_f}{1 + \left(K_\phi - 1\right) \cdot V_f}, \qquad (24.128)$$

где K_ϕ – коэффициент формы, учитывающий влияние формы включений на коэффициент теплопроводности материала матрицы; для включений сферической формы $K_\phi = 3\lambda_1/(2\lambda_1 + \lambda_2)$.

Оценку удельной электропроводности проводят по аналогичным формулам, где λ заменяется на Ω.

Коэффициент термического расширения дисперсной композиции со сферическими включениями рассчитывается по формуле

$$\alpha = \frac{\overline{\alpha} - V_m \cdot V_f \left(\alpha_m - \alpha_f\right) \cdot \left(K_f - K_m\right)}{\left\{\overline{K} + K_f \cdot \left(1 + \mu_m\right) / \left[2 \cdot \left(1 - 2 \cdot \mu_m\right)\right]\right\}}, \qquad (24.129)$$

где α_f и α_m – коэффициенты линейного расширения; K_f и K_m – модули объемного сжатия дисперсной фазы и матрицы соответственно; $\overline{\alpha} = \alpha_f \cdot V_f + \alpha_m \cdot V_m$, $\overline{K} = K_f \cdot V_f + K_m \cdot V_m$, $\mu_m = \mu_f$ – коэффициент Пуассона дисперсной фазы и матрицы.

Прочность дисперсных композиций с учетом того, что дисперсные частицы являются концентраторами напряжений, описывается соотношением

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \left(\frac{1 - 1{,}209 \cdot V_f^{2/3}}{1 + 0{,}437 \cdot V_f + 2{,}41 \cdot V_f^{5/3}} \right), \qquad (24.130)$$

где σ – предел прочности дисперсной композиции, а σ_0 – предел прочности материала матрицы. Это уравнение справедливо при расстоянии между частицами топлива в матрице, меньшем их диаметра; его можно применять для учета влияния на прочность пористости матрицы.

Для оценки относительного удлинения дисперсной композиции δ применяется выражение

$$\delta = \delta_0 \cdot \left(1 - 1{,}21 \cdot V_f^{2/3}\right)^{2/3}, \qquad (24.131)$$

где δ_0 – относительное удлинение материала матрицы.

Модули упругости E и сдвига G дисперсной композиции можно найти из выражений:

$$E = E_m \cdot \left(1 - V_f\right)^{3,4}, \qquad (24.132)$$

где E_m – модуль упругости материала матрицы;

$$G = G_m + 5\left(G_f - G_m\right) \cdot V_f \cdot G / (3G + 2G_f), \qquad (24.133)$$

где G_m и G_f – модули сдвига соответственно матрицы и включений.

Выражения (24.126) – (24.133), выведенные в предположении, что частицы имеют определенные форму и распределение, описывают лишь общие закономерности изменения свойств дисперсных композиций в зависимости от состава. Они не учитывают сильного влияния на эти свойства неоднородностей структуры, технологии, горячей и холодной обработок давлением, термообработки и т.д. Следует также иметь в виду, что на свойства ДЯТ оказывают влияние и свойства оболочек твэлов. Поэтому наиболее достоверные данные о свойствах дисперсных композиций можно получить в основном экспериментальным путем.

24.6.4. Совместимость компонентов ДЯТ

Физико-химическое взаимодействие между матрицей и топливом при технологических операциях и выгорании приводит к нежелательному изменению свойств дисперсных композиций, а так-

же значительным объемным изменениям. Последние могут влиять на тепловой режим работы твэла, вызывать локальные перегревы и приводить к значительным напряжениям, что в совокупности может служить причиной преждевременного выхода дисперсного твэла из строя. Поэтому компоненты ДЯТ выбираются таким образом, чтобы они были совместимы в широком интервале температур, включающем рабочие температуры дисперсных твэлов.

С точки зрения совместимости различные виды дисперсного топлива можно разделить на две группы: термодинамически равновесные и неравновесные. К первой относятся всего лишь несколько композиций, имеющих, однако, весьма важное практическое применение, а именно UAl_4-Al, $PuAl_4$-Al, UBe_{13}-Be, U-Mg и UC_2-C (графит), которые образуются в системах Al-UAl-Pu, Be-U, Mg-U и C (графит) -U соответственно. Их компоненты не взаимодействуют между собой вплоть до температуры появления жидкой фазы, а компоненты системы Mg-U не смешиваются даже в жидком состоянии. Равновесные дисперсные композиции можно получать как плавкой и литьем, так и методами порошковой металлургии.

Ко второй группе принадлежит большинство дисперсных топливных композиций, компоненты которых взаимодействуют между собой не только в жидком, но и в твердом состояниях в определенных температурных интервалах. Рабочие температуры их применения должны быть ниже температуры начала физико-химического взаимодействия компонентов. Неравновесные дисперсные композиции изготавливают различными методами порошковой металлургии.

Взаимодействие веществ в твердой фазе происходит в результате хемосорбции и следующей за ней химической реакции, вследствие чего на поверхности раздела образуется первичный слой продуктов реакции.

Диффузия компонентов исходных веществ через этот слой приводит к тому, что ионы диффундирующего элемента, выходя на границу соприкосновения продукта реакции с каким-либо из исходных веществ, вступают в химическую реакцию с атомами или ионами этого вещества и образуют новые молекулы: происходит увеличение толщины слоя продукта реакции.

Механизм твердофазного взаимодействия определяется в первую очередь характером межатомного взаимодействия (характером сил связи) исходных материалов. Эти взаимодействия зависят от электронной структуры материалов. Характером сил связи определяются в итоге и морфологические особенности продуктов реакции.

Химические реакции в гетерогенных системах характеризуются специфическими кинетическими закономерностями. Их характерной особенностью является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз твердого реагента и твердого продукта реакции. Такая поверхность образуется и изменяется в результате самого химического процесса. По мере перемещения реакционной зоны в ходе процесса вглубь твердого тела реакция может переходить из одной макрокинетической области в другую даже при постоянной температуре системы. Это объясняется неодинаковой чувствительностью отдельных стадий процесса к изменению температуры; чаще всего наименее чувствителен к нему процесс зародышеобразования.

Обычно общая скорость гетерогенного превращения является функцией скоростей двух процессов химической реакции и диффузии.

Для контактных твердофазных реакций характерно наличие границы раздела между реагентами, при которой отношение площади контакта к объему взаимодействующих фаз невелико и взаимодействие носит главным образом диффузионный характер. Другими словами, для этого типа реакций характерны слаборазвитая реакционная способность и резко выраженное явление диффузионного торможения. В ряде систем, например UO_2-Mo, UO_2-W, обнаружен кооперативный характер диффузии компонентов химического соединения преимущественно по границам зерен металла. Повышение плотности дефектов может привести к тому, что процесс станет автокаталитичным.

Лимитирующую стадию процесса взаимодействия при данной температуре можно определить по виду временной зависимости, которой подчиняется рост толщины слоя новой фазы в ходе реакции. В общем случае этот процесс описывается уравнением:

$$h^n = K \cdot \tau + C\,, \qquad (24.134)$$

где h – толщина слоя новой фазы; n – показатель степени ($n \geq 1$); K – константа скорости реакции, зависящая от температуры; C – толщина слоя новой фазы в начальный момент времени, обычно равная нулю; τ – время взаимодействия.

При $n = 1$ рост слоев подчиняется линейному закону. Это возможно, если: скорость химической реакции не изменяющаяся со временем, является наиболее медленным звеном процесса и диффузия не лимитирует эту скорость; в слое новой фазы образуются поры или трещины, через которые свободно проникают взаимодействующие компоненты; продукты реакции являются летучими и, удаляясь с поверхности реакции, не препятствуют свободному доступу в зону реакции активного компонента.

При $n > 1$ зависимость параболическая. Это означает, что при взаимодействии образуются плотные слои новой фазы, и доставка компонентов к фронту реакции осуществляется исключительно диффузионным путем.

На практике чаще всего зависимость толщины слоя новой фазы от времени на разных стадиях процесса различна: временные законы последовательно сменяют друг друга или изменяются с изменением температуры, так как процесс может переходить из одной области в другую.

Основными факторами, влияющими на скорость протекания процесса взаимодействия веществ в твердой фазе, являются температура, давление, среда, компактность образцов, примеси и дефекты кристаллического строения, микро- и макроструктура образцов. При соблюдении постоянства структурных особенностей, степени компактности материала и внешних условий (степень разряжения в реакционном пространстве, давление, приложенное к образцу и др.) реакционная способность твердых тел определяется их природой и, в первую очередь, особенностями электронного и кристаллического строения.

Направление и возможность прохождения реакции взаимодействия твердых тел могут быть выяснены на основе термодинамической оценки величины изменения свободной энергии Гиббса.

Многие виды керамического ядерного топлива, как показано выше, имеют широкие области нестехиометрии, в пределах кото-

рых изменяются концентрации дефектов кристаллической структуры в подрешетке неметалла. Это обусловливает изменение в широком диапазоне значений многих характеристик и свойств соединений, в том числе термодинамических (энтальпии, энтропии, свободной энергии образования), что может существенно влиять на их реакционную способность. Возможность перехода исходного соединения в дефектное состояние, а также образование в продуктах реакции нового соединения с дефектной структурой могут существенно отразиться на свободной энергии системы и изменить температурную область, в которой взаимодействие становится термодинамически вероятным. Наблюдается и обратная связь: в контакте с другими материалами протяженность области гомогенности тугоплавкого соединения (исходя из термодинамической устойчивости) может существенно сократиться.

Другим видом соединений с областью гомогенности являются твердые растворы, образование которых можно предполагать по диаграммам состояния систем металлов и соединений. Образование в системе твердых растворов также приводит к изменению термодинамических характеристик системы (энтальпии, энтропии), т.е. условия взаимодействия при участии твердых растворов с точки зрения термодинамики будут иными. Количественная оценка такого влияния в настоящее время не всегда возможна. Однако можно предполагать, что вышеприведенные принципиальные соображения о влиянии нестехиометрии соединений на протекание твердофазных реакций в основном останутся справедливыми и в этом случае.

На рис. 24.276 представлены свободные энергии образования карбидов ряда металлов, а также различных карбидов урана. Из рисунка следует, что многие карбиды более устойчивы, чем карбиды урана. Поэтому при контакте карбидов урана с конструкционными металлами, карбиды которых более устойчивы, будут образовываться их карбиды. В некоторых системах возможно также образование тройных промежуточных карбидов. Однако при протекании реакций карбидообразования более важную роль играют обычно кинетические, а не термодинамические факторы. Многие системы, компоненты которых способны реагировать при высоких

температурах, при более низких температурах могут находиться в контакте друг с другом в течение длительного времени без заметного взаимодействия.

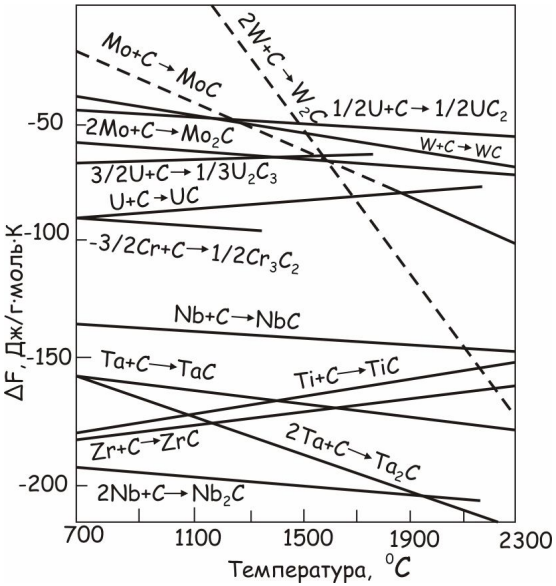


Рис. 24.276. Свободная энергия образования ΔF карбидов урана и других металлов

Некоторые сведения о характере физико-химического взаимодействия ряда топливных материалов с важнейшими конструкционными материалами при различных температурах приведены в табл. 24.40.

При этом, однако, следует иметь в виду, что в присутствие некоторых газов (например, водорода, водяных паров, галогенидов, углекислого газа, воздуха и кислорода) реакции между материалами матрицы и топлива в дисперсных композициях могут идти при более низких температурах. Кроме того, взаимодействие между материалами матрицы и топлива может быть вызвано радиационными явлениями, в том числе действием осколков деления.

Таблица 24.40

Физико-химическое взаимодействие топливных материалов с материалами матриц

Топливный материал	Материал матрицы	Среда	Температура, °С	Характер и продукты взаимодействия
UO_2	Al		400	Выше 500°С образуются UAl_3, UAl_4, Al_2O_3. Добавки CaF_2 (3%) или TiO_2 (0,5 %) замедляют реакцию в твердой фазе. Технология приготовления UO_2 оказывает влияние на скорость взаимодействия при 600 °С
UO_2	Zr		400-450	При 400-600°С взаимодействие очень слабое. При $T > 700$ °С толщина реакционной зоны прямо пропорциональна температуре и продолжительности отжига
UO_2	Al_2O_3		1915	Появляется жидкая фаза
UO_2	Be		600	Выше 600 °С происходит химическая реакция
UO_2	С (графит)		1200	Выше 1200 °С в случае стехиометрического и выше 1000 °С в случае застехиометрического диоксида урана образуются UC_2 и CO. Уран диффундирует в графит выше 1450 °С
UO_2	Mo	Вакуум, аргон	2620	Взаимодействие отсутствует
UO_2	Nb	Вакуум, аргон	2500	Взаимодействие отсутствует
UO_2	Ta	Вакуум	2150	Интенсивность взаимодействия увеличивается с возрастанием величины нестехиометрии
UO_2	W	Вакуум, аргон	2760	Взаимодействие отсутствует
UO_2	MgO		2280	Появляется жидкая фаза. С увеличением нестехиометрии температура появления жидкой фазы снижается до 1700 °С
UO_2	BeO		2170	Появляется жидкая фаза

Топливный материал	Материал матрицы	Среда	Температура, °С	Характер и продукты взаимодействия
UO_2	Аустенитная сталь		1400	Взаимодействие отсутствует
UO_2	Ni		1400	Слабо реагирует
UO_2	ZrO_2		1500 900	Взаимодействие спеченых материалов отсутствует Взаимодействуют тщательно перемешаные смеси
UC	Be		600	Реакция с образованием UBe_{13}
UC	Ti	Аргон, гелий	1000	Реакция с образованием TiC, β-Ti и металической фазы
UC	V	Аргон, гелий, вакуум	1000	Взаимодействуют
UC	Cr	Вакуум	1000	Взаимодействуют
UC	Fe	Вакуум	1000	Взаимодействуют
UC	Ni		1000	Реакция с образованием U_6Ni и других фаз системы U-Ni
UC	Zr	Аргон, гелий, вакуум	1000 950	Реакция с образованием ZrC, β-Zr и урана. Взаимодействует при спекании под давлением 150 МПа
UC	Mo	Аргон, гелий	1000	Медленная реакция на молибдене образуется слой Mo_2C
UC	Ta	Вакуум	1175	Жидкий уран и TaC
UC	Al		400 >500	Взаимодействие отсутствует Быстрая реакция с образованием UAl_3, UAl_4 и C (графит)
UC	W		1000 2050	На вольфраме образутеся слой WC и WC_2. Жидкий уран и UWC_2.
UC	Re		1860	Эвтектика UC-Re, содержащая 43 ат.% Re
UC	ZrO_2	Аргон	2450	Взаимодействие отсутствует
UC	C (графит)	Аргон, вакуум	1200	Образование UC_2 и U_2C_3
UC_2.	Al	Вакуум	400-1000	Выше 600 °С активная реакция с образованием UAl_3 и UAl_4
UC_2.	C (графит)	Аргон	2430	Появляется жидкая фаза
UN	Al	Вакуум	400-1000	UAl_3, UAl_4, AlN выше 500 °С

Топливный материал	Материал матрицы	Среда	Температура, °С	Характер и продукты взаимодействия
U	Al	Вакуум	>200	Реакция с образованием интерметаллических соединений
U	Al		300	Несовместимы
U	Be		600	Несовместимы
U	Cr		600	Совместимы
U	Cu		600	Совместимы
U	Fe		500	Совместимы
U	Fe		300	Несовместимы
U	Mo		600	Совместимы
U	Ni		500	Совместимы
U	Ni		600	Несовместимы
U	Nb		600	Совместимы
U	Коррозионно-стойкая сталь		500 650 700	Незначительное взаимодействие То же Сильное взаимодействие
U	Ta		900	Совместимы
U	Zr		800	Совместимы
U-10%Mo	Mg			В жидком состоянии не смешиваются. Взаимодействие в твердом состоянии отсутствует
UAl_4	Al		640	Появление жидкой фазы
U_6Fe	Al		600	Химическая реакция
U_3Si	Al		620	Химическая реакция
UZr_2	Zr		610	Разложение

24.6.5. Радиационная стабильность ДЯТ

Одной из главных причин, снижающих ресурс работы дисперсных твэлов, является радиационное распухание дисперсного топлива в результате накопления и миграции продуктов деления. Зависимость величины этого распухания, выраженного через отношение $d\rho/\rho$, где $d\rho$—изменение плотности вследствие распухания, а ρ – исходная плотность, от температурного режима работы твэла характеризуется кривой, показанной на рис. 24.277. Она разбита на три области: низкотемпературную, промежуточную и высокотемпературную, распухание в которых обусловлено различными механизмами.

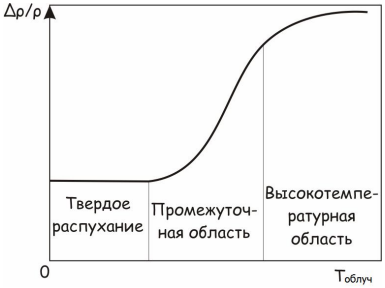


Рис. 24.277. Зависимость объемных изменений от температуры облучения

В первой из них при сравнительно низких температурах миграция продуктов деления является незначительной или совсем отсутствует, а поведение газообразных осколков деления не отличается от поведения твердых. Облучение дисперсных композиций при температурах существования этой области приводит к образованию и постепенному накоплению дефектов в делящемся и матричном материалах, являющихся ловушками газообразных продуктов деления. Однако температура в этой области недостаточна для отжига этих дефектов или их миграции, а следовательно, и для перемещения и коагуляции газообразных продуктов деления. Поэтому газовое распухание в ней отсутствует.

В низкотемпературной области основной вклад в изменение формы и размеров ДЯТ вносит «твердое» распухание. Многочисленные экспериментальные данные и теоретические расчеты показывают, что оно линейно зависит от выгорания B, выраженного в г/см^3, и хорошо описывается соотношением:

$$\Delta\rho = 15B, \qquad (24.135)$$

которое в графическом виде вместе с экспериментальными данными представлено на рис. 24.278. Коэффициент пропорциональности в выражении (24.135) не зависит от вида топлива, технологии его изготовления, абсолютного значения выгорания (при $B \le 1$ г/см^3), типа кристаллической решетки и др. Однако «твердое» распухание дисперсного топлива может отклоняться от линейной зависимости (24.135) в случаях фазовых превращений с объемными изменениями, физико-химического взаимодействия или радиационного роста компонентов, т.е. при

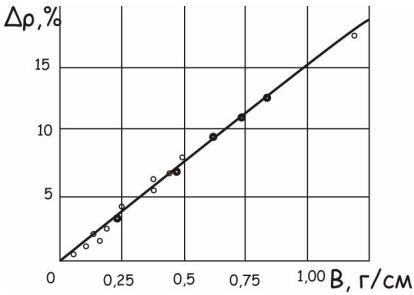


Рис. 24.278. Зависимость изменения плотности тепловыделяющих композиций от выгорания по результатам различных работ

наличии в нем процессов, не связанных с облучением или обусловленных спецификой структуры и тех или иных материалов.

В промежуточной области распухание дисперсных композиций связано с тем, что уровень температур в ней является достаточно высоким для отжига дефектов, удерживающих ГПД. Дефекты могут отжигаться частично или полностью, что обычно сопровождается кратковременным выделением газа в свободные объемы или образованием пор с дальнейшим постепенным затуханием скорости этого процесса. Если же рабочая температура топливной композиции превышает температуру отжига дефектов, удерживающих ГПД, то до исчерпания «емкости» оставшихся дефектов поведение ГПД будет таким же, как и в низкотемпературной области. Когда же "емкость" будет исчерпана, избыточный газ будет выходить в свободные объемы или начнется порообразование.

Распухание в промежуточной области температур зависит от многих факторов, таких, как глубина выгорания, величина превышения рабочей температуры дисперсной композиции над предельной для низкотемпературной области, технологические характеристики топливной композиции, свойства материала оболочки и ее формы.

В третьей высокотемпературной области основная масса дефектов отсутствует и в ней скорость выхода ГПД равна или близка к скорости их образования. Распухание твэлов в ней оценивается обычными методами расчета оболочек под внутренним газовым давлением в двухосном напряженном состоянии с поправкой на предварительную деформацию от «твердого» распухания.

Вследствие газового распухания и значительного изменения формы в высокотемпературной и промежуточной областях твэлы неустойчивой геометрии могут использоваться лишь в низкотемпературной области.

Скорость роста объема сердечника дисперсного твэла рассчитывается по соотношению $R_T = V_f (R_N + R_A)$, где V_f – объемная доля делящейся фазы, а R_N и R_A – скорости увеличения объема за счет соответственно твердого и газового распухания при выгорании, равном одному проценту.

Высокие рабочие температуры топливных композиций влияют не только на отжиг дефектов и связанные с ним скорости миграции

и выделения ГПД. Они снижают прочностные свойства материала матрицы, уменьшают ее способность противостоять радиационному росту и газовому распуханию частиц топлива, а также давлению ГПД, которое возрастает вследствие увеличения скорости их накопления в отдельных участках дисперсной композиции, в том числе и под оболочкой твэла. При высоких температурах также повышается возможность взаимодействия частиц топлива с материалом матрицы.

Еще одним фактором, неблагоприятно влияющим на стабильность ДЯТ, являются температурные перепады, величина которых зависит от мощности энерговыделения, теплопроводности материалов и конструкции твэла, величины и формы передающей поверхности, степени диффузионной связи сердечника с оболочкой, поперечных размеров твэла и т.д. Они создают термические напряжения, а также вызывают дополнительные напряжения, обусловленные неодинаковым расширением материала матрицы и частиц топлива, что может вызвать неупругую деформацию твэла.

Повышение давления теплоносителя может уменьшать распухание дисперсного топлива, в то время как при его определенных скоростях возможно возникновение вибрации и развитие усталостных явлений.

Оболочка твэла геометрически устойчивой формы может препятствовать газовому распуханию дисперсной композиции, в то время как оболочки неустойчивой формы (в виде, например, тонких пластин) ему практически не противостоят.

24.6.6. Применение ДЯТ в ядерных реакторах

Выбор того или иного дисперсного топлива для ядерного реактора определяется многими факторами, важнейшими из которых являются средний уровень рабочих температур твэлов, расчетная глубина выгорания топлива и энергонапряженность активной зоны, вид теплоносителя, назначение реактора, экономическая целесообразность и т.д. При низких рабочих температурах активной зоны энергонапряженных ядерных реакторов (до 200–230 °С) наибольшее применение получило ДЯТ с матрицей из алюминия. Дисперсные композиции на основе магния и его сплавов представляют ин-

терес для твэлов менее напряженных энергетических реакторов, работающих, однако, при более высоких температурах (до 300 °С). При температурах 400–500 °С хорошими эксплуатационными характеристиками обладают дисперсные композиции с матрицей из коррозионно-стойкой стали. Для высоких температур оказались пригодными дисперсии с матрицами из тугоплавких металлов, оксидов и графита.

Наряду с перечисленными факторами, свойства и радиационная стойкость дисперсных композиций во многом зависят также от технологии их производства, вследствие чего некоторые вопросы получения дисперсного топлива нашли отражение в настоящем разделе.

ДЯТ с матрицей из алюминия. Алюминий[1] имеет низкое сечение захвата тепловых нейтронов, небольшое снижение пластичности и заметное повышение прочности при облучении нейтронами, а также хорошую теплопроводность. К его недостаткам следует отнести сравнительно невысокую температуру плавления, низкую прочность, особенно при повышенных температурах, и недостаточную коррозионную стойкость в воде при $T > 100$ ºС. Более высокими прочностными свойствами и сопротивлением коррозии обладают сплавы алюминия. Вследствие благоприятного сочетания свойств алюминий и его сплавы используются в качестве материала матрицы во многих дисперсных топливных композициях.

Алюминий наиболее устойчив в контакте с топливной фазой UAl_4. Однако стремление к повышению концентрации делящегося изотопа (^{235}U) при сохранении или даже уменьшении объемной доли топливной фазы привело к разработке и применению в дисперсных композициях с алюминиевой матрицей более плотных соединений урана UAl_2, $UA1_3$, UO_2, U_3O_8, UN и некоторых других, совместимость которых с матрицей не всегда является удовлетворительной.

Дисперсные композиции UAl_x-Al. Диаграмма состояния системы U-A1 показана на рис. 24.279. Она содержит три интерметаллических соединения UAl_2, UAl_3, и UAl_4, некоторые сведения о которых приведены в табл. 24.41. Из всех интерметаллидов урана с алюми-

[1] Физическое материаловедение. Т.6. Ч.1. – М.: МИФИ, 2008. П. 23.1.

нием наиболее высокой плотностью обладает UAl_2, а наиболее низкой – UAl_4. Теоретическая плотность последнего заметно превышает экспериментальное значение, что, по-видимому, обусловлено дефектной структурой соединения, в котором ряд узлов решетки не заполнен атомами урана.

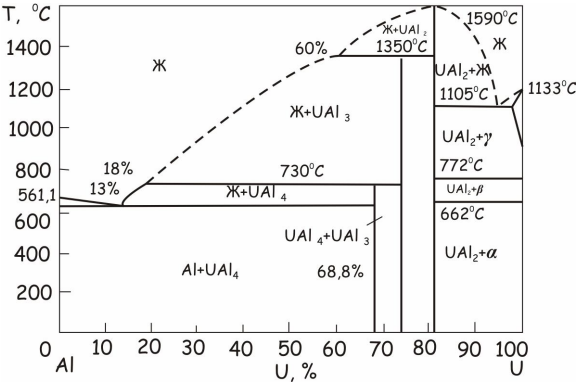


Рис. 24.279. Диаграмма состояния системы Al-U

Таблица 24.41

Структура интерметаллидов системы U-Al

Соединение	Тип решетки	Размеры элементарной ячейки	Число молекул на ячейку	Плотность, г/см^3	Примечания
UAl_2	ГЦК тип C15	a=0,7631	8	8,28	Фаза Лавеса, тип $MgCu_2$
UAl_3	Примитивная, кубическая	a=0,42651±0,000003	1	6,7	Тип Cu_3Au
UAl_4	Ромбическая	a=0,3397±0,0001 b=0,6251±0,0001 c=1,3714±0,0001	4	6,10 (теор.) 5,6±0,1 (экспер.)	

Дисперсные композиции с матрицей из алюминия и соединениям и UAl_2, UAl_3 и UAl_4 в качестве делящейся фазы получают методами порошковой металлургии, а также плавки и литья.

Порошковая металлургия, являясь более сложным методом, позволяет получать дисперсии более высокого качества. Топливная фаза изготавливается путем плавки в индукционных печах в графи-

товых тиглях шихты, состоящей из порошков урана и алюминия в соотношениях, соответствующих составам этих интерметаллидов. Наилучшими литейными свойствами и обрабатываемостью обладает соединение UAl_3. Для производства ДЯТ слитки интерметаллидов измельчают в шаровой мельнице и полученный таким образом порошок смешивают с порошком алюминия. Затем смесь уплотняют прессованием, выдавливанием или прокаткой и спекают. При этом следует иметь в виду, что порошок UAl_2 пирофорен и обращение с ним требует осторожности. Для предотвращения взаимодействия UAl_2 и UAl_3 с алюминием при технологически операциях и в процессе выгорания топлива на поверхности частиц порошков этих интерметаллидов наностися нитридный слой из газовой или жидкой азотносодержащей фазы.

При использовании плавки и литья для стабилизации порошка UAl_3, который при взаимодействии с алюминиевой матрицей может перейти в UAl_4, в расплав вводят легирующие добавки, такие, как кремний (в количестве от 1 до 3 %). Он образует с ураном соединение U_3Si, которое, в свою очередь, образует с UAl_3 устойчивый твердый раствор $U(Al,Si)_3$, подавляя, таким образом, перитектическую реакцию образования UAl_4. Аналогично действуют добавки Zr, Sn, Zn, Pd и некоторых других металлов, вводимых в примерно таких же количествах.

Среди композиций UAl_x-Al предпочтение обычно отдается композиции UAl_4-Al. Это обусловлено высокой термодинамической стабильностью интерметаллида UAl_4 в контакте с алюминием и его сплавами, а также лучшей радиационной стойкостью UAl_4 под действием облучения. Иногда в эти композиции вводят выгорающие добавки в виде бора или его карбида.

Все интерметаллиды типа UAl_x имеют по сравнению с алюминием более высокую твердость и низкую пластичность. Поэтому увеличение концентрации делящейся фазы в алюминиевой матрице повышает прочностные свойства и снижает пластичность последней. В литых сплавах с увеличением содержания урана от 16 до 45 % происходит повышение твердости на 50 %, пределов текучести и прочности от 59 до 86 и от 91 до 137 МПа соответственно, сопровождающееся уменьшением относительного удлинения от 4 до 1 %. Горячая пластическая деформация благоприятно влияет на

механические свойства сплавов, увеличивая их пластичность, твердость и прочность.

Повышение концентрации урана в сплавах U-Al снижает коэффициент линейного расширения (рис. 24.280) и уменьшает его зависимость от температуры.

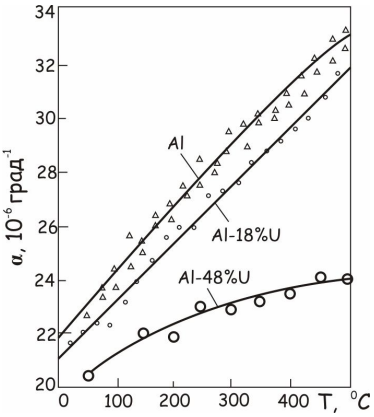


Рис. 24.280. Экспериментальная зависимость температурного коэффициента линейного расширения от температуры для алюминия, сплава Al – 18 % U и сплава Al – 48 % U, модифицированного кремнием

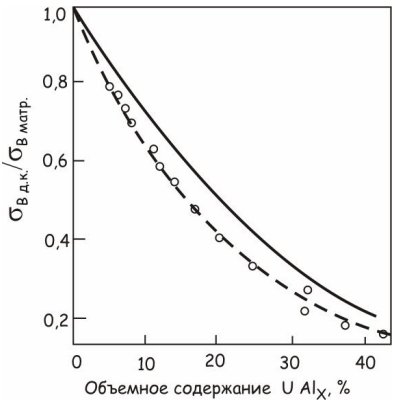


Рис. 24.281. Зависимость относительного временного сопротивления дисперсной композиции UAl_2-Al от содержания фазы UAl_x: — – полученная по соотношению (24.130); --○-- экспериментальная кривая

В случае нестабильных композиций UAl_x-Al, получаемых методами порошковой металлургии, влияние на их свойства может оказывать перитектическая реакция $UAl_3 + Al \rightarrow UAl_4$ и полнота ее протекания. Установлено, например, что в случае реакции $UAl_2 + Al \rightarrow UAl_4$ предел прочности дисперсной композиции при растяжении уменьшается с увеличением концентрации диспергированной фазы (рис. 24.281).

Изменение модуля упругости этой композиции в зависимости от объемной доли диспергированного ядерного топлива хорошо описывается выражением (24.132) при коэффициенте Пуассона алюминия 0,34.

Дисперсное ядерное топливо UAl_x-Al имеет высокую радиационную стойкость. Так, при выгорании 70 % и температуре поверх-

ности пластинчатых твэлов от 63 до 230 °С, приготовленных методами порошковой металлургии и состоящих из частиц UAl_3 со слоем UAl_4 в местах контактов частиц с алюминием, уменьшение плотности сердечников было менее 3 %.

Прочность твэлов с дисперсиями UAl_x-Al уменьшается *с* ростом содержания делящейся фазы. Выгорание повышает их прочностные характеристики (рис. 24.282). Эти выводы справедливы также для твэлов с дисперсией UO_2-Al.

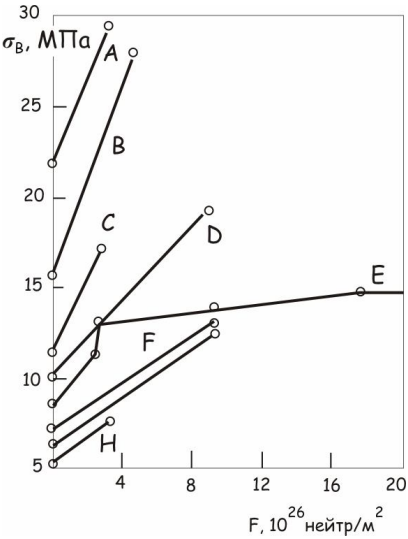


Рис. 24.282. Экспериментальная зависимость сопротивления разрыву пластин с алюминиевой оболочкой от содержания делящегося материала и флюенса нейтронов:
A – 19 мас.% U-Al;
B – 35 мас.% U-Al;
C – 45 мас.% U-Al;
D – 35 мас.% U-Al;
E –18,7 об.% UO_2-Al;
F – 42 об.% UO_2-Al;
G – 52 об.% UO_2-Al;
H – 65 об.% UO_2-Al

Прочностные свойства оболочки оказывают существенное влияние на прочность твэла. Как видно из рис. 24.282, при одном и том же содержании урана (кривые *B* и *D*) более прочная оболочка повышает прочность твэла в целом.

Композиции урана с алюминием при облучении до $1{,}6 \cdot 10^{21}$ делений/см^3 распухают меньше, чем композиции с UO_2 , U_3O_8 и UN. Они имеют также меньшую склонность к образованию трещин и развитию пористости при облучении. Пластинчатые твэлы с сердечниками 30 % UAl_3-A1, облученные до выгорания 30 %, не имели каких-либо повреждений.

Результаты испытаний дисперсных твэлов с сердечниками UAl_3-Al , содержащими 50 % UAl_3 и 45,5 % UAl_2 (что обеспечивало

в сердечниках одинаковое содержание урана), а также 54,5 % UAl_2 (что обеспечивало одинаковое с композицией UAl-Al объемное содержание делящейся фазы), показаны на рис. 24.283, из которого следует, что при выгораниях 33 – 40 % объем дисперсной композиции увеличивается со скоростью 0,12 % на 1 % выгорания. При выгораниях свыше 40 % и более высоких температурах происходит значительное увеличение объема. Композиция UAl_2-Al распухает с несколько более высокой скоростью, чем композиция UAl_3-Al с тем же содержанием урана.

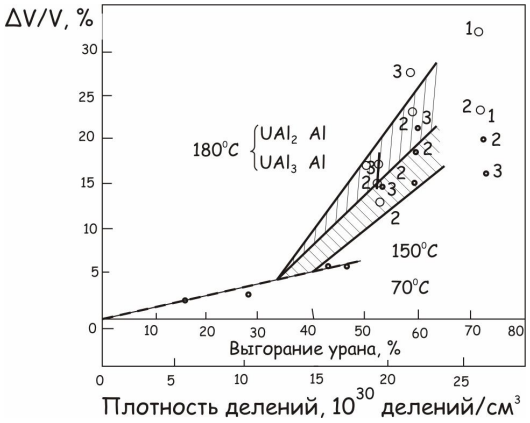


Рис. 24.283. Экспериментальная зависимость распухания пластинчатых твэлов (отнесенного к объему топливной композиции) от выгорания при различных температурах облучения:
○ – композиция 45,5 % UAl_2-Al; × – композиция 54,5 % UAl_2-Al; • – композиция 50 % UAl_3-Al (вертикальными линиями показан разброс экспериментальных данных). Цифры указывают среднюю температуру облучения:
1 – 150 °С; *2* – 165 °С; *3* – 180 °С

На границе раздела делящаяся фаза–матрица при облучении происходит физико-химическое взаимодействие, причем слои различных фаз располагаются в следующем порядке: UAl_3-$U_{1-x}Al_4$ для композиции UAl_3-Al и UAl_2-UAl_3-$U_{1-x}Al_4$ для UAl_2-Al.

Отжиг облученных пластинчатых твэлов продолжительностью в 1 ч в интервале 200–500 °С при последовательном повышении температуры на 100 °С показывает, что твэлы с композицией UAl_3-Al распухают больше, чем с UAl_2-Al, если облучение проводится при

низкой температуре (рис. 24.284). Твэлы с сердечником UAl_3-Al , облученные при высокой температуре, имели после отжига более низкое распухание, а твэлы с сердечником UAl_2-Al практически такое же, т.е. при послерадиационном отжиге обе композиции вели себя почти одинаково. Облученная при высокой температуре композиция UAl_3-Al оказалась наиболее устойчивой к образованию пузырей.

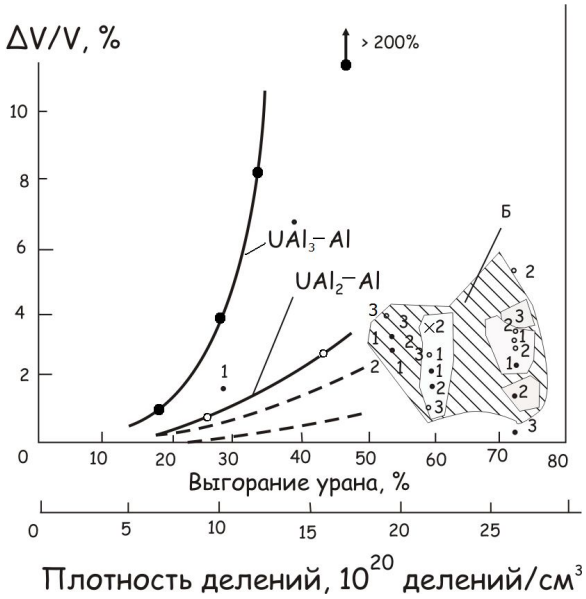


Рис. 24.284. Экспериментальная зависимость распухания облученных пластинчатых твэлов при послерадиационном отжиге от выгорания и температуры облучения (обозначения те же, что и на рис. 24.283)

Отмечена большая способность интерметаллида UAl_4 удерживать газообразные продукты деления и более высокая стабильность твэлов при его использовании в качестве делящейся фазы в дисперсной композиции с алюминиевой матрицей, чем соединений U_3O_8 и UC.

Некоторые данные об использовании дисперсного топлива и условиях его эксплуатации в ядерных реакторах представлены в табл. 24.42.

Таблица 24.42

Состав ДЯТ на основе U-Al и условия его эксплуатации в ядерных реакторах

Параметры реакторов	SL-1, США	MERLIN, Великобритания	BSR-1, США	MRT, США
Назначение, тепловая мощность, Вт	Энергетический $3\cdot10^6$	Исследовательский (на промежуточных нейтронах) $5\cdot10^6$	Исследовательский, учебный $1\cdot10^6$	Испытания материалов $4\cdot10^7$
Максимальная плоность потока, нейтр./см^2·с)	$2{,}5\cdot10^{13}$ (т.)	$5\cdot10^{13}$ (т.) $2\cdot10^{14}$ (б.)	10^{13} (т.)	$4{,}8\cdot10^{14}$ (т.)
Тип твэла, его размеры, мм	Прямые пластины; 710x96x1,5	Изогнутые пластины; 625x73x1,5	Изогнутые пластины; 625x76,2x1,5	Изогнутые пластины; 625x71,7x1,27
Число твэлов в сборке	9	14	12	19
Материал оболочки	Al-1%Ni	Al	Al	Al марка 1100
Состав топлива (масс. содержание) %	17,6%U-Al-2%Ni	20 % U-Al	(10-20) % U -Al	18,8 % U-Al
Обогащение ^{235}U, %	90	93	93	93,4
Максимальн. темпер. теплоносителя, °С	215	45	80	45
Максимальный тепловой поток, Вт/м^2	17,5кВт/л	$3{,}5\cdot10^5$	$2{,}2\cdot10^4$	$1{,}09\cdot10^6$
Выгорание ^{235}U, %	-	-	-	30

Дисперсные композиции U-Al-Me (Me = Si, Zr, Sn). Введение в сплавы системы U-Al легирующих добавок, например кремния, циркония или олова, подавляющих перитектическую реакцию образования соединения UAl_4, позволяет увеличить их пластичность, так как образование UAl_3 вместо UAl_4 дает возможность снизить объемное содержание интерметаллида при сохранении той же концентрации урана в дисперсии. Некоторые данные о влиянии легирования на механические свойства сплавов U-Al приведены в табл. 24.43 и на рис. 24.285. Из табл. 24.43 видно, что введение в сплав Al – 35 % U олова и циркония приводит к аномальному повышению прочности литых сплавов, в то время как пластичность в литом и выдавленном состояниях имеет близкие значения.

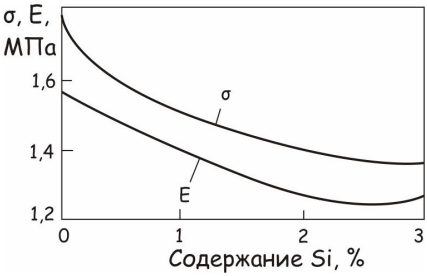


Рис. 24.285. Влияние добавки кремния на предел прочности и предел упругости сплава Al–48% U при 550 °C

Таблица 24.43

Влияние легирования на механические свойства сплавов U-Al

Легирующий элемент	Предел прочности, МПа		Поперечное сужение,%	
	для литого сплава	для выдавленного сплава	для литого сплава	для выдавленного сплава
Нет	119	150	2,35	1,85
3% Sn	133	125	4,34	3,50
3% Zr	137	119	3,75	3,68
3% Si	175	154	3,50	3,72

Стойкость композиций U-Al-Me (Me = Si Zr,Sn) при облучении является высокой. Радиационные испытания при больших выгораниях топлива (до 60,9 %) пластинчатых образцов с дисперсией 48 % U – 49 % Al – 3 % Si, имевших 45 °C на поверхности и 80 °C в центре, показали лишь небольшое увеличение размеров (до 2,8 % по толщине и до 0,2 % по ширине образцов), вызванное, по-видимому, реакцией между частицами топлива и алюминием. Плотность образцов при этом уменьшалась (рис. 24.286).

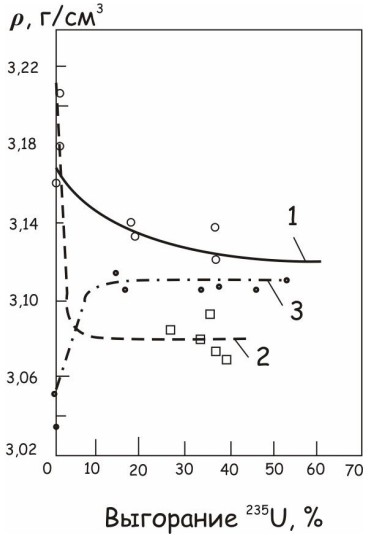


Рис. 24.286. Влияние облучения на плотность образцов твэлов:
1 – сплав 48 % U – 49 % Al – 3 % Si;
2 – дисперсная композиция 60 % UC_2-Al;
3 – дисперсная композиция 63 % U_3O_8-Al

Металлографические исследования показали, что на ранней стадии облучения образуются внутренние поры и залечиваются трещины, появившиеся при изготовлении образцов. Поры образуются в частицах UAl_3 преимущественно в местах трещин, вследствие чего размеры и число трещин не должны сильно возрастать с выгоранием. По мере выгорания топлива происходит взаимодействие UAl_3 с Al и превращение этого интерметаллида в UAl_4, интенсивность которого возрастает с облучением, причем стабилизирующее влияние кремния на UAl_3 в процессе облучения уменьшается.

Композиции U-Al-Si могут быть использованы в твэлах, когда требуется высокая загрузка делящимся материалом. Примером практического применения этой композиции является французский исследовательский водоводяной реактор *MINERVE* с дисперсным ядерным топливом 45 % U – 52 % Al – 3 % Si, обогащенным по ^{235}U до 20 % в алюминиевой оболочке. В ТВС собрано 12 изогнутых пластинчатых твэлов с размерами 625,5×76,1×1,78 мм. Максимальная плоность потока по быстрым нейтронам составляет $2 \cdot 10^7$ нейтр./см^2·с и столько же по тепловым.

Дисперсная композиция UO_2-Al. При равном содержании делящейся фазы дисперсии UO_2-Al содержат большее количество делящегося изотопа по сравнению с дисперсиями UAl_x-Al вследствие

более высокой плотности. Они получаются методами порошковой металлургии и их прочностные свойства сильно зависят от размеров частиц исходных порошков. Порошки UO_2 должны иметь размер частиц от 75 до 150 мкм, а алюминия – менее 60 мкм. При использовании порошка диоксида урана с мелкими частицами (~l мкм) при прокатке происходит растрескивание изделий, в то время как применение крупных частиц позволяет проводить объемные обжатия без дефектов до 30 %.

Влияние концентрации UO_2 на механические свойства дисперсии UO_2-Al показано на рис. 24.287. С увеличением концентрации UO_2 несколько возрастает предел текучести, но сильно снижаются пластичность и предел прочности, причем пластичность падает практически до нуля при содержании UO_2 свыше 40 %.

При выгорании топлива пластичность композиции UO_2-Al быстро снижается в результате повреждения матрицы продуктами деления. На рис. 24.288 видно, что сопротивление разрыву возрастает, причем оно уменьшается при повышении содержания делящейся фазы в композиции. Также видно, что композиции UO_2-Al менее прочны, чем композиции U-Al. Увеличение прочности твэла с сердечником из композиции UO_2-Al пропорционально повышению твердости материала оболочки (рис. 24.289).

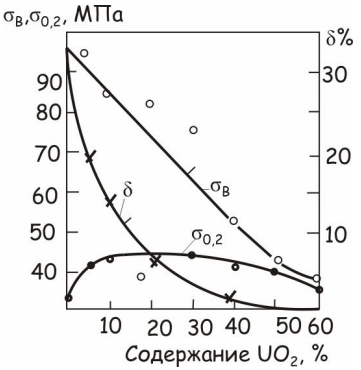


Рис. 24.287. Механические свойства композиции UO_2–Al

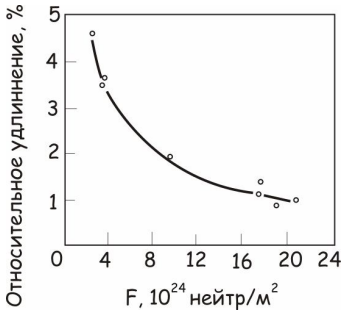


Рис. 24.288. Экспериментальная зависимость изменения пластичности дисперсной композиции 18,7 мас.% UO_2-Al с алюминиевой оболочкой от облучения

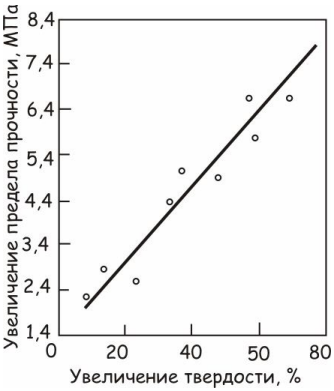


Рис. 24.289. Экспериментальная зависимость предела прочности пластин от твердости оболочки для пластин с алюминиевой оболочкой и различными композициями сердечника

При высоких температурах (>500 °C) UO_2 реагирует с алюминием с образованием интерметаллидов. В условиях облучения взаимодействие может происходить и при более низких температурах. Так, при 600 °C UAl_4 образуется за 30 ч, при 500° – за 180 ч (на 50–70 %), а при 300 °C – за 750 ч. Очевидно, что чем продолжительнее облучение, тем больше степень взаимодействия.

На рис. 24.290 схематически показана последовательность образования продуктов реакции в процессе облучения композиции UO_2-Al в виде таблеток диаметром 40 мм. Температура, определенная расчетами, в центре таблеток составляла 300 °C и снижалась к периферии.

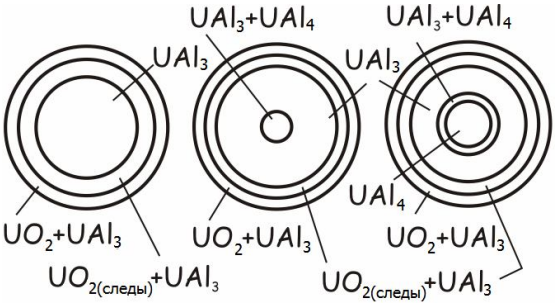


Рис. 24.290. Схематическое изображение последовательности образования слоев в таблетках UO_2-Al в процессе выгорания топлива. Максимальная температура в центре таблеток составляет 300 °C

Таблица 24.44

Условия эксплуатации ДЯТ на основе UO_2-Al в ядерных реакторах России

Параметры реактора	МИР	ВВР-М	МР	РФТ
Назначение, тепловая мощность, Вт	Для испытания материалов и твэлов $1\cdot10^8$	Исследовательский, бассейн. типа, $1\cdot10^7$	Канального типа, погруженный в бассейн	Исследовательский $1{,}5\cdot10^7$
Максимальная плоность потока, нейтр./см^2·с)	$5\cdot10^{14}$ (т.) (в ловушке) $1{,}5\cdot10^{15}$ (б.)	$3\cdot10^{14}$ (т.)	$2{,}4\cdot10^{14}$ (т.) $1{,}5\cdot10^{14}$ (б.)	$1{,}8\cdot10^{14}$ (т.)
Тип твэла, его размеры, мм	Кольцевой, l=1000	Кольцевой и шестигранный, l=500,δ=3	Кольцевой	l=1020, Ø 25-68,
Число твэлов в сборке	3	В сборке 6 твэлов кольцевых и 3 шестигранных	6 твэлов, расположенных коаксиально	6 твэлов, расположенных коаксиально
Материал оболочки	Al	Al	Сплав Al	Al
Состав топлива (масс. содержание) %	UO_2-Al	UO_2-Al	UO_2-Al	UO_2-Al
Обогащение ^{235}U, %	90	20	90	90
Максимальная температура теплоносителя, °С	-	45	100	100
Максимальный тепловой поток, Вт/м^2	-	2500 кВт/кг ^{235}U	$2\cdot10^6$	$1\cdot10^6$
Выгорание ^{235}U, %	-	-	40	35÷45

Как видно на рис. 24.290, таблетки в результате взаимодействия UO_2 с алюминием приобрели сложную структуру, состоящую из нескольких концентрических слоев, имеющих различный фазовый состав. Наиболее полно он изображен на крайнем правом рисунке. Внешний слой состоит из UO_2 и UAl_3 и очень пластичен. Следующий слой является более хрупким и содержит главным образом UAl_3. Затем следует слой из UAl_3, отличающийся металлическим блеском, за ним располагается слой UAl_3+UAl_4. Центральная часть таблетки состоит целиком из UAl_4. Увеличение объема дисперсной композиции в результате взаимодействия ее компонентов доходило до 10 %. Время облучения таблеток достигало 10 мес., а максимальное выгорание составляло 22 % всех атомов урана.

Типичные характеристики реакторов, использующих дисперсное топливо UO_2-Al, приведены в табл. 24.44.

Дисперсная композиция U_3O_8-Al. Композиция U_3O_8-Al нашла практическое применение в ряде реакторов с высокой энергонапряженностью активной зоны, вследствие того, что этот оксид более стабилен в контакте с алюминием, чем UO_2, однако плотность U_3O_8 ниже плотности диоксида урана.

При температурах выше 600 °С U_3O_8 реагирует с алюминием по реакциям:

$$3U_3O_8 + 4Al \rightarrow 9UO_2 + 2Al_2O_3,$$

$$3UO_2 + 16Al \rightarrow 3UAl_4 + 2Al_2O_3.$$

При нагреве до температуры плавления алюминия и выше наряду с UO_2 образуются также другие интерметаллические соединения:

$$3U_3O_8 + 34Al \rightarrow 9UAl_2 + 8Al_2O_3,$$

$$3U_3O_8 + 43Al \rightarrow 9UAl_3 + 8Al_2O_3,$$

$$3U_3O_8 + 52Al \rightarrow 9UAl_4 + 8Al_2O_3.$$

Реакция алюминия с U_3O_8 протекает с незначительным изменением объема (рис. 24.291), что имеет важное значения для сохранения стабильности твэлов в случае их локального перегрева или случайного подъема температуры.

При облучении пластинчатых твэлов с композицией U_3O_8-Al при расчетной температуре в центре 80 °С до выгораний 16,2–

57,3 % они заметно уменьшали свои размеры (на ~3 % по толщине и ~0,1 % по ширине). Это явление наблюдалось на начальной стадии выгорания (менее 16,2 %). При более глубоких выгораниях дальнейшее уменьшение размеров твэлов практически отсутствовало.

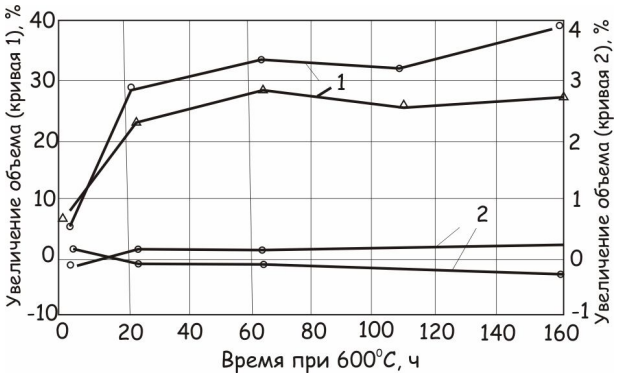


Рис. 24.291. Увеличение объема твэлов пластинчатого типа из смесей:
1 – Al – 52,3 мас.%UO_2; *2* – Al – 55,7 мас.% U_3O_8

Под облучением частицы U_3O_8 спекаются и начинают взаимодействовать с алюминием уже при низких выгораниях. В первую очередь поглощаются мелкие растянутые частицы U_3O_8 . Вероятно, U_3O_8 сначала превращается в UO_2, а затем взаимодействует с алюминием, образуя интерметаллические соединения. Дальнейшее облучение приводит к образованию под воздействием газообразных продуктов деления пор, размеры которых постепенно возрастают. Проведенные исследования показали, что объемное содержание топливной фазы в композиции U_3O_8-Al не должно существенно превышать 40 % вследствие появления заметных объемных изменений из-за ее взаимодействия при облучении с алюминием.

Некоторые характеристики реакторов и используемых в них дисперсных твэлов с композицией U_3O_8-Al приведены в табл. 24.45.

Таблица 24.45

Характеристики реакторов с дисперсной топливной композицией U_3O_8-Al

Параметр реактора	WWR-S, Германия	RA-1, Аргентина	HIFP, США	ATR, США
Назначение, тепловая мощность, Вт	Исследовательский	Исследовательский	Исследовательский, для производства изотопов, $1\cdot10^8$	Для испытаний, $2{,}5\cdot10^8$
Максимальная плоность потока, нейтр./см^2·с	-	$2{,}5\cdot10^{11}$(т.)	$5\cdot10^{15}$ (т.) $4\cdot10^{15}$ (б.)	10^{15} (т.) $1{,}5\cdot10^{15}$ (б.)
Тип твэла, его размеры, мм	Крестообразный	Прямые пластины	Изогнутые пластины, 600×87,5×1,25	Изогнутые пластины, 1237,5×1,25× ×(55÷102,5)
Число твэлов в сборке	-	17	В активной зоне 540 пластин	19
Материал оболочки	Al	Al	Сплав 6061	Сплав 6061
Состав топлива (масс. содержание) %	U_3O_8-Al	45% U_3O_8-Al	35÷40 % U_3O_8-Al-B_4C	U_3O_8 – 69 % сплава 6061 – B_4C
Обогащение ^{235}U, %	-	93	93	93,4
Максимальн. темпер. теплоносителя, °С	-	440	83	340
Выгорание ^{235}U, %	-	20	20	20

Дисперсное ядерное топливо с матрицей из магния. Магний и уран не растворяются друг в друге ни в твердом, ни в жидком состояниях (рис. 24.292). Поэтому дисперсные системы магний–уран и магний–сплавы урана невозможно получить методами плавки и литья. Обычно их приготовляют методами порошковой металлургии при температурах ниже 650 °С, так как в системе U-Mg при более высоких температурах магний плавится.Таблетки изготовляют холодным прессованием и последующим спеканием при температурах ниже 625 °С или горячим прессованием. Стержни можно получать выдавливанием смесей порошков при температурах 550–600 ºС.

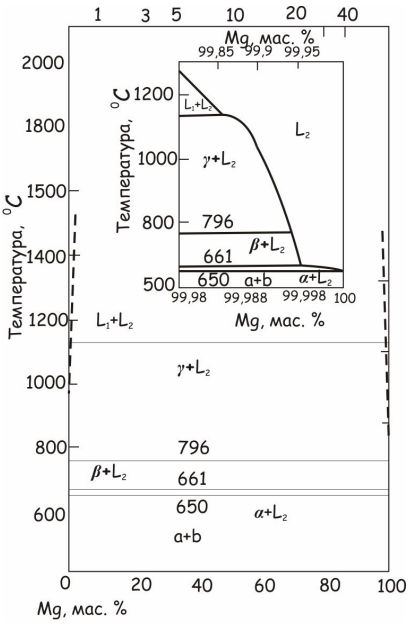


Рис. 24.292. Система уран–магний

Другими важными свойствами магния являются высокая радиационная стойкость (примерно такая, как у алюминия) и более низкое, чем у алюминия, сечение захвата тепловых нейтронов[1]. К недостаткам магния как материала матрицы следует отнести его низкую прочность, особенно при повышенных температурах

Для обеспечения радиационной стойкости дисперсных композиций с матрицей из магния важную роль играет радиационная стойкость частиц топлива и прочностные характеристики оболочки твэла. Так, при облучении композиций уран-магний в оболочке из алюминия увеличение объема достигало 4,41 и 10,2 % при выгораниях 1000 и 3000 МВт·сут./т U соответственно вследствие низкой радиационной стойкости урана, а также недостаточной прочности оболочки и матрицы. Поэтому в дисперсных композициях с маг-

[1] Физическое материаловедение. Т. 6. Ч. 1. – М.: МИФИ, 2008. П. 23.2.1.

ниевой матрицей в качестве топлива обычно используют радиационно стойкие γ-сплавы урана (например, U – 9 % Mo) или диоксид урана, а для оболочек твэлов – прочные сплавы циркония или коррозионно-стойкую сталь, которые способны сдерживать распухание. Для повышения прочности матрицы иногда вместо чистого магния берут какой-либо его прочный сплав (например, сплав с добавкой кремния).

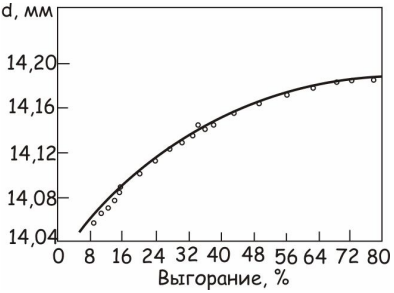


Рис. 24.293. Экспериментальная зависимость изменения диаметра твэла от степени выгорания ^{235}U

На рис. 24.293 приведены результаты изменения диаметра трубчатого твэла Обнинской АЭС с дисперсной композицией (U-Mo)-Mg и оболочкой из коррозионно-стойкой стали в зависимости от степени выгорания. Максимальная температура на внешней оболочке составляла 360–370 °С, а на внутренней – 330 °С.

Из рисунка видно, что изменение диаметра даже при глубоких выгораниях является незначительным и стремится к постоянному значению.

Подобные твэлы успешно эксплуатируются на БАЭС с проектным выгоранием 11,8 МВт·сут./т при обогащении урана изотопом ^{235}U , равным 5 %. Опыт их эксплуатации показывает возможность достижения более глубоких выгораний, превышающих проектное на 60–70 %.

Металлографическое исследование отработанных твэлов показало плотное прилегание магниевой матрицы к частицам топлива и оболочкам. В частицах сплава U – 9 % Mo обнаружена четко выраженная текстура, возникающая при их получении, и незначительная мелкая пористость; вторичные фазы и взаимодействие с матрицей отсутствовали.

Некоторые характеристики реакторов, а также условия работы дисперсных твэлов с матрицей из магния представлены в табл. 24.46.

Таблица 24.46

Характеристики реакторов с дисперсной топливной композицией (U-Mo)-Al

Параметры реактора	Билибинская АТЭЦ	Белоярская АЭС (2-й блок)	Обнинская АЭС
Назначение, тепловая мощность, Вт	Для выработки тепла и электроэнергии, $7{,}2\cdot10^{7}\cdot4$	Электростанция $5{,}6\cdot10^{8}$	Электростанция $5\cdot10^{6}$
Максимальная плоность потока, нейтр./см^2·с	-	-	$5\cdot10^{13}$
Тип твэла, его размеры, мм	Кольцевой, l = 3000	Кольцевой, l = 6000	Кольцевой, l = 1700
Число твэлов в сборке и их размеры	Два коаксиальных, Ø20×0,3, Ø12×0,6	Два коаксиальных, Ø20×0,2, Ø12×0,6	
Материал оболочки	Сталь 08Х18Н10Т	Коррозионно-стойкая сталь	Сталь 08Х18Н10Т
Состав топлива (масс. содержание) %	(U – 9 % Mo) – Mg	(U – 9 % Mo) – Mg	(U – 9 % Mo) – Mg
Обогащение ^{235}U, %	3,0 – 3,3	2,8	-
Теплоноситель	H_2O	H_2O	H_2O
Максимальн. темпер. теплоносителя, °С	280	340	280
Максимальный тепловой поток, Вт/м^2	$7{,}5\cdot10^{5}$	-	$1{,}74\cdot10^{6}$
Выгорание ^{235}U, %	-	-	59

ДЯТ с матрицей из аустенитной стали. Коррозионно-стойкая сталь обладает удачным сочетанием многих ценных свойств: высокой коррозионной стойкостью в воде и других теплоносителях, жаропрочностью и хорошей технологичностью[1]. Она совместима до высоких температур с различными видами ядерного топлива. К недостаткам коррозионно-стойкой стали, как материала матрицы, следует отнести большое сечение захвата тепловых нейтронов и охрупчивание в процессе облучения. В качестве делящейся фазы в композициях с аустенитной сталью нашли применение UO_2, UN, UC и некоторые другие виды керамического топлива. Дисперсные композиции на основе аустенитной стали обычно применяют при высоких температурах.

*Дисперсная композиция UO_2 – коррозионно-стойкая сталь***.** Диоксид урана стехиометрического состава обладает хорошей совместимостью со сталью и не взаимодействует с ней вплоть до ее температуры плавления.

Для приготовления качественных композиций UO_2 – аустенитная сталь необходимо использовать порошки диоксида урана, имеющие одинаковые размеры частиц, плотность и стехиометрию. Форма частиц должна быть эквиаксиальной и приближаться к шаровидной. Желательно, чтобы их состав находился вблизи стехиометрического значения, что снижает возможность протекания реакции взаимодействия частиц с матрицей. Однако в некоторых случаях целесообразно использовать порошок с отношением кислород/металл – 2,08, частицы которого обладают более высокой пластичностью.

Размеры частиц порошка обычно находятся в пределах 50–200 мкм и их необходимо согласовывать с толщиной *активного слоя* (содержащего непосредственно дисперсную композицию топливный материал–матрица) твэла. Наряду с этим, частицы порошка должны иметь необходимую механическую прочность, чтобы не раздавливаться при технологических операциях, и обладать достаточной пористостью для аккумуляции продуктов деления, образующихся в процессе выгорания топлива.

[1] Физическое материаловедение. Т. 6. Ч. 1. – М.: МИФИ, 2008. П. 23.6.7.

Для изготовления дисперсных композиций используют порошки аустенитных сталей или же более пластичные смеси порошков металлов, входящих в состав сталей в соответствующих пропорциях. Обычно в порошки вводят также выгорающие поглотители нейтронов в виде карбида бора B_4C, боридов циркония или ниобия. Компактные изделия из дисперсных смесей порошков получают методом предварительного уплотнения путем прессования или прокатки и последующего спекания, совместным выдавливанием дисперсии с заготовкой оболочки твэла, горячим прессованием и т.д.[1]

Для дисперсных композиций UO_2 – коррозионно-стойкая сталь, приготовленных методами пластической деформации, характерна значительная анизотропия свойств. Так, при 25 °С пределы прочности дисперсии с 30 % UO_2 , полученной прокаткой, составляют в направлении прокатки 408 МПа, а в поперечном направлении – 183 МПа. С повышением температуры анизотропия свойств сохраняется. Степень обжатия при прокатке пластин мало влияет на их прочность.

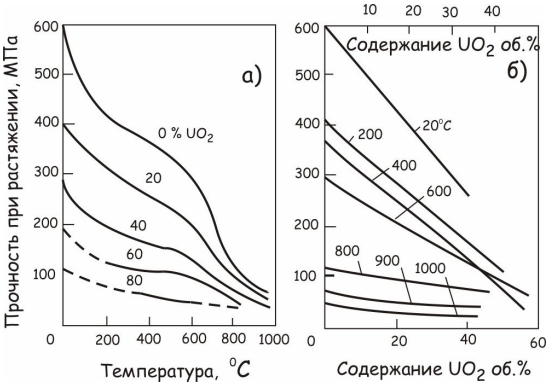


Рис. 24.294. Прочность керметов UO_2–коррозионно-стойкая сталь в зависимости от температуры (*а*) и содержания UO_2 (*б*)

Влияние температуры и объемного содержания UO_2 на прочность композиции UO_2–коррозионно-стойкая сталь, полученной методом совместного выдавливания, показано на рис. 24.294, который показывает уменьшение влияния содержания UO_2 на проч-

[1] Физическое материаловедение. Т. 5. – М.: МИФИ, 2008. П. 18.6.

ность композиции с ростом температуры. Повышение плотности приводит к почти линейному возрастанию прочности при растяжении (рис. 24.295).

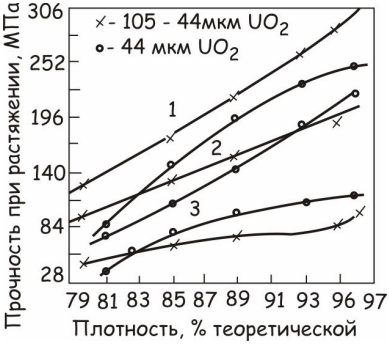


Рис. 24.295. Влияние плотности на прочность пластин дисперсного топлива 30 % UO_2–коррозионно-стойкая сталь:
1, *2* – пределы прочности и текучести при комнатной температуре;
3 – предел прочности при 871 °С

Модуль упругости композиции UO_2–коррозионно-стойкая сталь почти линейно убывает с увеличением объемного содержания диоксида урана (рис. 24.296).

Механические свойства топливных композиций и их радиационную стойкость можно улучшить путем применения частиц топлива сферической формы. При этом улучшается структура композиции, уменьшается анизотропия свойств вдоль и поперек прокатки, а также увеличивается пластичность. Термическая обработка (отжиг) несколько снижает предел прочности и повышает относительное удлинение композиции. ДЯТ UO_2-коррозионно-стойкая сталь со сферическими частицами топлива (28 % UO_2) применяется в дисперсных твэлах реактора СМ-2.

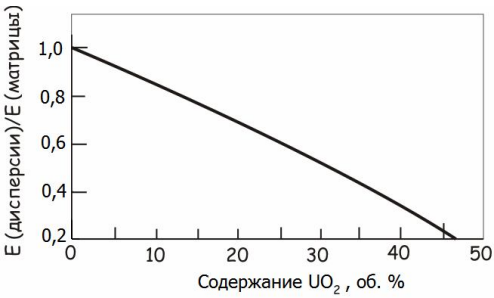


Рис. 24.296. Отношение модулей *E* (дисперсной композиции) к *E* (матрицы) в зависимости от содержания UO_2

Линейное расширение композиций UO_2–коррозионно-стойкая сталь практически не зависит от концентрации UO_2. В то же время ее теплопроводность уменьшается при повышении содержания диоксида урана (рис. 24.297). При малом содержании UO_2 изменение теплопроводности дисперсной комопзиции с ростом температуры подобно тому, какое имеет место в коррозионно-стойкой стали. С увеличением концентрации UO_2 зависимость теплопроводности от температуры изменяется и становится подобной той, которая имеет место для UO_2.

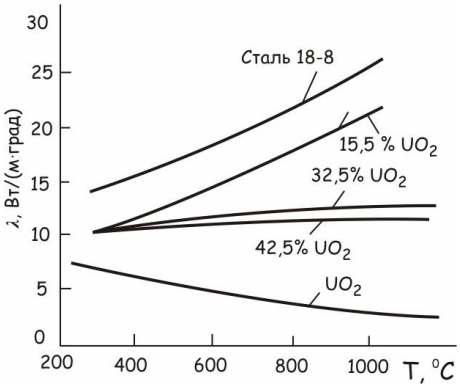


Рис. 24.297. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для композиции UO_2–коррозионно-стойкая сталь с различным объемным содержанием UO_2

Влияние размера частиц UO_2 на твердость дисперсной композиции, содержащей до 25 % UO_2, до и после облучения, а также при последующем отжиге показано на рис. 24.298. Приведенные на нем данные хорошо согласуются с соображениями, высказанными ранее относительно выхода продуктов деления из топлива в матрицу. Твердость композиции с наименьшим размером частиц (7–11 мкм) растет в большей степени как после облучения, так и после отжига дисперсной композиции до 400 °С. Это обстоятельство обусловлено, очевидно, более высокой степенью выхода продуктов деления при этих процессах из мелких частиц в матрицу. После отжига при более высоких температурах твердость падает вследствие, повидимому, перераспределения продуктов деления и образования их скоплений, а также благодаря выходу ГПД из матрицы. Последнее обстоятельство подтверждается данными, согласно которым отжиг облученной дисперсной композиции UO_2–коррозионно-стойкая сталь при 1260 °С в течение 4 ч приводит к выделению до 90 % ГПД.

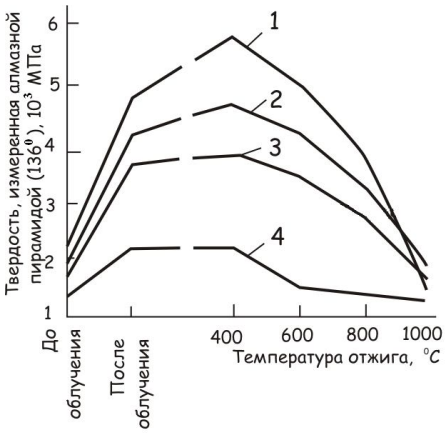


Рис. 24.298. Зависимость влияния облучения и нагрева после облучения на твердость композиции UO_2–коррозионно-стойкая сталь от размера частиц:
1 – 7–11 мкм; *2* – 31–44 мкм; *3* – 88–105 мкм; 4 – оболочка

Влияние температуры и выгорания на радиационную стойкость дисперсных твэлов с сердечником 28–30 % UO_2–коррозионно-стойкая сталь показано рис. 24.299, где широкая заштрихованная полоса разделяет области их стабильности и нестабильности.

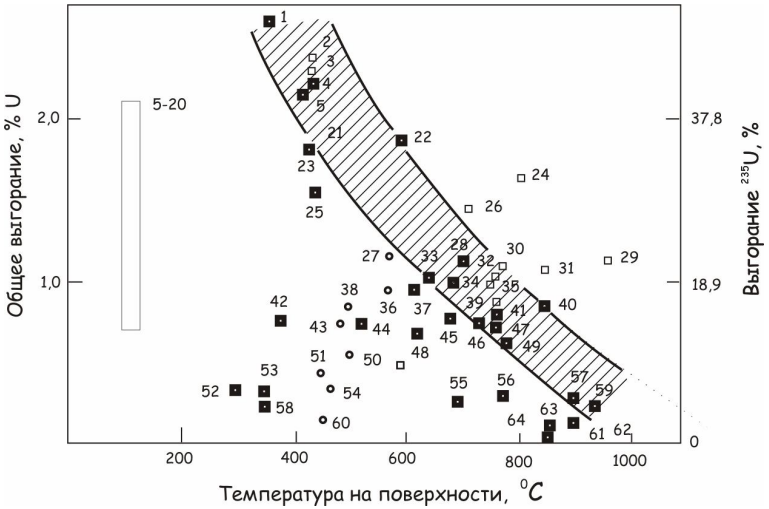


Рис. 24.299. Радиационные характеристики твэлов с дисперсной композицией 18–30 мас.% UO_2–коррозионно-стойкая сталь

При температурах и выгораниях, лежащих выше этой полосы, возможно повреждение твэлов, а при температурах и выгораниях, лежащих ниже ее, твэлы сохраняют целостность и способность удерживать продукты деления. В области, которая изображена в виде заштрихованной полосы, предсказать поведение твэлов затруднительно. Из рис. 24.299 видно, что увеличение температуры и повышение объемной доли топлива снижают радиационную стойкость и уменьшают допустимую глубину выгорания.

Металлографическое исследование облученных до выгорания 52 ат.% пластинчатых твэлов с композицией UO_2–коррозионностойкая сталь с температурой поверхности 700 °С показало следующее. Во время облучения происходит спекание частиц UO_2, исчезают трещины и округляются углы; частицы UO_2 уменьшаются в размерах и отслаиваются от матрицы. Последний эффект наиболее сильно выражен в образцах, в которых наблюдалась пористость в частицах UO_2 и вокруг них. Сравнение микроструктур образцов композиций до облучения (рис. 24.300) и после него (рис. 24.301) показывает характерный пример спекания, которое претерпевают частицы UO_2 во время облучения.

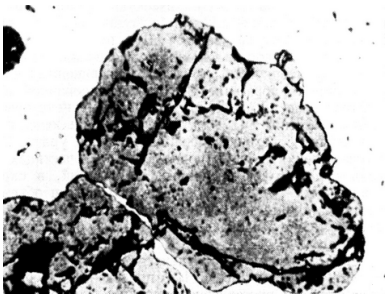


Рис. 24.300. Необлученная композиция UO_2–коррозионно-стойкая сталь с частицами UO_2, имеющими плотность 95 % от теоретической (×500). Шлиф травлен

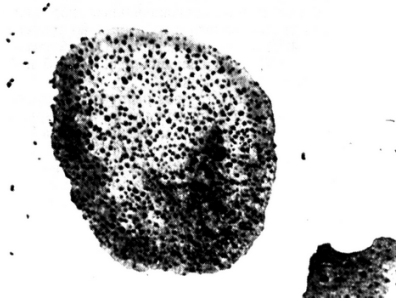


Рис. 24.301. Облученная композиция UO_2–коррозионно-стойкая сталь. Выгорание 30 % ^{235}U (×500). Шлиф не травлен

Во всех образцах в процессе облучения в частицах UO_2 происходило образование сферических пор вместо первоначальных, имевших неправильную форму. Размеры пор возрастали с увеличением выгорания или температуры облучения, что наглядно иллю-

стрируется сравнением рис. 24.301 и 24.302. На рис. 24.302 видно более сильное распухание частиц UO_2 в образце, температура поверхности которого была выше температуры образца, показанного на рис. 24.301, и превышала 1000 °С.

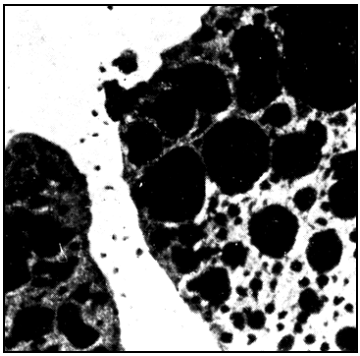


Рис. 24.302. Нетравленый образец дисперсной композиции 25 % UO_2–коррозионно-стойкая сталь, облученная до выгорания 14 % при температуре 1100–1700 °С (×500)

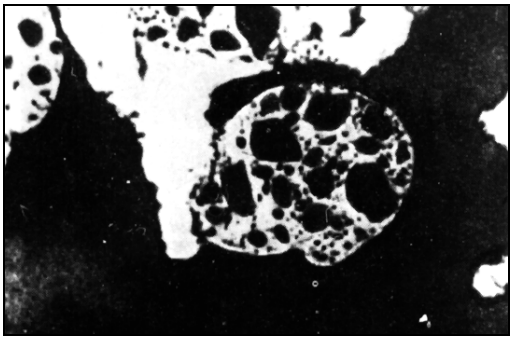


Рис. 24.303. Частица UO_2, облученная до выгорания 9 %. Сдерживающее влияние матрицы отсутствовало вследствие разлома твэла (×250). Шлиф травлен

Матрица сдерживает распухание, но при высоких температурах и давлениях она деформируется путем пластического течения. На рис. 24.303 и 24.304 показаны частицы UO_2, распухание которых соответственно не ограничивалось и сдерживалось матрицей.

Большое различие в размерах пор показывает важную роль матрицы в сдерживании распухания частиц UO_2. Рис. 24.305 иллюстрирует способность частиц UO_2 во время облучения при высоких температурах к пластическому течению к поверхностям разрушения (трещинам, разрывам).

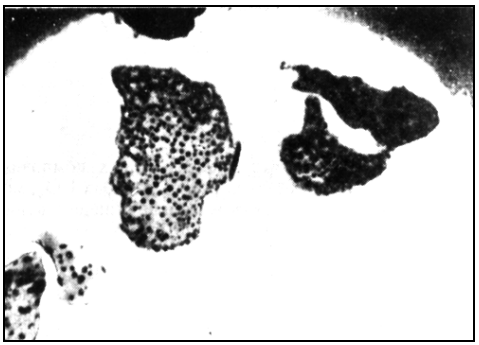


Рис. 24.304. Частицы UO_2, облученные до выгорания 9 %. В процессе выгорания сохранялось постоянное сдерживающее влияние матрицы (×500). Шлиф не травлен

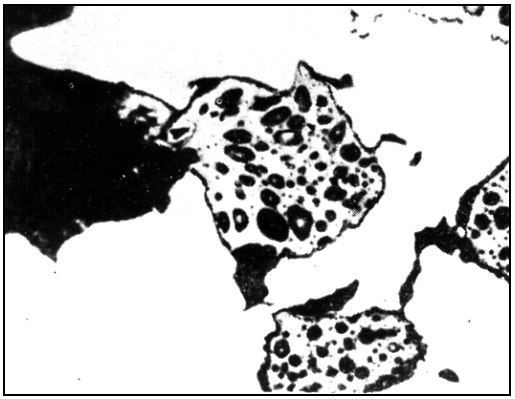


Рис. 24.305. Пластическое течение частицы UO_2 по направлению к разорванной поверхности (×250). Шлиф травлен

Отжиг облученных твэлов с сердечником UO_2–коррозионно-стойкая сталь при 900 °С в течение 200 ч приводит возникновению вокруг частиц UO_2 многочисленных трещин (рис. 24.306). Это обусловлено, по-видимому, тем, что отжиг создает значительное давление ГПД в местах их скопления (твэлы облучались, очевидно, при температурах ниже 900 °С), вызывающее растрескивание матрицы из стали.

Эксперименты по облучению твэлов с сердечниками из композиции UO_2–коррозионно-стойкая сталь, содержащих специально

созданные повреждения, показали хорошую способность этой дисперсной композиции удерживать продукты деления, когда она находится в контакте с жидкометаллическим теплоносителем (Na-K).

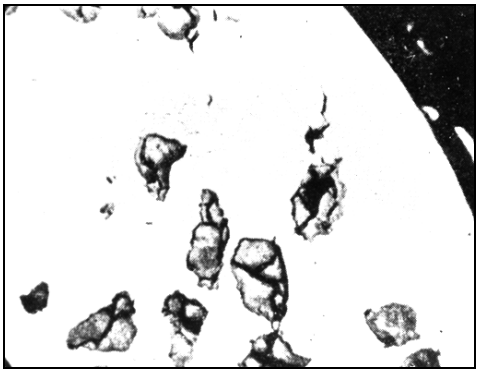


Рис. 24.306. Растрескивание матрицы вследствие высокого давления ГПД при нагреве до 900 °С (×100). Шлиф не травлен

Возможными путями улучшения радиационной стабильности твэлов с дисперсной композицией UO_2–коррозионно-стойкая сталь являются: использование частиц UO_2 сферической формы, увеличение толщины активного слоя твэла и размеров частиц топлива до допустимых пределов, совершенствование технологических процессов производства дисперсных твэлов, т.е. отсутствие строчности и создание равномерного распределения топливных частиц в матрице. Необходимо, чтобы частицы UO_2 имели также высокую прочность для предотвращения их разрушения при технологических операциях и остаточную пористость для аккумуляции газообразных продуктов деления. Матрица дисперсной композиции должна быть прочной и пластичной, чтобы противостоять напряжениям, обусловленным распуханием частиц топлива и давлением ГПД. Важным требованием является также то, чтобы технология изготовления твэлов предотвращала разрушение частиц топлива.

Влияние технологии на величину допустимого выгорания показано на рис. 24.307. Кривая *1* получена для улучшенных композиций, состоящих из частиц UO_2 сферической формы и матрицы с повышенными механическими свойствами, кривая *3* – для компо-

зиций с пониженными механическими свойствами, а кривая *2* – для композиций, полученных по стандартной технологии. Допустимое выгорание для композиций с упорядоченным расположением частиц, имеющих сферическую форму, значительно выше (в ~2 раза). Разработанные технологические методы позволяют создать композиции с объемным содержанием UO_2 от 30 до 50 %, допустимое выгорание которых при температурах до 625 °С может достигать 10 %.

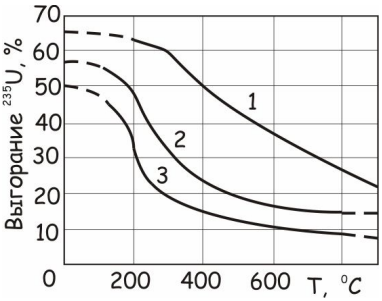


Рис. 24.307. Зависимость допустимого выгорания для композиции UO_2 или PuO_2–коррозионно-стойкая сталь от температуры при массовом содержании делящейся фазы 30 % (обогащение составляет 90 % ^{235}U): *1* – улучшенная композиция; *2* – композиция получена по стандартной технологии; *3* – композиция с пониженными механическими свойствами

Влияние различных видов технологии на радиационную стабильность дисперсий можно проиллюстрировать на следующих примерах. В образцах $(U,Pu)O_2$–коррозионно-стойкая сталь, полученных ковкой; частицы керамики распухали, а там, где произошло повреждение оболочки, в матрице появлялись поры и наблюдался значительный выход газов.

В образцах, полученных прокаткой, матрица была непроницаема для газов, но она хрупко растрескивалась, если распухание частиц не компенсировалось имевшейся в них пористостью. При этом допустимое выгорание зависело от равномерности распределения частиц топлива в матрице.

В случае когда сердечники твэлов в форме стержней получали из спеченных таблеток из композиции $(U,Pu)O_2$–коррозионно-стойкая сталь, а между ними и оболочками твэлов находился слой гелия, распухание практически отсутствовало, выход газов был незначителен (~40 %) и мог происходить из частиц топлива на поверхности сердечников, пористость которых в большинстве случаев была открытая и составляла ~15 %. Выгорание топлива в твэлах проходило при температурах 605–630 °С и достигало 5,8÷16,2 %.

Таблица 24.47

Характеристики реакторов с дисперсной топливной композицией UO_2–сталь

Параметры реактора	SM-1, США	PATHFINDER, США	WBWR, США	SPERT-3, США
Назначение, тепловая мощность, Вт	Электростанция, $4\cdot10^7$	Электростанция, $2\cdot10^8$	Исследовательский, кипящий	Исследовательский, $6\cdot10^6$
Максимальная плоность потока, нейтр./см^2·с)	$7{,}0\cdot10^{13}$ (т.)	В испарителе $3{,}8\cdot10^{13}$ (т.), $1{,}1\cdot10^{14}$ (б.)	$7{,}0\cdot10^{13}$ (т.)	$7{,}0\cdot10^{13}$ (т.) $6{,}4\cdot10^{14}$ (б.)
Тип твэла, его размеры, мм	Прямые пластины, 559×63,5×0,5	Кольцевые, l=1830	Прямые пластины, 940×75×0,76	Прямые пластины, 940×35,6×0,76
Число твэлов в сборке	18	-	38	38
Материал оболочки	Сталь 304	Сталь 316	Сталь 304	Кор.-стойкая сталь
Состав топлива (масс. содержание) %	-0,12% B_4C – кор.-стойкая	UO_2 –кор.-стойкая сталь	UO_2–кор.-стойкая сталь	UO_2–кор.-стойкая сталь
Обогащение ^{235}U, %	93	93	93	93
Максимальн. темпер. теплоносителя, °С	230	440	285	340
Максимальный тепловой поток, Вт/м^2	$6{,}8\cdot10^5$	$2{,}5\cdot10^6$	$6{,}5\cdot10^5$	$6{,}5\cdot10^5$
Выгорание ^{235}U, %	33	20	60	Незначительное

Некоторые характеристики реакторов, использующих дисперсные твэлы с композицией UO_2–коррозионно-стойкая сталь, приведены в табл. 24.47.

Дисперсные композиции с матрицей из никеля. Из возможных дисперсных композиций с никелевой матрицей практическое применение нашла только дисперсия UO_2-Ni, которая используется в советском высокопоточном реакторе СМ-2, работающем на промежуточных нейтронах. Никель имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов (4,6 $см^{-24}$), однако использование нейтронов промежуточных энергий позволяет улучшить баланс нейтронов в активной зоне реактора[1].

Никель совместим с диоксидом урана вплоть до 1400 °С, когда между ними начинается медленное взаимодействие. Структура дисперсных сердечников необлученных пластинчатых твэлов, полученных прокаткой, содержит большое количество вытянутых зерен UO_2, которые расположены цепочками параллельно оболочке. Мелкие зерна чаще имеют сферическую форму, а крупные зерна не монолитны и состоят, по-видимому, из более мелких. Переходной слой между матрицей и оболочкой отсутствует.

Длительный опыт эксплуатации дисперсных твэлов реактора СМ-2 показал, что они обладают высокой размерной и структурной стабильностью. Так, при выгорании 30 % уменьшение плотности дисперсной композиции UO_2-Ni составило 15,2 %, а дисперсного твэла в целом – 6,6 %. При больших выгораниях распухание дисперсной композиции описывается выражением (24.135).

При выгорании 30 % заметные изменения структуры отсутствовали, однако микротвердость оболочки увеличилась более чем в два раза и составила 3750 МПа по сравнению с 1830 МПа до облучения. На основании данных по ступенчатому изотермическому отжигу облученных образцов установлено, что изменения их плотности и пористости начинаются при 300 °С.

Структурный анализ отожженных образцов показал наличие трещин и отсутствие существенных изменений структуры зерна UO_2. Некоторые характеристики реактора СМ-2 и дисперсных твэлов с композицией UO_2-Ni представлены в табл. 24.48.

[1] Физическое материаловедение. Т. 6. Ч. 1. – М.: МИФИ, 2008. П. 23.7.1.

Таблица 24.48

Характеристики реактора СМ-2 с дисперсной топливной композицией UO_2-Ni

Назначение и тепловая мощность, Вт	Максимальная плотность потока, нейтр./см^2·с	Тип твэла, его размеры, мм^2, число твэлов в сборке	Материал оболочки	Состав топлива, обогащение ^{235}U, %	Максим. тем-ра теплоносителя, °С, макс. тепловой поток, Вт/м^2, выгорание ^{235}U, %
Исследовательский, $5\cdot10^7$	$2\cdot10^{15}$(т.) $2\cdot10^{15}$(б.) в ловушке	Прямые пластины, 280×33,4×0,8 54	Ni	UO_2-Ni 90	80 $6\cdot10^6$ 35

Дисперсное ядерное топливо с матрицей из тугоплавких металлов. Тугоплавкие металлы представляют значительный интерес для высокотемпературных ЯЭУ вследствие их высоких температур плавления и большой жаропрочности[1]. В качестве топливных материалов в дисперсных композициях на основе тугоплавких металлов целесообразно использовать оксиды, карбиды и нитриды урана и плутония, которые также имеют высокие температуры плавления и, что особенно важно, совместимы с тугоплавкими металлами до высоких температур.

Дисперсные композиции с матрицей из тугоплавких металлов характеризуются хорошей теплопроводностью и удовлетворительной способностью удерживать продукты деления. Радиационные повреждения тугоплавких металлов отжигаются в случае их работы при высоких температурах. Основным фактором, определяющим режимы работы дисперсных композиций с матрицей из тугоплавких металлов и содержание в них топливной фазы, является распухание.

К настоящему времени наиболее изучены высокотемпературные дисперсии UO_2-W и UO_2-Mo, однако сведения об их использовании в ядерных энергетических установках отсутствуют.

[1] Физическое материаловедение. Т. 6. Ч. 1. – М.: МИФИ, 2008. П.23.8.1.

Дисперсная композиция UO_2-W. При приготовлении дисперсии UO_2-W используют следующие методы:

а) горячее ударное прессование, которое заключается в смешивании частиц диоксида урана высокой плотности с порошком вольфрама и прессовании смеси при 1200 °С в матрице ударом высокой энергии;

б) изотермическое горячее прессование, которое проводится в атмосфере инертного газа при 1600–1800 °С и давлении 770 ГПа;

в) вакуумное горячее прессование частиц UO_2, покрытых вольфрамом. Типичный режим прессования: температура 1800 °С, давление 40 ГПа и длительность 20 мин. Используют мелкие частицы диоксида с покрытием, если же они имеют большой диаметр, то перед прессованием их смешивают с мелким порошком вольфрама;

г) прокатка смеси порошков вольфрама и диоксида урана с последующей прокаткой спеченных полос при 2250 °С;

д) совместное выдавливание смеси UO_2-W в оболочках из молибдена при 1800–2000 °С и последующая ротационная ковка при 300 °С для получения дополнительного обжатия до 75 %.

Проблема более высокого по сравнению с вольфрамом коэффициента линейного расширения UO_2 решается путем использования частиц диоксида с низкой плотностью;

Применение высокочистого вольфрама и стехиометрического диоксида урана позволяет исключить образование жидких фаз из оксидов вольфрама и UO_2. Однако при высоких температурах в результате взаимодействия UO_2 и W возможно образование UO_{2-x}, который диспропорционирует (т.е. происходит реакция самоокисления–самовосстановления) на диоксид урана стехиометрического состава и металлический уран. Уран взаимодействует с вольфрамом по перитектической реакции при высоких температурах, близких к температуре плавления урана. Поэтому при изготовлении дисперсии UO_2-W более предпочтительны крупные фракции частиц диоксида урана.

Данные по прочности дисперсной композиции UO_2-W приведены на рис. 24.308. Увеличение объемного содержания диоксида урана сильно снижает прочность композиции. Прокатка приводит к возникновению сильной анизотропии прочностных свойств в об-

разцах; прочность вдоль направления прокатки существенно выше, чем поперек, однако с увеличением содержания частиц UO_2 разность в прочностных свойствах вдоль и поперек прокатки уменьшается.

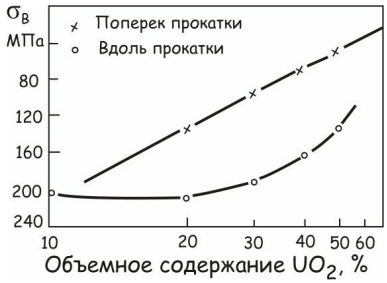


Рис. 24.308. Экспериментальная зависимость прочности композиции W – 40 % UO_2 от объемного содержания UO_2 и направления прокатки

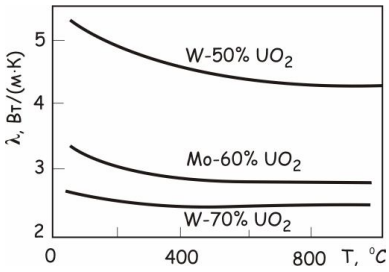


Рис. 24.309. Экспериментальная зависимость коэффициента теплопроводности керметов от температуры

Увеличение объемного содержания диоксида урана снижает теплопроводность композиции UO_2-W (рис. 24.309) и повышает величину коэффициента термического расширения (рис. 24.310).

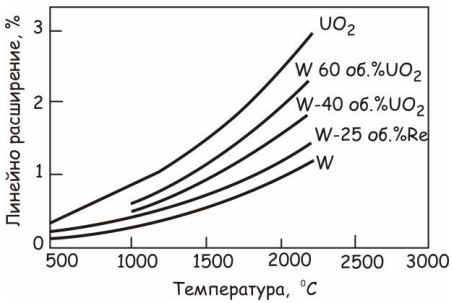


Рис. 24.310. Относительное термическое расширение W, W-Re, W-UO_2 и UO_2

Поведение композиций 60 об.% UO_2-W и 60 об.% UO_2-(W-Re) в оболочке из сплава W-Re-Mo при облучении в зависимости от температуры показано на рис. 24.311. Анализ приведенных данных свидетельствует о том, что композиция UO_2-W ведет себя с выгоранием лучше, чем UO_2-(W-Re). Повышение температуры существенно снижает достижимую глубину выгорания топлива.

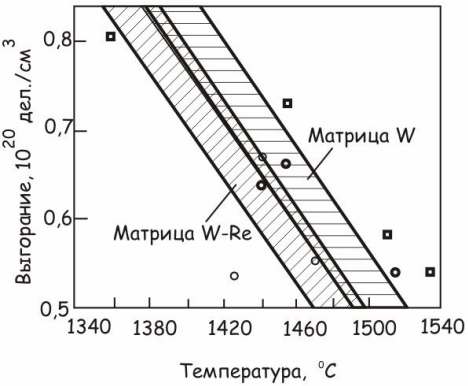


Рис. 24.311. Поведение композиции с 60 об.% UO_2 в матрице из W и сплава W-Re в зависимости от выгорания (□ – матрица из W; ○ – матрица из W-Re): □ , ○ –газовыделение и блистеринг отсутствуют; ○ – есть блистеринг, газовыделение отсутствует; ■, ● – есть газовыделение, блистеринг отсутствует

Дисперсная композиция UO_2-Mo. Технология производства дисперсной композиции UO_2-Mo подобна технологии получения композиции UO_2-W, однако рабочие температуры технологических процессов несколько ниже. При этом следует иметь в виду, что, несмотря на хорошую совместимость, молибден и диоксид урана способны взаимодействовать в восстановительной атмосфере, особенно в условиях циклического изменения температуры, а избыток кислорода в топливе или молибдене может привести к жидкофазному взаимодействию. Последнее обстоятельство используется в одном из технологических процессов получения комопзиции UO_2-Mo, который заключается в следующем. Смесь порошков Mo и U_3O_8 подвергается горячему прессованию при ~1800 °С, в результате чего образуется жидкая фаза U-MoO, которая обволакивает частицы U_3O_8. Это приводит к восстановлению закиси–окиси до диоксида урана стехиометрического состава. После охлаждения дисперсия имеет почти стехиометрическую плотность.

Данные по температурной зависимости теплопроводности дисперсной композиции 60 % UO_2-Mo представлены на рис. 24.309, из которого видно, что она лежит несколько выше аналогичных зависимостей для композиции UO_2-W вследствие, очевидно, более высокой теплопроводности молибдена.

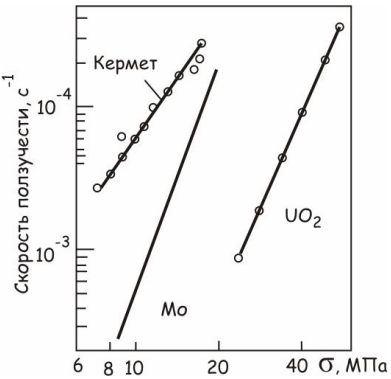


Рис. 24.312. Экспериментальная зависимость ползучести композиций 30 % UO_2-Mo и ее компонентов при 1800 °C

Скорость ползучести дисперсной композиции 30 % UO_2 – Mo при 1800 °C выше скоростей ползучести UO_2 и Mo (рис. 24.312) и уменьшается с ростом диаметра частиц UO_2. Предполагается, что характер ползучести дисперсии определяется скольжением фаз и границ зерен.

Облучение композиции 80 % UO_2-Mo при температуре оболочки 1000 °C и температуре в центре сердечника 1600 °C до выгорания 4 % показало, что при этих условиях композиция обладает удовлетворительной радиационной стойкостью.

ДЯТ с оксидной матрицей. Тугоплавкие оксиды металлов, имеющие малые сечения захвата нейтронов, такие как BeO, Al_2O_3, MgO и некоторые стекла, представляют определенный интерес для использования в качестве матриц дисперсных топливных композиций в высокотемпературных реакторах вследствие их хорошей жаропрочности. Однако они являются хрупкими при пониженных температурах, хуже чем металлы удерживают ГПД и имеют, за исключением BeO, низкую теплопроводность. Оксиды бериллия, алюминия и магния образуют с диоксидом урана диаграммы эвтектического типа с температурами плавления эвтектики 2170, 1915 и 2280 °C. Соответственно, дисперсные композиции на их основе имеют структуру, состоящую из зерен UO_2 и окружающей их эвтектики. Свойства оксидного дисперсного топлива во многом зависят от свойств оксидной матрицы. До последнего времени применение в реакторах нашла только дисперсная композиция UO_2-BeO вследствие хорошей замедляющей способности оксида бериллия и его высокой теплопроводности.

Технология изготовления дисперсного топлива UO_2-BeO включает в себя следующие методы:

а) горячее прессование смеси порошков UO_2 и BeO при температурах 1500–1800 °C, которое позволяет достигнуть плотности 90–98 % ТП;

б) холодное прессование и спекание в две стадии при температурах 1000–l200 °С и 1600–l800 °С, что дает возможность получить плотность 94–98 % от теоретической, при этом содержание UO_2 в топливе находится обычно в пределах 5–30 %;

в) мундштучное прессование и последующее спекание изделий при 1600–1800 °С;

г) горячее ударное прессование при температурах выше 1000 °С.

Термическое расширение диоксида урана значительно больше, чем у оксида бериллия, поэтому после высокотемпературной обработки композиции UO_2-BeO охлаждение может привести к усадке частиц диоксида урана в матрице из оксида бериллия. Следствием этого являются напряжения в частицах диоксида урана, их отслоение и даже разрушение, однако матрица при этом остается неповрежденной.

Значительный интерес представляет также использование для приготовления дисперсной композиции UO_2-BeO сферических частиц UO_2, покрытых слоем оксида бериллия. Они лучше удерживают продукты деления и позволяют проводить технологические операции на воздухе.

Одно из наиболее интересных свойств оксида бериллия – высокая теплопроводность, которая при комнатной температуре лишь немногим хуже, чем у меди. С повышением температуры теплопроводность быстро падает, но даже при 800 °С теплопроводность оксида бериллия выше, чем у металлического урана. С увеличением объемного содержания частиц UO_2 теплопроводность композиции UO_2-BeO падает (рис. 24.313). Хорошие теплопроводность и прочность тонкоизмельченного оксида бериллия обеспечивают весьма высокую стойкость этой композиции к термическому удару. Состояние поверхности, размер зерен, плотность и объемное содержание диоксида урана влияют на механические свойства композиции UO_2-BeO. К сожалению, при существующей технологии ее производства воспроизводимость механических свойств спеченных образцов невысокая. Модуль упругости при разрыве образца с плотностью более 96 % от теоретической составляет 210–280 МПа. Влияние частиц диоксида урана на снижение прочности спеченной топливной композиции весьма сходно с влиянием пустот эквивалентного объема.

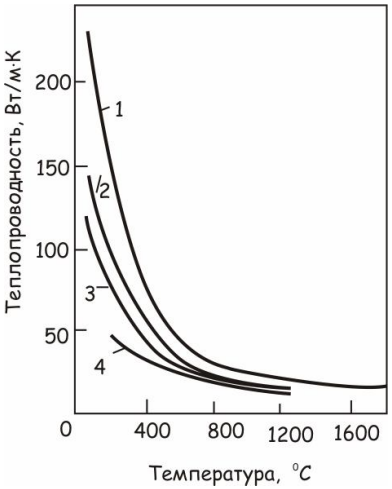


Рис. 24.313. Теплопроводность системы оксид урана-оксид бериллия и чистого оксида бериллия:
1 – плотность оксида бериллия 98 % от теоретической; *2* – 20 об.% диоксида урана–оксид бериллия; плотность 98 % от теоретической (расчет); *3* – 30 об.% UO_2–оксид бериллия, плотность 98 % от теоретической (расчет); *4* – 20 об.% диоксида урана–оксид бериллия, плотность 80 % от теоретической. Для кривых *2* и *3* частицы диоксида урана принимались за пустоты

В отсутствие водяных паров композиция UO_2-BeO довольно устойчива на воздухе, в азоте и кислороде, которые могут использоваться в качестве теплоносителей до 2000 °С. Во влажной атмосфере при температурах выше 1000 °С она корродирует.

При облучении композиции UO_2-BeO в матрице в результате (n,α)-реакций образуется значительное количество гелия, что приводит к увеличению объема BeO. Распухание носит анизотропный характер и вызывает образование микрощелей в поликристаллической структуре, величина и плотность которых зависит от температуры, нейтронного потока и размера зерен материала.

Теплопроводность композиции UO_2-BeO после 10^{18}–10^{19} дел./см^3 уменьшается на 15–20 % по сравнению с исходным значением, прочность после 10^{18}–10^{20} дел./см^3 падает на 20–30 %, а модуль упругости снижается на 20–30 %. Дисперсная композиция UO_2-BeO размерно-нестабильна под действием облучения ($12\cdot10^{26}$ дел./м^3), плохо удерживает газообразные продукты деления и под-

вергается аморфизации при высокой температуре. Увеличение ее объема при 150 °С и флюенсе нейтронов $5 \cdot 10^{24}$ нейтр./м^2 (энергия нейтронов > 1 МэВ) идет линейно и составляет ~1 %. В интервале 10^{24}–10^{25} нейтр./м^2 скорость увеличения объема несколько замедляется. Свойства композиции уменьшались примерно в три раза при увеличении температуры облучения от 100 до 500 °С. Пузырьки газов гелия и трития, появляющиеся в результате ядерных реакций, образовывались в интервале температур 900–1000 °С при флюенсе быстрых нейтронов $6 \cdot 10^{25}$ нейтр./м^2.

Наиболее стабильны композиции с крупными размерами частиц UO_2 (~100 мкм). Матрица в таких композициях при облучении не теряет кристаллической структуры. Важное значение для радиационной стабильности дисперсной композиции имеет величина кислородного коэффициента частиц UO_2. При больших величинах кислородного коэффициента частиц UO_2 выделение газообразных продуктов деления увеличивается вследствие большой скорости диффузии.

При высоких объемных содержаниях UO_2 в дисперсных композициях в виде таблеток, облучаемых при высоких температурах поверхности твэла (700–1250 °С), возможно резко выраженное перераспределение топлива и матрицы по радиусу таблетки, а также образование центральной полости.

Выделение газообразных продуктов деления из дисперсного топлива UO_2-BeO зависит главным образом от размера частиц диоксида урана, выгорания и температуры. Имеет значение также образование микротрещин Количество выделившихся продуктов деления при облучении составляет ~1 % при 10^{20} дел./см^3 и ~20 % при 10^{21} дел./см^3. Газовыделение из частиц UO_2 в оболочке из BeO и в матрице из этого же материала составляет лишь 10^{-3} %.

Частицы UO_2 с покрытием из оксида бериллия значительно лучше удерживают ГПД, чем непокрытые.

Предполагают, что композиции UO_2-BeO смогут выдерживать облучение быстрыми нейтронами до $2 \cdot 10^{25}$ нейтр./м^2 при 650 °С и $4 \cdot 10^{25}$ нейтр./м^2 при 1000 °С**.** Некоторые характеристики реакторов, использующих дисперсные твэлы с композицией UO_2-BeO, приведены в табл. 24.49.

Таблица 24.49

Характеристики реакторов с дисперсной топливной композицией UO_2-BeO

Параметры реактора	EBOR США	ML-1, США
Назначение, тепловая мощность, Вт	Экспериментальный, $1 \cdot 10^7$	Исследовательский, $3{,}3 \cdot 10^6$
Максимальная плоность потока, нейтр./см^2·с)	$1{,}6 \cdot 10^{13}$ (т.) $9{,}0 \cdot 10^{13}$ (б.)	$7{,}4 \cdot 10^{12}$ (т.) $1{,}7 \cdot 10^{13}$ (б.)
Тип твэла, его размеры, мм	Стержневой, l = 1919, Ø 8,9	Стержневой, l = 558,8
Число твэлов в сборке	18	12 твэлов, внешнего ряда дисперсионные; 9 твэлов внетреннего ряда керамические
Материал оболочки	Хастеллой X	Хастеллой X
Состав топлива, масс. содержание	UO_2-BeO 26%	UO_2-BeO, 33 %
Обогащение ^{235}U, %	62,8	93
Теплоноситель	He	N_2
Максимальн. темпер. теплоносителя, °C	691	650
Максимальный тепловой поток, Вт/м^2	$1{,}6 \cdot 10^5$	$4{,}3 \cdot 10^5$
Выгорание ^{235}U, %	20000 МВт·сут/т.	3,6 (за 10 000 ч)

Контрольные вопросы

1. Какие особенности характерны для дисперсного ядерного топлива?
2. Опишите структуру идеальной дисперсной топливной композиции.
3. Какие факторы влияют на размеры частиц топлива в дисперсных композициях?
4. От чего зависит объемная доля топлива в матрице?
5. Какая структура характерна для реального необлученного дисперсного ядерного топлива?
6. Какими свойствами должен обладать материал матрицы дисперсного ядерного топлива?
7. Какими свойствами должен обладать материал топливной фазы?
8. Приведите примеры реальных топливных композиций.

9. Как можно оценить физические и механические свойства конечной дисперсной композиции?

10. Какие виды дисперсного топлива относятся к термодинамически равновесным?

11. Какие основные факторы влияют на скорость протекания процесса взаимодействия между частицами топлива и матрицей в термодинамически неравновесных системах?

12. Какие причины ограничивают работоспособность дисперсных топливных композиций?

13. Как влияют температура и выгорание на распухание дисперсного ядерного топлива?

14. Назовите достоинства алюминиевой матрицы.

15. Какие особенности имеет диаграмма системы алюминий-уран?

16. Какие интерметаллиды образуются в системе U-Al?

17. Каковы особенности образования соединения UAl_4?

18. Какие фазы и структурные составляющие имеют сплавы системы Al – UAl_4?

19. Как влияет содержание и вид интерметаллида UAl_x на радиационную стойкость дисперсной топливной комопзиции?

20. Каковы особенности поведения под облучением композиций алюминий-уран?

21. Приведите примеры использования композиции UAl_x-Al.

22. Как введение в сплавы системы U-Al легирующих добавок (кремния, циркония или олова) влияет на свойства и радиационную стойкость дисперсных композиций?

23. Какие преимущества обеспечивает система UO_2-Al?

24. Опишите процесс взаимодействия в композициях UO_2-Al.

25. Приведите примеры использования композиции UO_2-Al.

26. Почему радиационная стойкость композиции U_3O_8-Al лучше, чем у UO_2-Al?

27. В каких случаях целесообразно применение магниевой матрицы?

28. Приведите примеры использования композиций с магниевой матрицей.

29. Опишите технологию изготовления дисперсной композиции UO_2-коррозионно-стойкая сталь?

30. Как влияет содержание и размер топливных частиц на свойства и радиационную стойкость композиции UO_2- коррозионно-стойкая сталь?

31. Как изменяется под облучением структура композиции коррозионно-стойкая сталь – диоксид урана?

32. Приведите примеры использования композиций UO_2- коррозионно-стойкая сталь?

33. Какой вид топлива используется в дисперсных композициях с никелевой матрицей?

34. Какие методы используются для изготовления дисперсных топливных композиций с матрицами из тугоплавких металлов?

35. Где применяются композиции с матрицами из тугоплавких металлов?

36. В чем состоят достоинства и недостатки оксидных матриц?

37. Как ведет себя под облучением композиция UO_2-Be?

24.7. Дисперсное ядерное топливо на основе микротвэлов

Микротвэл (МТ) – это сферическая частица ядерного топлива (микросфера, также называемая керном), покрытая барьерными слоями, предотвращающими выход ПД за пределы микротвэла. Дисперсное ядерное топливо на основе МТ представляет собой либо свободную засыпку МТ, либо композицию из МТ равномерно распределенных в графитовой матрице. Таким образом, ДЯТ на основе МТ отличается от рассмотренного ранее ДЯТ (см. п. 24.6) тем, что топливные частицы имеют дополнительные барьерные покрытия способствующие снижению выхода ПД и ослабляющими физико-химическое взаимодействие топлива с матрицей.

ДЯТ на основе МТ находит свое применение в действующих экспериментальных энергетических установках (разработки НПО «Луч») и является основным видом топлива для существующих, строящихся и разрабатывающихся высокотемпературных газографитовых реакторов (ВТГР).

При разработке и создании высокотемпературных газографитовых реакторов с гелиевым теплоносителем в первоначальных проектах предполагалось использовать в качестве топлива дисперсные композиции с матрицей из графита, содержащей равномерно распределенные частицы простых и смешанных дикарбидов урана и тория, совместимых с графитом до высоких температур. Однако их поведение под облучением оказалось неудовлетворительным из-за большой утечки ПД в теплоноситель, которые плохо удерживаются карбидными частицами и пористой матрицей. Выгорание такого дисперсного топлива могло привести к недопустимо высокому радиоактивному загрязнению трубопроводов и оборудования контура охлаждения реактора, что сделало бы невозможным его нормальную эксплуатацию, а также проведение планово-профилактических и ремонтных работ. Кроме того, при получении таких дисперсных композиций возникали также трудности технологического характера, обусловленные пирофорностью и гигроскопичностью частичек карбидного топлива.

Эти недостатки были успешно устранены при использовании технологии МТ, путем нанесения на частицы топлива, которым

придавали сферическую форму, защитного покрытия, состоящего либо из пироуглеродных (РуС) слоев, либо из слоев РуС, между которыми располагался карбидный слой. Частицы топлива с пироуглеродными (ПИУ) или пироуглеродокарбидными (ПИУК) покрытиями являются микротвэлами, причем ПИУ- и ПИУК-покрытия в иностранной научно-технической литературе обычно называют соответственно BISO- и TRISO-покрытиями. Применение МТ позволило резко снизить утечку ПД в теплоноситель и довести ее до приемлемого уровня.

Попытки использования МТ в виде свободной засыпки в каналах графитовых блоков ВТГР оказались неудачными ввиду недопустимо большой усадки такой засыпки по высоте, которая, например, превышала 18 % после облучения флюенсом быстрых нейтронов $7{,}5 \cdot 10$ нейтр./см^2 при 1020 °С. Удовлетворительные результаты были получены лишь при диспергировании МТ в графитовой матрице и применении таких дисперсных композиций в качестве топливных сердечников в твэлах и ТВС.

Дисперсное топливо на основе МТ имеет более высокую теплопроводность по сравнению с насыпным слоем МТ, что заметно снижает градиент температуры по их объему и усиливает сопротивление оболочки МТ внутреннему давлению ГПД, так как графитовая матрица подвержена слабому изотермическому сжатию при облучении; она также частично удерживает твердые ПД, что способствует меньшему загрязнению теплоносителя при повреждении покрытия МТ и дает возможность снизить требования по утечке ПД из МТ.

Другими ценными свойствами графита, из которого изготавливаются также компоненты твэлов и ТВС для ВТГР, являются: низкое сечение захвата тепловых нейтронов, удовлетворительная радиационная стойкость, хорошие теплофизические и прочностные характеристики при высоких температурах, что дает возможность получать в активных зонах ВТГР большое объемное тепловыделение и недостижимые в других реакторах высокие температуры. Одновременно графит служит хорошим замедлителем и отражателем нейтронов[1].

[1] Физическое материаловедение. Т. 6. Ч. 1. – М.: МИФИ, 2008. П. 23.9.1.

24.7.1. Дисперсные твэлы и ТВС ВТГР

К настоящему времени созданы опытные (Драгон, Пич-Боттом, AVR) и прототипные (Форт-Сент-Врейн и THTR-300), а также строятся и проектируются новые высокотемпературные реакторы. Для них разработаны стержневые и шаровые твэлы, а также призматические тепловыделяющие сборки.

Стержневые твэлы применялись только на начальной стадии создания ВТГР и имеют перспективы применения в специальных энергетических реакторах. Опыт эксплуатации реакторов типа ВТГР показал, что шаровые твэлы (рис. 24.314) и призматические ТВС (рис. 24.315) имеют целый ряд преимуществ по сравнению со стержневыми твэлами, вследствие чего они и будут, по-видимому, использоваться в дальнейшем.

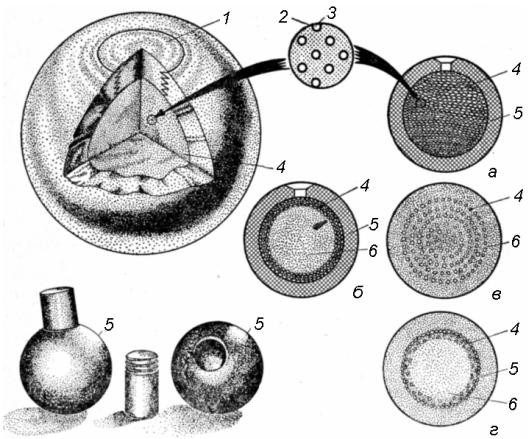


Рис. 24.315. Шаровые твэлы:
а – полый графитовый шар, заполненный покрытыми топливными частицами в смеси с порошком графита; *б* – МТ размещаются на внутренней поверхности полой сферы графитового шара, остальной объем внутренней полой сферы заполнен графитовой массой; *в* – смесь топливных частиц с графитовым порошком в виде шаровой сферы, окруженной (покрытой) наружной оболочкой из графитовой массы; *г* – смесь топливных частиц наносится прессованием на внутренний графитовый шар, а затем так же прессованием (как на рис *в*) наносится графитовая оболочка; *1* – выход (стык) пробки на сферическую поверхность хорошо заделан (зацементирован); *2* – покрытие пироуглеродом каждой частицы (толщиной ~100 мкм); *3* – сферические топливные частицы (≥20 мкм); *4* – покрытые топливный частицы, маспределенные в графитовой матрице; *5* – пустотелые графитовые шары после механической обработки; *6* – графитовая масса

По технологии изготовления твэлы и ТВС ВТГР подразделяют на сборные и монолитные. Первые из них получают сборкой раздельно приготовленных элементов конструкций и топливных сердечников, в то время как вторые, считающиеся более перспективными, их совместным прессованием и последующей термообработкой сформованных изделий, которая обычно выполняется в два этапа. Вначале при температуре 700 ÷ 1000 °С в атмосфере азота осуществляется коксование связующего, а затем при 1800 ÷ 2000 °С в вакууме частичная графитация коксового остатка связующего, дальнейшее спекание топливного сердечника, обезгаживание и стабилизация размеров.

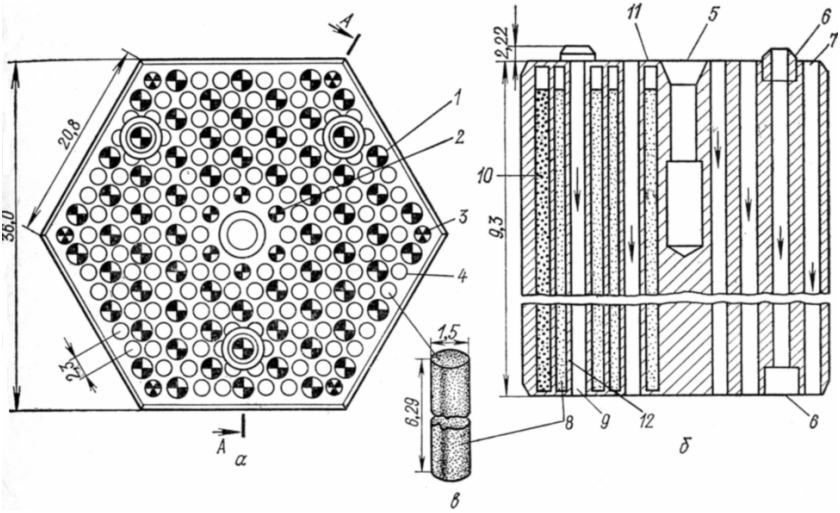


Рис. 24.314. Призматический твэл для реактора HTGR:
а – вид сверху; *б* – сечение А–А; *в* – топливный стержень (микротвэлы распределенные в графите); *1* – отверстие (Ø 21 мм) для теплоносителя (66 отверстий); *2* - отверстие (Ø 18 мм) для теплоносителя (6 отверстий); *3* - отверстие (Ø 12,7 мм) для выгорающего поглотителя (6 отверстий); *4* - отверстие (Ø 15,9 мм) для топлива (132 отверстия); *5* - отверстие для манипулятора выгрузки топлива; *6* – точка крепления (3 точки); *7* – поток гелия; *8* – канал для топливных стержней; *9* – канал для теплоносителя; *10* – стержень выгорающего поглотителя; *11* – цементно-графитовая пробка; *12* – графит

Дисперсные топливные композиции для твэлов и ТВС ВТГР приготовляют многими методами. Один из них, например, заключается в смешивании МТ с порошками природного графита, нефтяного кокса и сажи, к которым в качестве связующего вещества добавляется термореактивная смола. Из смеси холодным прессованием и последующим двухстадийным спеканием при ~800 и 1800–1900 °С изготавливают компактные топливные сердечники с плотностью матрицы ~1,75 г/см^3. При этих операциях происходит разрушение части МТ, причем доля МТ с разрушенным покрытием доходит до $(2 \div 5)\cdot 10^{-6}$.

В другом методе формование сплошных или полых топливных сердечников осуществляют с помощью инжекторного литья нагретой вязкой смеси, состоящей из МТ, смолы и графитового порошка. Затем их также подвергают высокотемпературной термообработке. Доля МТ с разрушенным покрытием при использовании этого метода обычно несколько ниже, чем предыдущего.

Матричный графит дисперсных топливных композиций состоит из кристаллических зерен графита, связанных между собой перемычками из неграфитированного коксового остатка связующего. Его свойства зависят от соотношения между графитированной и неграфитированной составляющими.

В топливных сердечниках количество матрицы, толщина покрытия МТ, диаметр топливных микросфер (МС) и концентрация МТ находятся между собой в определенном соотношении, которое обеспечивает требуемый запас реактивности реактора путем создания необходимой концентрации делящегося нуклида и топливного сырья. Обычно содержание урана и тория в топливных сердечниках составляет от 0,75 до 1,5 г/см^3. Готовые твэлы и ТВС перед загрузкой в активную зону ВТГР подвергаются тщательному контролю. Он заключается в определении однородности распределения МТ в матрице, контроле ее плотности, а также степени технологического загрязнения ураном и торием, которое имеет место при высокотемпературной термообработке. Контролируются также размеры, отклонения которых от номинальных должны укладываться в требуемые допуски. В случае шаровых твэлов дополнительно измеряется их сопротивление циклическим ударам.

24.7.2. Микротвэлы и их конструктивные особенности

Характеристики топливных микросфер. Среди многих факторов, влияющих на сохранение целостности покрытия МТ и выход из них ПД, большое значение имеет величина диаметра топливных МС, степень их сферичности, гранулометрический состав и плотность. Очевидно, что для снижения выхода ПД в виде ядер отдачи из МС диаметр последних должен быть намного больше удвоенной длины пробега осколка деления в топливе, которая, например, для диоксида урана составляет 9,4 мкм. Несложные расчеты показывают, что при диаметре МС из UO_2 100 мкм ее будет покидать в виде ядер отдачи ~15 % образовавшихся ПД, а при диаметре 400 мкм – всего лишь ~3 %. Увеличение диаметра МС не только способствует снижению утечки ПД, но и повышает загрузку ядерного топлива, что особенно важно при применении в качестве топлива низкообогащенного урана. Из этих соображений диаметр МС иногда доводят до 900÷1000 мкм. Однако с повышением диаметра растет температура внутри МС и увеличивается уровень напряжений в слоях покрытия, что требует оптимизации диаметра МС с учетом конкретных условий работы топлива. В большинстве случаев он находится в пределах 300÷600 мкм.

Отклонение от сферической симметрии МС оказывает неблагоприятное воздействие на эксплуатационные характеристики МТ. Оно увеличивает термические градиенты в объеме МТ и повышает уровень напряжений в слоях покрытия. Детальный анализ показывает, что сильные, но локальные отклонения от сферичности типа вздутий вызывают меньшие напряжения в слоях покрытия, чем слабые, но «глобальные» изменения формы МС. Обычно стремятся к тому, чтобы отклонение произвольно выбранного диаметра МС от его среднего значения не превышало 5 %.

Разброс значений диаметров МС, который существует, как правило, в пределах каждой технологической партии, вызывает соответствующий разброс в уровне напряжений в покрытии МТ. Это приводит к тому, что на одних МТ покрытие может разрушиться значительно раньше, чем на других, вызывая тем самым нежела-

тельные утечки ПД. В этой связи гранулометрический состав МС также должен находиться в определенных пределах, зависящих от технологии производства МС и условий выгорания топлива. Так, допустимый разброс значений диаметра МС из UO_2 для реактора ВГ-400 составляет 450÷550 мкм.

Величина плотности МС тесно связана с их прочностью и скоростью распухания в процессе облучения. Для обеспечения высокой радиационной стабильности плотность МС должна быть ниже теоретической, так как поры представляют микрообъемы, в которые выделяются ПД и где они могут накапливаться. Это снижает твердое и газовое распухания МС, а также уменьшает давление газов внутри МТ. Поэтому при увеличении расчетной глубины выгорания топлива, что сопровождается повышением количества образующихся ПД, плотность МС должна снижаться. Однако при этом происходит уменьшение прочности МС, что ухудшает сопротивление МТ разрушению при технологических операциях. Исходя из этих соображений МС изготавливают с плотностью, которая зависит от принятой технологии, а также глубины выгорания топлива и обычно находится в пределах 80÷90 % ТП.

Типы покрытий и назначение входящих в них слоев. Покрытия на МС играют ту же роль, что и металлические оболочки твэлов энергетических реакторов: предотвращают выход продуктов деления в теплоноситель, защищают сердечник от воздействия теплоносителя и повышают механическую прочность МТ в целом. Кроме того, они выполняют и специфические функции: уменьшают диффузию и миграцию топлива при высоких температурах, защищают матрицу дисперсных композиций от радиационных повреждений продуктами деления, предохраняют топливо от контакта с воздухом и влагой при технологических операциях и способствуют более равномерному распределению топлива в матрице.

К настоящему времени наибольшее применение получили два типа покрытий (рис. 24.316). МТ с температурой центра, не превышающей 1000 °С, обычно имеют ПИУ-покрытие с двумя пироуглеродными слоями (рис. 24.316, *а*). При более высоких температурах подвижность твердых ПД возрастает, и некоторые из них становятся способными мигрировать через двухслойное покрытие, вследствие чего утечка ПД увеличивается.

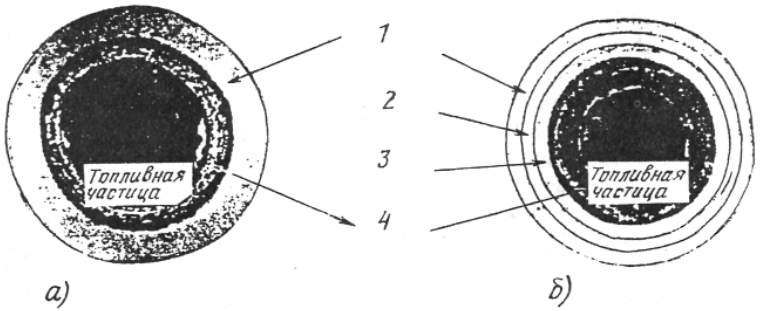


Рис. 24.316. Типы микротвэлов с пироуглеродным покрытием (*а*) и с пироуглеродо-карбидным покрытием (*б*):
1 – внешний плотный слой изотропного пироуглерода; *2* – барьерный слой из карбида кремния; *3* – внутренний плотный слой изотропного пироуглерода; *4* – буферный слой пористого пироуглерода

Для снижения утечки ПД были разработаны более сложные четырехслойные ПИУК-покрытия, содержащие наряду со слоями РуС промежуточный карбидный слой, например из карбида кремния SiC (рис. 24.316, *б*). Температура в центре МТ с таким покрытием не должна превышать 1500 °С, так как при более высоких температурах его удерживающие свойства оказываются неудовлетворительными.

В покрытиях первого типа пироуглеродный слой, непосредственно прилегающий к топливной МС и называемый буферный (слой РуС1), имеет низкую плотность ~0,9÷1,22 г/см^3 (теоретическая плотность графита 2,27 г/см^3) и аморфную структуру, которая практически не повреждается осколками деления. Функции буферного слоя весьма многообразны. Он воспринимает без передачи последующим слоям покрытия объемные изменения МС, обусловленные ее термическим расширением и распуханием. Буферный слой также защищает вышележащий слой плотного пироуглерода от воздействия осколков деления. В процессе выгорания топлива в порах буферного слоя происходит накопление вышедших из МС продуктов деления, что уменьшает давление газообразных и легколетучих ПД на покрытия МТ, снижая тем самым напряжения в его слоях.

При низких выгораниях и высоких температурах облучения (≥900 °С) на границе раздела топливная микросфера–буферный слой в зоне шириной ~20 мкм наблюдается повышение плотности пористого пироуглерода вследствие его дополнительной графитации под облучением. Плотность этого участка буферного слоя, называемого плотным буферным подслоем, доходит до 2,2 г/см^3.

Наружный слой пироуглерода (слой PyC2) является изотропным и имеет высокую плотность, составляющую 1,85 ÷ 1,95 г/см^3. Он практически непроницаем для ГПД, а также ряда твердых ПД (Nb, Zr, Ru, а в случае оксидных МС – Ce и Y). Способность этого слоя препятствовать утечке ПД и противостоять разрушению при облучении определяется плотностью, анизотропией, толщиной и микроструктурой. Под облучением слой PyC имеет тенденцию к сжатию, которое можно, по-видимому, компенсировать нанесением дополнительного промежуточного слоя.

Существенный недостаток слоя PyC2, заключается в том, что он не является надежным барьером для таких твердых ПД, как ^{90}Sr, ^{110}Ag, ^{140}Ba, ^{144}Cs,коэффициент диффузии которых в нем на несколько порядков выше, чем ГПД. Снизить утечку этих ПД удается при использовании покрытия второго типа, содержащего наряду со слоями, входящими в состав ПИУ-покрытия, еще два дополнительных слоя. В нем на слой PyC2 наносится карбидный слой, проницаемость которого твердыми ПД при 1100 ÷ 1300 °С в 100 ÷ 1000 раз меньше проницаемости слоя PyC2. Этот слой выполняет также ряд важных дополнительных функций. Он придает МТ более высокую прочность, ограничивает развитие трещин, образующихся в прилегающих к нему слоях PyC, а также снижает загрязнение тяжелыми металлами покрытия и матричного графита при высокотемпературных технологических операциях. Его обычно изготавливают из карбида кремния (слой SiC3), хотя он может быть получен и из карбидов других металлов, имеющих низкое сечение захвата нейтронов (ZrC, NbC и др.). Ввиду того, что слой SiC обладает высокой твердостью, очень хрупок и легко растрескивается при возникновении в нем растягивающих напряжений, на этот слой наносится плотный слой пироуглерода PyC4, предохраняющий его от механических и химических повреждений, а также повышающий

прочностные характеристики в процессе облучения (препятствует развитию в нем растягивающих напряжений). Таким образом, второй тип покрытия содержит четыре слоя (в порядке следования): буферный, газонепроницаемый из плотного пироуглерода, слой карбида кремния и плотный слой из пироуглерода (слои: PyC1/PyC2/SiC3/PyC4).

Кроме покрытий описанных типов, разрабатываются и исследуются покрытия с улучшенными характеристиками, имеющие карбидный слой из ZrC, а также большее количество слоев покрытия.

В процессе выгорания топлива внутри МТ постоянно накапливаются ГПД, создавая под покрытием значительное давление. В МТ с оксидным топливом к этому давлению добавляется давление смеси газов ($CO + CO_2$), которые образуются в результате химического взаимодействия топливного оксида, а также кислорода, выделяющегося из него при выгорании, с углеродом буферного слоя. Суммарное давление газов под покрытием МТ может достигать весьма большой величины, составляющей несколько десятков МПа. Поэтому МТ можно рассматривать как миниатюрные сосуды высокого давления, а непроницаемые для газов слои покрытия PyC2, SiC3 и PyC4 – как силовые сферические оболочки, которые способны выдерживать это давление.

Толщина слоев покрытия. Выбор толщин покрытия МТ, а также входящих в него пироуглеродных и карбидных слоев является весьма сложной задачей, в которой необходимо принимать во внимание совокупное действие многих факторов. С одной стороны, толщина покрытия должна быть минимальной, чтобы обеспечить максимальную концентрацию топлива в объеме МТ, а с другой – она должна быть достаточной, чтобы покрытие и входящие в него слои выполняли свое функциональное назначение и сохраняли целостность при достижении проектных выгораний. Экспериментальные данные показывают, что суммарная толщина покрытия и диаметр МС взаимно связаны друг с другом и не могут иметь произвольных значений. Для сведения к минимуму вероятности разрушения покрытия отношение его толщины к диаметру МС (относительная толщина) при температуре топлива 1000 °С должно быть не менее ~0,25; с увеличением температуры относительная толщина растет и при 1600 °С должна быть уже не менее ~0,5 (рис. 24.317).

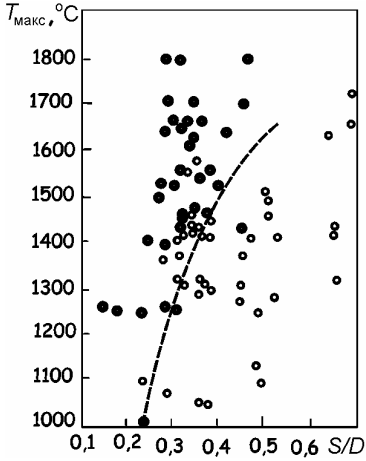


Рис. 24.317. Влияние максимальной температуры облучения и относительной толщины покрытия на стойкость микротвэлов с двух-и трехслойным пиророуглеродным покрытием:
○ – разрушений нет; ○ – разрушилось ~1 % МТ; ● – разрушилось более 1 % МТ;
- – – – граница 1%-ного разрушения МТ при средней температуре облучений

Таким образом, при повышении температуры топлива требуется либо увеличение толщины покрытия, либо уменьшение диаметра МС. При постоянной относительной толщине покрытия для увеличения глубины выгорания топлива необходимо снижать температуру топлива (рис. 24.318).

В пористом буферном слое в соответствии с его функциональным назначением происходит торможение и полная остановка ПД в виде ядер отдачи, образующихся при делении ядер урана как в объеме, так и на поверхности топливной МС. Поэтому толщина этого слоя должна быть заведомо больше длины пробега осколка деления, которая, в свою очередь, зависит от его плотности (для буферного слоя PyC с пористотью 50 % длина пробега осколка деления составляет ~23 мкм). Влияние плотности на минимальную толщину буферного слоя, которая равна длине пробега осколка деления, показано в виде кривой на рис. 24.319.

На рис. 24.319 также представлена и кривая, построенная для буферного слоя с толщиной, составляющей 150 % от минимального значения (наиболее типичная толщина буферного слоя). Эти

кривые, как и следовало ожидать, показывают, что с увеличением плотности пироуглерода длина пробега осколка деления в буферном слое падает, вследствие чего его толщина может быть соответственно уменьшена. При этом, однако, следует учитывать также, что толщина и пористость буферного слоя должны быть такими, чтобы при восприятии эти слоем увеличения объема топливной МС вследствие ее распухания при выгорании топлива во внешних плотных силовых слоях (PyC2 и SiC3) не возникали бы чрезмерные растягивающие напряжения, приводящие к их разрушению.

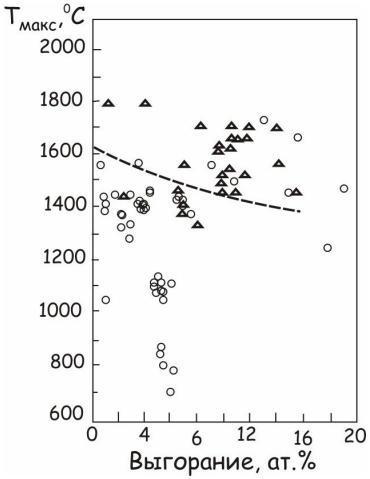


Рис. 24.318. Влияние максимальной температуры облучения и выгорания на ресурс работы микро-твэлов с двух- и трехслойным пироуглеродным покрытием (отношение толщины покрытия к диаметру частицы 0,32): ▲ – разрушений нет; ○ – больше 1 % разрушений

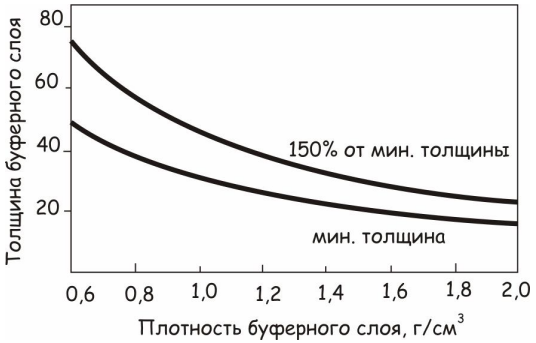


Рис. 24.319. Зависимость минимальной толщины буферного слоя, требуемой для полного торможения в нем продуктов деления в виде ядер отдачи, от его плотности

Еще одно обстоятельство, которое необходимо иметь в виду при определении толщины буферного слоя, состоит в том, что давление газообразных ПД и газов CO-CO_2 (в случае оксидных МС) внутри МТ является функцией выгорания и зависит от суммарного объема пор топливной МС и буферного слоя. На рис. 24.320 показаны соотношения между толщиной буферного слоя плотностью 1,22 г/см^2 и плотностью МС из UO_2, обеспечивающие достижение выгорания 8, 10 и 12 %.

Горизонтальный участок на нижней кривой, полученной для выгорания 8 %, соответствует минимально допустимой толщине буферного слоя, равной длине пробега в нем осколка деления. Таким образом, при заданной плотности топливных МС для повышения глубины выгорания необходимо увеличивать толщину буферного слоя. Эти теоретические расчеты подтверждаются экспериментальными данными, согласно которым суммарная пористость МС и буферного слоя должна составлять 2÷4 % на 1 % выгорания при температуре топлива 1300÷1500 °С.

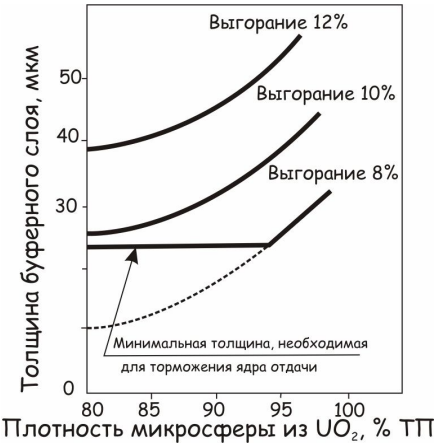


Рис. 24.320. Зависимость выгорания топлива (при дозе $6{,}6\cdot10^{21}$ нейтр./см^2 и температуре 1200 °С) от плотности МС и толщины буферного слоя (плотность последнего 1,2 г/см^3)

Толщина плотных пироуглеродных и карбидного слоев покрытия определяется, главным образом, уровнем возникающих в них радиальных и тангенциальных напряжений и их ростом в процессе выгорания топлива. В свою очередь, напряжения в слоях покрытия зависят от многих факторов, таких, как давление газов в МТ, распухание МС, анизотропия размерных изменений слоев PyC покрытия, физические свойства контактирующих слоев и их изменение в процессе облучения, режим выгорания топлива, условия проведения технологических процессов изготовления МС и т.д.; они также

возрастают с увеличением толщины слоев покрытия по отношению к значениям оптимальным. Так, увеличение толщины буферного слоя от 120 до 240 мкм настолько повышает напряжения в других слоях, что доля МТ с разрушенным при реакторном облучении покрытием возрастает в несколько раз даже при оптимальных толщинах наружного слоя PyC и слоя SiC (40 и 35 мкм соответственно). Обычно требуемая толщина слоев покрытия рассчитывается из условия допустимых напряжений, соответствующих определенной деформации (~0,3 % для слоя SiC). Оценки влияния характеристик МС, толщин слоев и прочности слоя SiC ПИУК-покрытия на ресурс работы МТ, параметры которого обеспечивают выгорание 11,5 %, представлены в обобщенном виде на рис. 24.321.

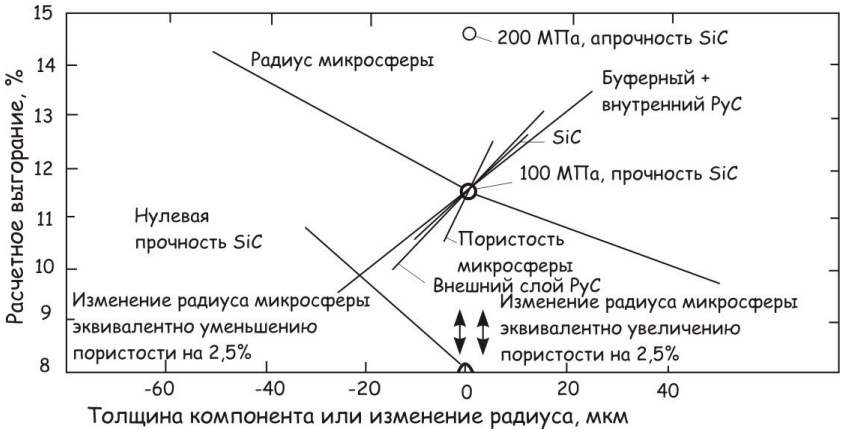


Рис. 24.321. Влияние геометрии и характеристик материалов микротвэлов на ресурс их работы

Расчеты проводились в предположении, что предел прочности σ_f составляет 100 МПа. Можно видеть, что увеличение пористости и уменьшение радиуса МС, повышение толщины слоев SiC3 и PyC4, а также суммарной толщины слоев PyC1 и PyC2 способствуют достижению более глубоких выгораний топлива без разгерметизации покрытия. Среди этих факторов наиболее сильное влияние на глубину выгорания топлива оказывает пористость МС. Важным резервом увеличения ресурса работы МТ является повышение прочно-

сти слоя SiC что может быть достигнуто за счет совершенствования технологии его нанесения (на рис. 24.321 кружками показаны оценочные ресурсы работы МТ с одинаковыми характеристиками, но разным значениями предела прочности слоя SiC, равными 100 и 200 МПа). Типичные характеристики МТ, используемых в некоторых ВТГР, приведены в табл. 24.50. Они имеют некоторые различия обусловленные, главным образом, разными условиями эксплуатации. Безопасная и экономичная работа ВТГР предъявляет высокие требования к качеству МТ. Они должны иметь минимально отклонение от сферичности (как МС, так и покрытия), герметичное покрытие, минимальное технологическое загрязнение слоев покрытия ураном и торием, заданную величину кажущейся пористости, низкое содержание примесей, определенные допуски на размеры и достаточную прочность при раздавливании. Допустимая доля МТ, разрушаемых при технологических операциях, не должая превышать 10^{-4}.

Таблица 24.50

Характеристики микротвэлов ВТГР

Характеристика	Тип реактора				
	AVR	THHP-300	HTGR	HTGR	ВГР-50 ВГ-400
Топливо	$(U,Th)C_2$	$(U,Th)O_2$	$(U,Th)C_2$	ThC_2 (сырье)	UO_2
Диаметр, мкм	~400	~400	~100÷300	~300÷600	~500±50
Толщина буферного слоя PyC1, мкм	~60	~50	~50	~50	~90
Плотность буферного слоя PyC1, г/см^3	~1,0	~1,0	~1,0	~1,0	~1,0
Толщина силового слоя PyC2, мкм	120	30	20	20	60
Плотность силового слоя PyC2, г/см^3	1,95	1,6	-	-	1,85
Толщина силового слоя SiC3, мкм	Нет	Нет	20	20	50
Толщина силового слоя PyC4, мкм	Нет	90	30	40	50
Плотность силового слоя PyC4, г/см^3	Нет	1,9	-	-	1,85

Вследствие большого количества МТ, приходящихся на одну загрузку топлива ($10^{10} \div 10^{11}$ шт.), их качество оценивается статистическими методами получения, накопления и обработки данных измерений с использованием ЭВМ.

24.7.3. Топливные микросферы

Тесная связь ресурса работы МТ с геометрией, размерами и свойствами МС, а также характером их распределения в промышленных партиях заставляет уделять особое внимание технологии изготовления МС и выбору топливных материалов.

Методы получения. Способы изготовления топливных МС (кернов) диаметром в несколько сот микрометров можно подразделить на сухие и водные. Первые из них основаны на методах порошковой металлургии или применении плавки, а вторые используют водные растворы солей урана, тория и плутония.

При применении сухих способов гранулирование топливных материалов (тонко измельченных порошков или спеченных брикетов) может осуществляться различными механическими или физико-химическими методами с использованием сит. Сфероидизация частиц проводится либо путем механической обкатки, либо оплавлением их в дуге или плазменной горелке. Более предпочтительным является способ получения МС путем обкатки порошка на вибрационном сите. Сферические частицы, приготовленные из порошка с помощью различных технологических процессов, сортируют по размерам и спекают в вакууме, инертной или водородсодержащей атмосфере.

Водные способы производства сферических частиц получили более широкое распространение. Они обладают высокой производительностью и позволяют изготавливать микросферы с высокой степенью сферичности, заданной плотностью и требуемым гранулометрическим составом. Среди этих способов наибольший интерес представляет золь-гель-процесс, в котором гранулирование и сфероидизация частиц осуществляются одновременно. Он заключается в приготовлении коллоидных растворов солей урана и тория (золя) и получении из них сферических гелей путем диспергирования золя в органическую жидкую фазу. Вода из капель золя удаля-

ется методами экстракции, в результате чего образуется гелиевая структура. Твердые сферические гели отмывают, сушат, прокаливают и спекают до требуемой плотности. В настоящее время разработаны более производительные золь-гель-процессы, в которых исходные растворы проходят через стадию коллоидного раствора к гелю за одну операцию (внутреннее гелеобразование и гель-поддерживаюшее осаждение) (см. 24.3.1).

Практический интерес представляет также метод получения сферических частиц с помощью ионообменных смол. Он заключатся в загрузке, например, урана в виде уранил-иона в сильно или слабокислые сферические частицы смолы, которые сушатся и прокаливаются до разрушения в инертной атмосфере в псевдокипящем слое. Этот метод предпочтителен при изготовлении микросфер из высокоактивных растворов, получаемых при регенерации отработанного ядерного топлива ВТГР.

Химический состав. В активной зоне ВТГР отсутствуют конструкционные материалы с высоким сечением захвата тепловых нейтронов, что наряду с использованием в качестве теплоносителя гелия, также обладающего малым сечением захвата, позволяет создать благоприятный баланс нейтронов в тепловой области их энергий. В этих условиях в ВТГР целесообразно применять *уран-ториевый топливный цикл* с использованием ^{233}U, который позволяет достигать на тепловых нейтронах коэффициент воспроизводства больше единицы и избегать накопления ^{236}U, обладающего высоким паразитным захватом нейтронов. Однако применение в этом цикле в качестве делящегося изотопа ^{233}U создает большие трудности при регенерации отработанного топлива, что ограничивает его применение. Несколько лучшие перспективы в этом отношении имеет уран-ториевый топливный цикл на высокообогащенном уране (~ 93 % ^{235}U).

Значительный интерес представляет также топливный цикл на обогащенном уране, переработка топлива в котором намного проще и хорошо освоена в промышленных масштабах. Вследствие этого он используется в ВТГР наряду с уран-ториевым циклом. Рассматриваются также возможности других циклов, например

плутоний-ториевого и *уран-плутониевого*, исключающих применение обогащенного урана.

Топливные МС могут содержать делящийся, или сырьевой (т.е. воспроизводящий) материал, а также их смесь. Они обычно изготавливаются из некоторых видов керамического ядерного топлива, имеющих высокие ядерно-физические свойства (низкий паразитный захват нейтронов), хорошую радиационную стойкость, совместимость с пироуглеродом при рабочих и несколько более высоких температурах, способность удерживать ПД, высокую температуру плавления или фазового перехода, большую плотность по делящемуся и сырьевому изотопу, хорошие теплофизические и механические свойства, технологичность т.д. Наиболее полно этим требованиям удовлетворяют простые и сложные карбиды, а также оксиды урана и тория.

При использовании в ВТГР уран-ториевого топливного цикла МС производят из сложных дикарбидов $(U,Th)C_2$ (с отношением Th:U~4:1) или сложных диоксидов $(U,Th)O_2$ (с отношением Th:U~10:1) урана и тория. С целью упрощения процесса переработки облученного уран-ториевого топлива в дисперсных композициях иногда используют два типа МТ. Один из них может иметь, например, МС из топливного сырья в виде ThO_2 диаметром ~600 мкм с ПИУ-покрытием, а другой – МС из UO_2 с обогащением 93 % ^{235}U диаметром ~400 мкм с ПИУК-покрытием. В процессе регенерации отработанного топлива эти два типа МС, которые сильно отличаются диаметрами, отделяют друг от друга и перерабатывают раздельно.

При использовании в ВТГР цикла на обогащенном уране МС изготавливают из диоксида или дикарбида урана; в перспективе рассматривается возможность применения также фосфидов, сульфидов и нитридов урана. Однако технология производства и свойства этих соединений изучены еще недостаточно.

Сравнение карбидных и оксидных сердечников МТ показало, что оксиды являются более предпочтительным топливным материалом. Они имеют более высокую размерную стабильность при больших выгораниях и лучше удерживают ПД в объеме МС. Кроме того, оксиды более технологичны на начальных этапах изготовления МТ (карбиды обладают повышенной пирофорностью и гигро-

скопичностью), а технологические загрязнения ураном и торием слоев покрытия и матричного графита дисперсных композиций при использовании оксидных МС находятся на более низком уровне.

Введение добавок ряда тугоплавких оксидов в оксидные МС благоприятно влияет на удержание ими некоторых твердых ПД в результате химических реакций в твердой фазе. Легирование материала МС позволяет также уменьшить или даже подавить их миграцию в объеме МТ в процессе выгорания топлива.

Одним из важных свойств топливных материалов МС является возможно большая объемная концентрация делящихся изотопов, что позволяет увеличить загрузку U и Th в топливо, а также снизить объемную долю делящейся фазы в дисперсной композиции. Среди соединений урана наиболее высокой плотностью обладает мононитрид, однако высокое сечение захвата тепловых нейтронов азотом ($1{,}88 \cdot 10^{-24}$ см^2) практически исключает его применение в ВТГР. Плотность других соединений убывает в следующей последовательности: UC, UC_2, UO_2 и $(U,Pu)O_2$.

В настоящее время проводится дальнейший поиск соединений урана и тория, обладающих высокой плотностью, а также термической и радиационной стойкостью. В качестве перспективных топливных материалов изучают карбонитриды, оксикарбиды и оксикарбонитриды.

Например, карбонитриды по своим свойствам превосходят некоторые свойства монокарбида и мононитрида. Они имеют более высокую концентрацию урана, чем монокарбид, и более низкое сечение захвата тепловых нейтронов, чем мононитрид.

Топливные МС должны также иметь определенный стехиометрический состав (отношения кислород/металл для оксидных сфер, углерод/металл для карбидных сфер и уран/торий для смешанных оксидов или карбидов урана и тория), который обеспечивает им наиболее высокие эксплуатационные характеристики и минимальное содержание примесей.

Совместимость МС с пироуглеродом. Весьма важным свойством материалов топливных МС является их совместимость с буферным пироуглеродным слоем покрытия. Среди соединений урана и тория лучшей совместимостью с углеродом обладают дикар-

биды урана и тория. UC_2 плавится в контакте с ним при температуре 2430 °С, а ThC_2 – при 2445 °С. Однако оба этих карбида не могут использоваться в виде МС в микротвэлах до таких высоких температур, так как они имеют полиморфные превращения, причем α-UC_2 переходит в β-UC_2 при ~1765 °С, а в случае ThC_2 обладающего тремя полиморфными модификациями, переходы α-ThC_2 ↔ β-ThC_2 и β-ThC_2 ↔ γ-ThC_2 происходят соответственно при температурах ~1440 и ~1495 °С. Согласно диаграмме состояния уран-углерод UC_2 неустойчив при температурах ниже ~1514 °С, однако реакция разложения α-UC_2 → U_2C_3+C даже при высоких температурах протекает крайне медленно и для ее завершения требуются весьма длительные выдержки, составляющие многие тысячи часов (см. рис. 24.203).

Монокарбид урана совместим с углеродом лишь до 1200 °С. При более высоких температурах они взаимодействуют друг с другом, в результате чего UC переходит в UC_2 по протекающей в твердой фазе реакции: UC + C → UC_2, при некоторых условиях возможно также образование полуторного карбида U_2C_3 . Фазовые переходы UC→U_2C_3 и UC→UC_2 сопровождаются изменением объема, что может вызвать растрескивание покрытия. Поэтому монокарбид урана обычно не используется для приготовления МС.

Диоксид урана в незамкнутой системе, допускающей доступ свободного кислорода, которую представляет МС из UO_2 при нанесении на нее буферного слоя покрытия совместим с углеродом, как и мононитрид урана, до 1200 °С. Выше этой температуры UO_2 реагирует с пироуглеродом до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие между ним и UC_2 образующимся в результате этой реакции. Наиболее вероятна последовательность протекания такого процесса следующая. Вначале на UO_2 возникает сплошной карбидный слой из UC и UC_2 появление которого сопровождается выделением CO согласно следующим реакциям:

$$UO_2 + 4C \rightarrow UC_2 + 2CO,$$

$$UO_2 + 3UC_2 \rightarrow 4UC + 2CO.$$

Углерод растворяется в этом слое, диффундируя через него к границе раздела карбида и UO_2, где он взаимодействует с UO_2 по реакции

$$2C + UO_2 \rightarrow UC_2 + 2O.$$

Образующийся при этом кислород в свою очередь диффундирует через карбидный слой к пироуглероду, где он, взаимодействуя на поверхности раздела карбида с углеродом, также образует CO. Самой медленной стадией, контролирующей скорость реакции карбидизации, является диффузия кислорода через карбидный слой.

Иной характер имеет взаимодействие UO_2 с пироуглеродом буферного слоя в замкнутом объеме, который представляет собой микротвэл с герметичным покрытием. В таких МТ химическое взаимодействие сердечников из UO_2 и ThO_2 с пироуглеродом не было обнаружено при температуре 2000 °C и выдержке в течение 500 ч. Однако необходимо отметить, что в отдельных случаях при технологических операциях нанесения на буферный слой плотного слоя PyC (т.е. когда взаимодействующая система UO_2–PyC была замкнута лишь частично) при 2000°C на МС из UO_2 появлялся тонкий карбидный слой. Не было также обнаружено взаимодействия между UO_2 и пироуглеродом при облучении МТ до выгорания 9 ÷ 28 ат. % ^{235}U при 1300–1600 °C. Это обусловлено, по-видимому, быстрым достижением внутри МТ термодинамического равновесия в системе C-CO-CO_2-O, что сопровождается установлением равновесного значения отношения O/U микросферы (при 1200 ÷ 1300 °C оно близко к стехиометрическому значению), также образованием и ростом давления газов CO-CO_2 (CO_2 образуется по реакции $2CO \rightarrow CO_2 + C$) под покрытием МТ. Давление CO-CO_2 тем выше, чем больше исходное отношение O/U оксидного топлива. Наступающее термодинамическое равновесие препятствует дальнейшему восстановлению диоксида урана и образованию дикарбида.

В случае разгерметизации покрытия МТ взаимодействие PyC с UO_2 будет идти так же, как и в незамкнутой системе, и он может полностью превратиться в UC_2 .

24.7.4. Строение и свойства покрытий

Способность покрытия удерживать ПД в объеме МТ определяется как низкой диффузионной подвижностью ПД в его слоях (осо-

бенно в слое SiC), так и сохранением целостности всего покрытия или по крайней мере некоторых его слоев к концу кампании топлива. Свойства покрытий во многом определяются технологией получения и связанными с ней структурой и свойствами материалов, а также их поведением под облучением.

Пироуглеродные покрытия. Методы нанесения. Покрытия из пироуглерода наносят в аппаратах кипящего слоя путем термического разложения углеводородов с низким числом атомов углерода при температуре 800 ÷ 2100 °С. Для этих целей пригодны многие углеводороды, но наиболее удовлетворительные результаты получаются при использовании метана, ацетилена и изопилена.

Нанесение покрытий проводится при атмосферном или более низком давлении в специальных печах, в которых МС поддерживаются во взвешенном состоянии с помощью инертного или рабочего газа. Для снижения скорости осаждения пироуглеродных покрытий газообразные углеводороды разбавляют инертными газами гелием или аргоном. Иногда для этой цели применяют также водород и CO. На структуру и свойства пироуглеродных осадков оказывают влияние многие технологические факторы: температура осаждения, давление и скорость подачи углеводорода, вид углеводорода, его концентрация и чистота, геометрия реакционного пространства, состояние и рельеф поверхности, на которую проводится осаждение, характер движения топливных частиц (струйный или пульсационный) и т.д.

Структура пироуглерода. Полученный при низких температурах пиролиза (700 ÷ 1000 °С) пироуглерод, представляет собой аморфные сажеподобные частицы. Повышение температуры осаждения до 1400 ÷ 1600 °С способствует приобретению им турбостратной структуры, которая характеризуется тем, что атомы углерода, которые в кристаллической решетке графита занимают регулярные положения в вершинах смежных шестиугольников, в атомных плоскостях пироуглерода расположены менее регулярно, вследствие чего последние содержат многочисленные вакансии (рис. 24.322, *а*).

В пакетах пироуглерода межслоевое расстояние $d_{(002)}$) больше, чем в графите (0,3354 нм). Оно не является постоянным, изменяясь

в пределах 0,342 ÷ 0,344 нм, что свидетельствует об отсутствии периодичности по оси с (т.е. трехмерного порядка). Плоскости расположения атомов являются волнообразными, хотя и сохраняют определенную параллельность (рис. 24.322, *б*). Такая структура может рассматриваться как двумерная. По мере дальнейшего роста температуры осаждения (до 2150 °С и выше) происходит трехмерное упорядочение структуры, приводящее к образованию пирографита. Последний отличается резкой анизотропией свойств, которая увеличивается после вторичной графитации; по свойствам такой графит близок к монокристаллу.

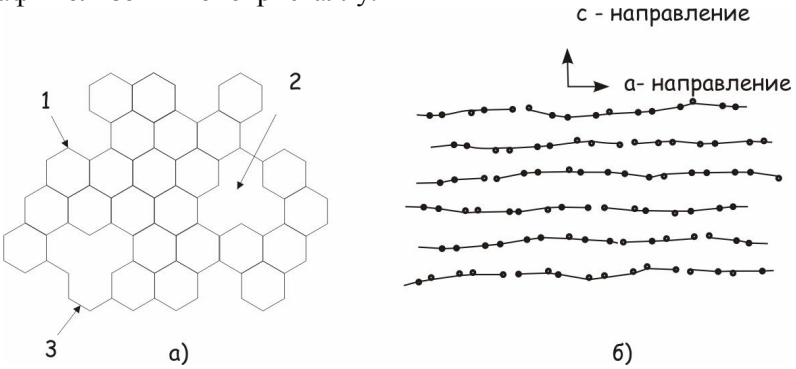


Рис. 24.322. Расположение атомов в пиролитическом углероде:
а – в отдельном слое; *б* – в параллельных слоях в кристаллите; *1* – атом углерода; *2* – вакантный узел кристаллической решетки; *3* – сильная ковалентная связь

Микроструктура. В структуре пироуглерода различают три компонента: слоистый, мозаичный и сажеподобный волокнистый. Схематично элементы их роста показаны на рис. 24.323. Слоистый компонент, состоящий из последовательно расположенных слоев, ориентированных параллельно поверхности осаждения, между которыми имеются несплошности (заштрихованные области на рис. 24.323, *б*), имеет высокую степень анизотропии.

Мозаичный компонент образуется одинаково ориентированными мелкими кристаллами (рис. 24.323, *в*), а сажеподобный волокнистый – хаотически переплетенными волокнами (рис. 24.323, *г*). Мозаичный и слоистый компоненты обладают высокой плотностью, значительной степенью упорядоченности кристаллической

структуры и малой удельной поверхностью. В то же время сажеподобный компонент характеризуется низкой степенью упорядочения структуры, малой плотностью и большой удельной поверхностью.

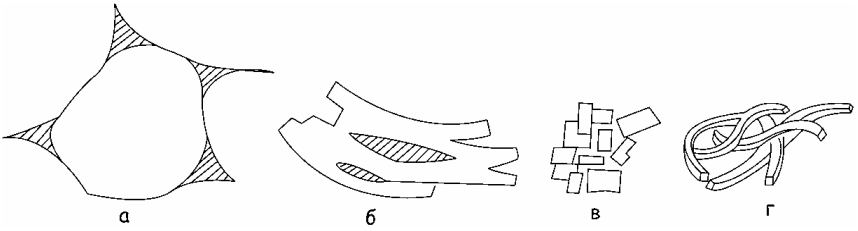


Рис. 24.323. Схемы элементов роста структуры пироуглерода:
а – элемент роста, диаметр 500 нм; *б* – слоистый компонент; *в* – мозаичный компонент, $L_c \approx 4$ нм; *г* – сажеподобный волокнистый компонент, $L_c \approx 4$

Микроскопические исследования пироуглеродных осадков в поляризованном свете показали, что в зависимости от вида присутствующих в них компонентов и соотношения между ними можно выделить несколько характерных типов структуры, между которыми могут быть промежуточные: слоистая, состоящая в основном из слоистого компонента; изотропная, которая включает в себя упорядоченный и сажеподобный компоненты и выглядит темной и однородной в поле микроскопа; мозаичная, содержащая в основном мозаичный компонент. Мозаичная структура подразделяется на столбчатую, если зерна имеют близкие размеры, параллельно ориентированы; гранулярную, если зерна имеют неоднородную форму и неравномерно распределены в массе покрытия. Структура конкретного пироуглеродного покрытия определяется параметрами осаждения слоя РуС и природой газообразного углеводорода.

В покрытиях МТ практическое применение получил только изотропный пироуглерод. Он обладает наиболее высокой радиационной стойкостью и хорошей способностью удерживать ПД. Изотропный пироуглерод имеет структуру, представляющую собой матрицу из упорядоченного компонента (слоистого или мозаичного) с равномерно распределенной в ней определенной долей сажеподобного компонента. При облучении последний подвержен сильному изотропному сморщиванию, вследствие чего он действу-

ет как буферный материал при больших анизотропных изменениях размеров упорядоченного компонента.

Поры, находящиеся между волокнами сажеподобного компонента, также играют важную роли в этом процессе. Их условно подразделяют на мелкие (≤ 2,5 нм), средние (6÷25 нм) и крупные (20÷100 нм). Увеличение объема мелких пор снижает плотность РуС, а крупных уменьшает его прочностные свойства. По количеству средних пор можно оценить относительное количество сажеподобного компонента (ОКСК) в пироуглероде, используя для этих целей эмпирическое соотношение ОКСК = $(2C_{10}+C_{20})/3$ где C_{10} и C_{20} — относительна концентрации пор диаметром 10 и 20 нм соответственно. Соотношение является мерой радиационной стабильности и газонепроницаемости слоя РуС. На количество (объем) пор влияют режимы осаждения пироуглерода: температура, концентрация и скорость потока углеводорода. Плотный слой РуС с оптимальными свойствами должен иметь значение ОКСК от 1,05 до 1,35, причем, чем оно выше, тем больше сажеподобного компонента содержится в слое.

В слоистом и мозаичном компонентах пироуглерода при осаждении могут возникать многочисленные микротрещины длиной 0,1÷0,2 мкм; в сажеподобном компоненте они отсутствуют.

В зависимости от температуры пиролиза осаждается либо высокотемпературный изотропный (ВТИ), либо низкотемпературный изотропный (НТИ) пироуглерод. Первый из них образуется в интервале 1800÷2000 °С, а второй – в интервале 1200÷1400 °С. НТИ-пироуглерод состоит из мозаичного и сажеподобного волокнистого компонентов, а ВТИ-пироуглерода – из слоистого и сажеподобного волокнистого. Соотношение между компонентами изотропного пироуглерода изменяется в зависимости от температур осаждения. Так, с ее ростом в ВТИ-пироуглероде увеличивается доля высокоплотного и соответственно уменьшается доля сажепобного волокнистого компонента; при этом плотность пироуглерода повышается. При осаждении НТИ-пироуглерода доля сажеподобного компонента уменьшается с понижением температуры, что также приводит к возрастанию его плотности.

Электрономикроскопические исследования показали, что кристаллиты, присутствующие в пироуглероде, состоят из хаотически распределенных трехмерных агломератов сферической, конической и полиэдрической форм, окруженных слоями углерода, которые имеют искривленные плоскости упаковки атомов, параллельные внешней поверхности агломератов.

Размеры кристаллитов пироуглерода обычно определяют по ширине и форме дифракционных отражений на рентгенограммах, поэтому их иногда называют кажущимися. Размер области когерентного рассеяния в направлении c в кристаллической решетке графита дает среднюю высоту кристаллитов (высоту укладки графитовых слоев) L_c, а в направлении a – средний диаметр кристаллитов (ширину пакета графитовых слоев) L_a. Величина L_a обычно в 1–2 раза больше величины L_c, поэтому она чаще всего не определяется, и размеры кристаллитов пироуглерода характеризуются величиной L_c по аналогии с графитом. Размеры кристаллитов мозаичного и сажеподобного компонентов, входящих в состав НТИ-пироуглерода, близки между собой и соответственно равны $\sim 4 \cdot 10^{-3}$ и $(3 \div 4) \cdot 10^{-3}$ мкм. Поэтому увеличение плотности НТИ-пироуглерода вследствие понижения температуры осаждения, когда количество сажеподобного компонента соответственно уменьшается, практически не сказывается на размерах его кристаллитов. В то же время размеры кристаллитов слоистого компонента в несколько раз больше, чем сажеподобного, и составляют $1 \cdot 10^{-2}$ мкм. Это ведет к тому, что при росте плотности ВТИ-пироуглерода из-за повышения температуры осаждения, также сопровождающемся понижением концентрации в нем сажеподобного компонента, размеры кристаллитов этого пироуглерода возрастают.

Вследствие сильной ковалентной связи между атомами в кристаллических плоскостях пироуглерода и слабой связи между самими плоскостями свойства его отдельных кристаллитов обладают сильной анизотропией. Поэтому свойства пироуглеродных слоев покрытия также имеют определенную степень анизотропии, связанную со взаимным расположением кристаллитов, зависящим, в свою очередь, от режима осаждения и последующей термообработки. Если кристаллиты стремятся располагаться одинаково, то сте-

пень их предпочтительной ориентации является высокой и покрытие ведет себя подобно монокристаллу. Если же кристаллиты расположены хаотически, то структура слоев РуС является изотропной. Способность высокоплотных слоев пироуглерода сопротивляться повреждению нейтронами и воздействию термических напряжений тесно связана со степенью ориентации кристаллитов.

Анизотропия пироуглерода может характеризоваться коэффициентом анизотропии K_a (коэффициент Бэкона BAF), ориентационным параметром R или f-параметром. Обычно эти величины определяют из рентгеновских данных, основываясь на понятии полюсной плотности. K_a представляет собой отношение коэффициентов термического расширения пироуглерода перпендикулярно (α_z) и параллельно (α_{xy}) поверхности осаждения:

$$K_a = \alpha_z/\alpha_{xy}. \qquad (24.136)$$

Величина K_a всегда больше единицы, причем максимальная степень изотропии слоя покрытия достигается при $K_a = 1$. Однако такой пироуглерод получить очень трудно и его принято считать изотропным при значениях $K_a \le 1{,}1$.

Если α_c и α_a – коэффициенты термического расширения соответственно в c- и a-направлениях в кристаллите, то коэффициент термического расширения в направлении, образующем с направлением с угол φ, равен

$$\alpha(\varphi) = \alpha_a \cdot \sin^2\varphi + \alpha_c \cdot \cos^2\varphi. \qquad (24.137)$$

Средний коэффициент термического расширения осадка пиролитического углерода определяется вкладом всех отдельных кристаллитов; в направлении, перпендикулярном поверхности осаждения, он выражается соотношением:

$$\alpha_z = \frac{\int_0^{\pi/2} \alpha(\varphi) \cdot J(\varphi) \cdot \sin(\varphi) \mathrm{d}\varphi}{\int_0^{\pi/2} J(\varphi) \cdot \sin(\varphi) \mathrm{d}\varphi}, \qquad (24.138)$$

где $J(\varphi)$ – функция, пропорциональная числу кристаллитов, у которых кристаллографические оси c образуют пространственный полурастровый угол с нормалью z к поверхности осаждения. Совместное решение уравнений (24.137) и (24.138) дает:

$$\alpha_x = \alpha_a \cdot R_z + \alpha_c \cdot (1 - R_z), \qquad (24.139)$$

где

$$R_z = \frac{\int_0^{\pi/2} J(\varphi) \cdot \sin^2(\varphi) d\varphi}{\int_0^{\pi/2} J(\varphi) \cdot \sin(\varphi) d\varphi}.$$

Проводя подобные вычисления для α_{xy}, можно получить:

$$K_a = \alpha_z/\alpha_{xy} = \alpha(1-R_z)/R_z. \qquad (24.140)$$

Для случайного распределения кристаллитов $R_z = 2/3$, в то время как для ориентированных осадков его величина изменяется от 0 до 2/3. В графите анизотропия кристаллической структуры наиболее полно выражается через распределение балансных полюсов (002), которое характеризуется *f*-параметром, представляющим собой долю вклада в это распределение кристаллитов, базисные полюса которых составляют угол φ с выбранным направлением. Для графитовых материалов $f = 1 - R$ и $K_a = 2f/(1 - f)$.

Анизотропия кристаллической структуры пироуглеродных осадков также выявляется при их наблюдении в поляризованном свете. В этом случае она характеризуется так называемым оптическим коэффициентом анизотропии.

Слои пиролитического углерода имеют плотность, которая обычно ниже теоретической (2,27 г/см^3). Она является одной из важнейших характеристик РуС, от которой зависят его теплофизические, механические и другие свойства, а также поведение под облучением. Величина плотности пироуглеродных слоев зависит от режима осаждения, вида используемого углеводорода и применяемого технологического оборудования. Более низкая по сравнению с теоретической плотность пироуглерода связана с присутствием в нем пористости, которая может быть открытой или закрытой. Соотношение между этими видами пористости определяет такое важное свойство слоев РуС, как их способность удерживать газообразные и твердые ПД.

Плотность слоев ВТИ- и НТИ-пироуглерода имеет близкие значения и обычно находится в пределах 1,8 ÷ 2,1 г/см^3.

Изменение размеров пироуглеродных осадков в температурном поле зависит от взаимного расположения кристаллитов, из которых они состоят, но оно, по-видимому, не связано со степенью их совершенства. Изменяя условия осаждения, получают пироуглеродные материалы с малой степенью преимущественной ориентации, очень однородной структурой и достаточно малой проницаемостью. Наиболее типичные значения коэффициента термического расширения НТИ- и ВТИ-пироуглерода при температуре 400 °С соответственно равны ~6,0 и ~$5{,}0 \cdot 10^{-6}$ град.$^{-1}$.

Анизотропия коэффициента термического расширения пироуглерода может вызвать при его охлаждении появление внутренних напряжений, особенно на его поверхности раздела с подложкой, и образование трещин. Поэтому пироуглеродные слои покрытий МТ должны иметь малую степень преимущественной ориентации.

В зависимости от содержания сажеподобного компонента, совершенства кристаллической структуры отдельных кристаллитов, степени анизотропии, плотности и размеров самих кристаллитов теплопроводность пироуглерода может изменяться в широких пределах. Теплопроводность буферного слоя покрытия при комнатной температуре оценивается равной ~1,64 ± 0,46, НТИ-пироуглерода ~4 Вт/м·К, а ВТИ-пироуглерода ~12 Вт/м·К.

С повышением температуры теплопроводность пироуглерода заметно увеличивается. Так, изменение температуры от 20 до 500 °С вызывает рост его теплопроводности в 8 ÷ 10 раз.

Факты, влияющие на теплопроводность пироуглерода, оказывают также большое воздействие на его предел прочности и модуль Юнга, которые могут сильно различаться (на несколько порядков) в зависимости от технологии получения пироуглеродного осадка. Это позволяет, изменяя технологические режимы пиролиза, изменять в определенных пределах механические свойства пироуглерода.

Изменения предела прочности и модуля Юнга с плотностью пироуглеродных осадков, полученных из бутана при температурах пиролиза ниже и выше 1600 °С, показаны на рис. 24.324. Из него следует, что при одинаковой плотности эти характеристики для осадков, полученных при температурах пиролиза ниже 1600 °С, имеют более высокие значения. Модуль Юнга с увеличением плот-

ности вначале сильно возрастает, а затем заметно уменьшается, в то время как предел прочности линейно увеличивается с повышением плотности, причем особенно сильно для осадков, полученных при температурах выше 1600 °С.

Модуль Юнга и предел прочности изотропного РуС с постоянным размером кристаллитов (~3,0 нм) увеличивается с ростом плотности, причем $\sigma_в$ при высоких значениях плотности приближается к постоянной величине. При постоянных значениях плотности такого пироуглерода эти величины, а также энергия деформации разрушения повышаются с уменьшением размеров кристаллитов.

При постоянных размерах кристаллитов (~3,5 нм) и плотности (~2,0 г/см^3) модуль Юнга возрастает, а предел прочности и энергия деформации разрушения уменьшаются с повышением предпочтительной ориентации плоских слоев по отношению к направлению приложенных напряжений.

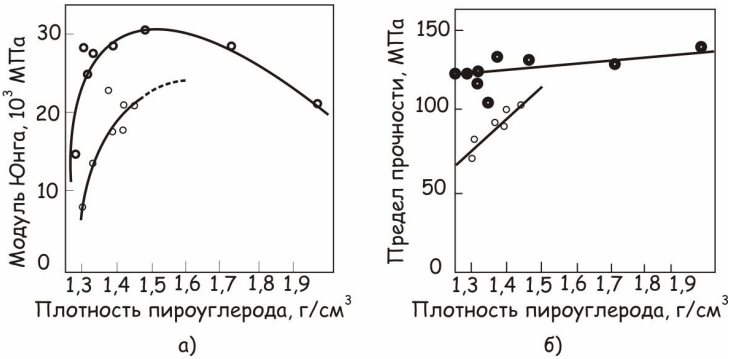


Рис. 24.324. Модуль Юнга (*а*) и предел прочности (*б*) пироуглеродных осадков из бутана в зависимости от их плотности. Температура осаждения: ○ – >1600 °С; ● – ≤ 1600 °С

Высокотемпературный отжиг пироуглеродных осадков способствует увеличению размеров кристаллитов и снижению механических свойств, что особенно сильно выражено для РуС с высокой плотностью. В то же время энергия деформации разрушения остается почти неизменной.

Вследствие анизотропии кристаллической структуры коэффициент Пуассона пироуглерода существенно отличается от величины 0,3, которая принята для большинства изотропных материалов:

он может иметь как более высокое, так и более низкое значение в зависимости от режима осаждения.

Механические свойства НТИ-пироуглерода являются более высокими, чем ВТИ-пироуглерода. Так, их модули упругости составляют соответственно 35000 и 14000 МПа, а прочность при изгибе – соответственно 350 и 240 МПа.

Радиационная стойкость пироуглерода. Облучение пиролитического углерода быстрыми нейтронам вызывает образование дислокаций и вакансий, что приводит к расширению кристаллитов в *c*- и сжатию в *a* направлениях, изменяется также соотношение между структурными составляющими (рис. 24.325): уменьшается количество пор и сажеподобного компонента (темные включения на рис. 24.325, *б*), но в то же время увеличивается количество анизотропного компонента (светлая фаза на рис. 24.325, *б*).

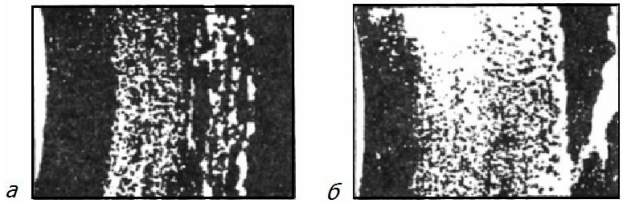


Рис. 24.325. Структура пироуглеродного слоя до (*а*) и после (*б*) облучения флюенсом быстрых нейтронов $5 \cdot 10^{21}$ см$^{-2}$ (×500). Число пор и доля сажеподобного компонента (темные включения) уменьшаются, а содержание анизотропной составляющей пироуглерода (светлая фаза) увеличивается в процессе облучения

Анизотропные изменения размеров отдельных кристаллитов приводят к линейным и объемным изменениям пироуглерода, что сопровождается возникновением и ростом внутренне напряжений, которые могут вызывать появление микротрещин. Изменяются также размеры кристаллитов и растет коэффициент анизотропии. Влияние облучения на уровень радиационных явлений і процессов в пироуглероде зависит главным образом от температуры, исходной плотности, размеров кристаллитов, степени анизотропии и флюенса быстрых нейтронов. Облучение изотропного пироуглерода (K_a < 1,1) при низких температурах (~600 °С) вызывает лишь изотропное уплотнение его; при более высоких темпера турах облучения (≥900 °С) появляется анизотропное изменение размеров,

которое зависит от кристаллографической ориентации РуС и сильнее выражено у образцов с более высокой начальной плотностью. Так, для ВТИ-пироуглерода при температурах облучения 1100 ÷ 1150 °С параллельно плоскости осаждения имеет место значительная усадка, величина которой зависит от его исходной плотности и флюенса быстрых нейтронов. В то же время в направлении, перпендикулярном плоскости осаждения, происходит усадка, переходящая затем в распухание, которое повышается с ростом флюенса нейтронов и плотности материала (рис. 24.326, *а*). НТИ-пироуглерод, осажденный из пропана, смеси пропана и ацетилена, ведет себя под облучением при тех же температурах подобно ВТИ-пироуглероду, но он имеет большую стабильность (рис. 24.326, *б*). Поэтому напряжения, обусловленные облучением, в слоях НТИ-пироуглерода меньше, чем в слоях ВТИ-пироуглерода. Размерная стабильность НТИ-пироуглерода улучшается при его легировании карбидом кремния.

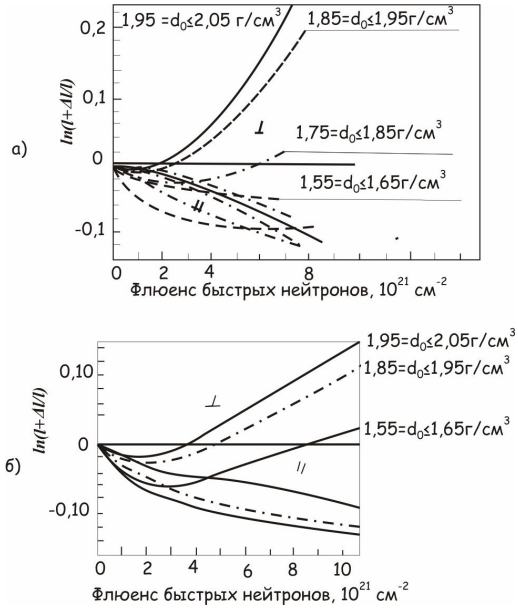


Рис. 24.326. Относительное изменение размеров Δl ВТИ- (*а*) и НТИ-пироуглерода (*б*) в зависимости от флюенса быстрых нейтронов (⊥ и || – измерения в направлении, перпендикулярном параллельном плоскости осаждения РуС , температура облучения 1100–1150°С, d_0 – исходная плотность)

Повышение температуры облучения до 1145 ÷ 1230 °С приводит к распуханию ВТИ-пироуглерода с момента начала облучения.

Важное влияние на размерную стабильность пироуглерода оказывает степень анизотропии. С увеличением K_a, возрастает анизотропное изменение размеров при облучении (рис. 24.327), что приводит к соответствующему повышению напряжений. Вследствие этого на внутренней стороне слоя ПИУ-покрытия, в точке, где напряжения максимальны, может возникнуть трещина, по мере развития которой покрытие МТ как бы раскрывается. Разрушенные покрытия обычно имеют $K_a > 1{,}05$.

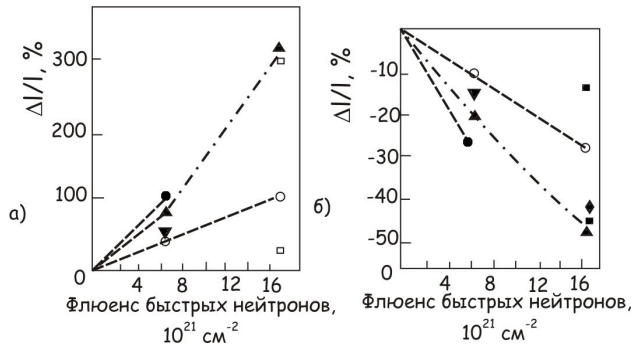


Рис. 24.327. Относительное изменение линейных размеров пироуглерода в направлениях, перпендикулярном (*а*) и параллельном (*б*) плоскости осаждения при температуре облучения флюенсом быстрых нейтронов 1350±100°С; d_0 и K_a соответственно:
▲ – 2,09; 1,47; ■ – 2,12; 132; ♦ – 2,10; 127; ○ – 2,09; 1,17; □ – 1,68; 1,04; ● – 2,02; 2,32; ▼ – 2,09; 1,00

Изменение K_a ВТИ-пироуглерода слабо влияет на анизотропию его размерных и объемных изменений. В то же время при облучении НТИ-пироуглерода это влияние является весьма сильным и зависит от исходной плотности. По-видимому, это связано с тем, что в анизотропию размерных изменений вносит определенный вклад анизотропия структуры, которая различна для НТИ- и ВТИ-пироуглерода. В ВТИ-пироуглероде поры ориентированы параллельно базисным плоскостям, а в НТИ-пироуглероде они рас положены более хаотически. Вследствие этого при облучении ВТИ-пироуглерода распухание по оси *с* уменьшается за счет ориентированного расположения пор, что приводит к снижению влияния K_a

на анизотропию размерных и объемных изменений. В случае же облучения НТИ-пироуглерода происходит более равномерное распухание, зависящее от величины K_a.

Уменьшение размеров кристаллитов от 166 до 22 нм увеличивает степень анизотропной усадки и распухание пироуглерода.

На начальной стадии облучения уменьшается пористость, что сопровождается увеличением плотности пироуглерода и соответствующим уменьшением его объема (усадкой); с ростом флюенса быстрых нейтронов усадка переходит в распухание, причем, чем выше исходная плотность, тем быстрее наступает распухание (рис. 24.328).



Рис. 24.328. Изменение объема пироуглерода в процессе облучения

Соответственно изменению объема изменяется также и плотность. В начале облучения она увеличивается, причем если исходная плотность имеет значения низкие, то ее рост при облучении стремится к постоянному значению, составляющему 1,8 ÷ 4,9 г/см^3. В случае же высокой исходной плотности ее первоначальный рост сменяется снижением (на кривой зависимости плотности от флюенса нейтронов появляется резко выраженный максимум), после чего она также стремится к тому же значению. Увеличение плотности тем больше, чем ниже исходная плотность, что связано с частичной графитацией сажеподобного волокнистого компонента в процессе облучения (рис. 24.329 и 24.330).

Наименьшие объемные изменения испытывает пироуглерод с исходной плотностью 1,85 ÷ 1,95 г/см^3. При больших потоках быстрых нейтронов инициированные ими объемные изменения и скорость их роста более сильно выражены для ВТИ-, чем для НТИ-пироуглерода.

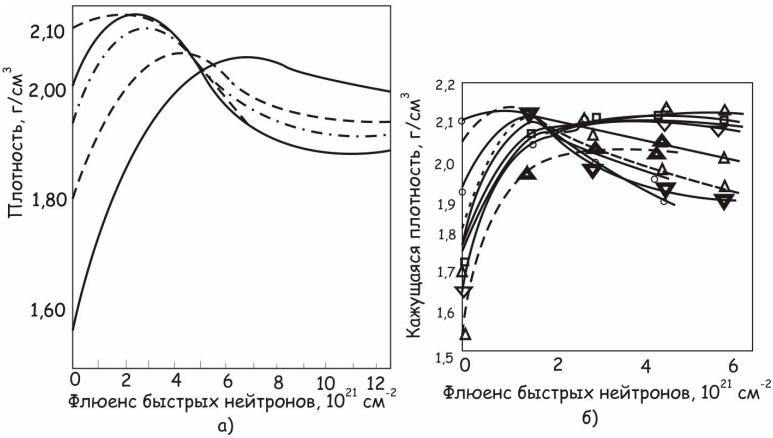


Рис. 24.329. Изменение кажущейся плотности ВТИ-пироуглерода, осажденного из метана (*а*) и ацетилена (*б*), в процессе облучения при температуре 1100 ÷ 1200 °С

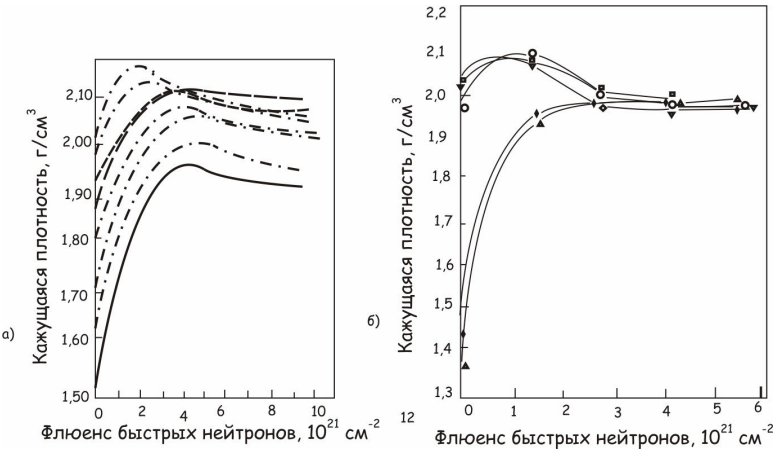


Рис. 24.330. Изменение кажущейся плотности НТИ-пироуглерода, осажденного из пропана, смеси пропана с ацетиленом или пропилена (*а*), ацетилена (*б*) в процессе облучения при температуре 900 ÷ 1230 °С

При облучении размер кристаллитов как НТИ-, так и ВТИ-пироуглерода сближаются, стремясь к значению 4÷7 нм. Это явление обусловлено тем, что кажущиеся размеры кристаллитов мелкокристаллического НТИ-пироуглерода возрастают, а крупнокри-

сталлического ВТИ-пироуглерода уменьшаются. Первый процесс связан с превращением сажеподобного компонента НТИ-пироуглерода в мозаичный и с радиационной графитацией материала. При этом уменьшается концентрация мелких пор, что сопровождается возрастанием плотности увеличением размеров кристаллитов. В то же время второй процесс обусловлен превращением сажеподобного компонента в слоистый, кристаллиты которого имеют увеличенные L_c, и уменьшенные L_a размеры, возникающие при этом напряжения приводят появлению трещин и, как следствие, к изменению кристаллитов.

Коэффициент анизотропии пироуглерода K_a возрастает в процессе облучения, причем этот рост тем выше, чем больше уровень напряжений (рис. 24.331) и степень ползучести. По толщине слоя РуС напряжения изменяются, что соответственно изменяет степень его ползучести и анизотропию.

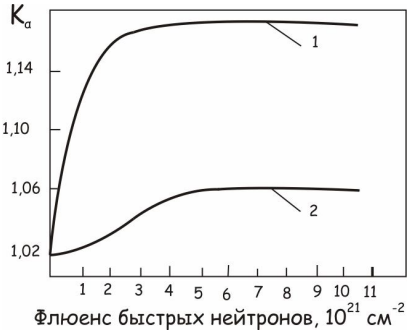


Рис. 24.331. Изменение анизотропии пироуглерода с исходной плотностью 1,85 г/см^3 в процессе облучения:
1 – напряженный РуС;
2 – ненапряженный РуС

Изменение K_a связано с размерами кристаллитов и исходной плотностью пироуглерода. Уменьшение размеров кристаллитов ВТИ-пироуглерода вызывает значительное возрастание в процессе облучения, в то время как в случае НТИ-пироуглерода кристаллиты которого увеличивают свои размеры с флюенсом быстрых нейтронов, K_a изменяется слабо (рис. 24.332). С увеличением толщины слоя ВТИ-пироуглерода наблюдается также рост коэффициента анизотропии по сечению слоя. Такой характер изменения объясняет, по-видимому, особенности изменения напряжений в НТИ-, и в ВТИ-пироуглероде с ростом флюенса быстрых нейтронов.

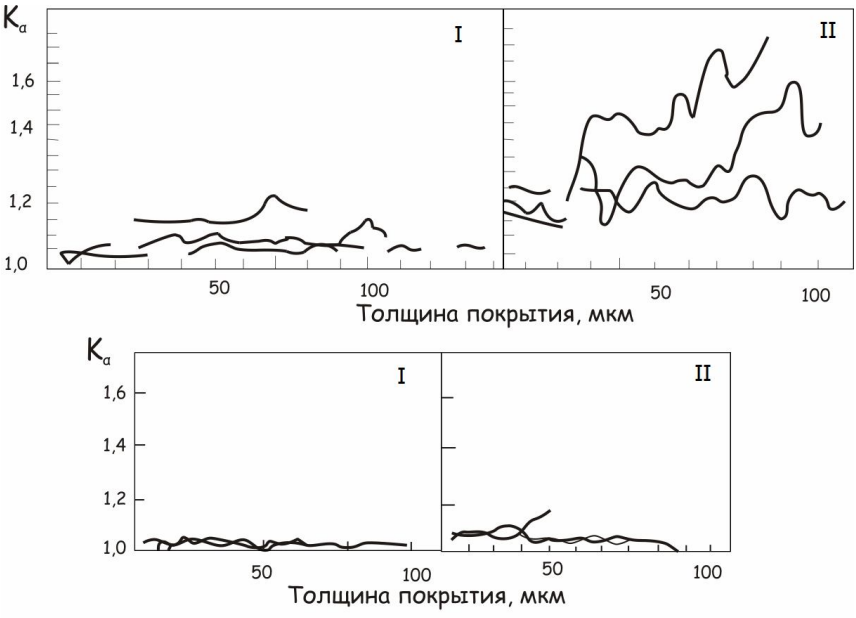


Рис. 24.332. Изменение K_a по сечению ВТИ-пироуглеродного слоя ПИУ-покрытия (*а*), НТИ-пироуглеродного слоя ПИУ – покрытия (*б*): I – необлученный РуС; II – облученный РуС

В первом из них они быстро растут и достигают максимума, после чего снижаются до некоторого постоянного уровня. В то же время в ВТИ-пироуглероде они плавно увеличиваются до несколько более высоких значений (рис. 24.333).

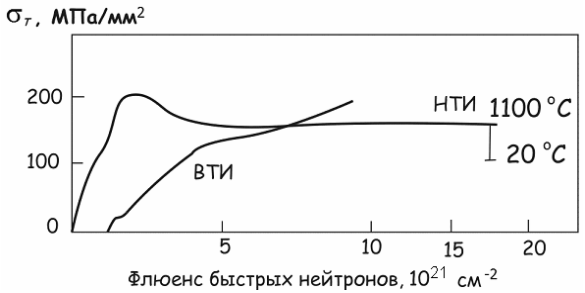


Рис. 24.333. Максимальные тангенциальные напряжения σ_T в слоях ПИУ-покрытия при температуре облучения 1100 °С

Предельное значение K_a наружного слоя РуС, при котором начинается разрушение покрытия МС, зависит от диаметра МС: при большем диаметре покрытие разрушается при меньших предельно допустимых значениях K_a наружного слоя РуС (K_a = 1,02 ÷ 1,025 для МС диаметром 670–880 мкм), а при меньшем диаметре эти значения K_a могут быть выше (K_a = 1,04 ÷ 1,05 для МС диаметром 440 ÷ 500 мкм).

Величина K_a, а следовательно, и доля МТ с дефектным покрытием зависят также и от условий осаждения покрытия. Анизотропные покрытия плотностью 1,66 г/см^3 получают при скорости осаждения ~5 мкм/мин, а плотностью 1,99 г/см^3 – при скорости более 12 мкм/мин. Снижение плотности уменьшает прочность покрытия и усиливает его взаимодействие с графитовой матрицей, что повышает напряжения в этом слое и ухудшает удержание ГПД. Одновременное влияние K_a плотности наружного пироуглеродного покрытия и температуры на долю дефектных МТ диаметром ~600 мкм показано на рис. 24.334, из которого следует, что при 1000 °С ПИУК-покрытия практически не имеют дефектов вплоть до флюенса быстрых нейтронов ~$1{,}2\cdot10^{22}$ нейтр./см^2. Повышение температуры облучения до 1350 °С при плотности наружного слоя пироуглерода 1,75 ÷ 1,76 г/см^3 существенно увеличивает долю МТ с дефектным покрытием.

В процессе облучения в слоях РуС наряду с технологическими микротрещинами зарождаются и растут микротрещины, обусловленные увеличением уровня напряжений в этих слоях. Слои ориентированы параллельно и перпендикулярно базисным плоскостям, и их суммарная длина увеличивается с флюенсом быстрых нейтронов, но уменьшается с ростом доли сажеподобного компонента. При флюенсах быстрых нейтронов более $1{,}5\cdot10^{21}$ нейтр./см^2, когда трещины растут особенно быстро, их появление обусловлю главным образом анизотропным изменением размеров, а при более низких флюенсах – усадкой. Эти трещины ориентированы хаотически, вследствие чего вероятность образования сквозных каналов, увеличивающих утечку ПД, мала.

Таким образом, радиационная стабильность ПИУ-покрытия является удовлетворительной, если концентрация в нем сажеподоб-

ного компонента является достаточной для компенсации анизотропного изменения размеров и объема высокоплотных мозаичной и слоистой составляющих (ОКСК = 1,05 ÷ 1,35). Уменьшение содержания сажеподобного компонента снижает его пористость, но увеличивает долю МТ с дефектным покрытием при идентичных условиях облучения. В то же время, повышенное содержание сажеподобного компонента приводит к увеличению газопроницаемости, снижению характеристик и росту степени усадки материала.

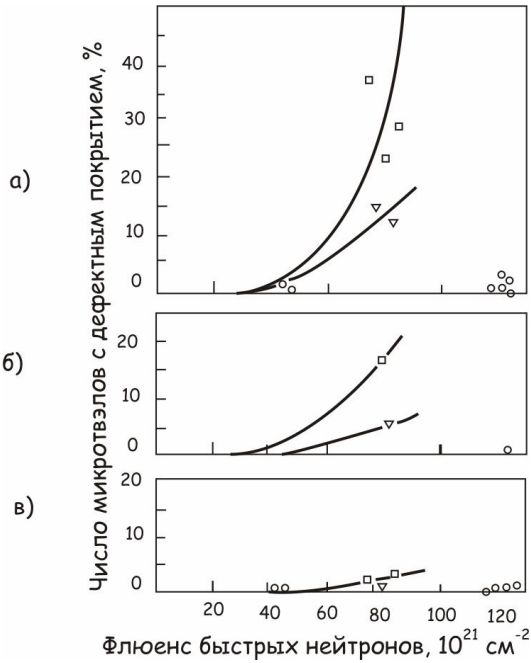


Рис. 24.334. Зависимость доли микротвэлов с дефектным ПИУК-покрытием от условий облучения при следующих значениях плотности пироуглерода (г/см^3) и K_a:
а – 1,75; 1,08; *б* – 1,76; 1,02; *в* – 1,85–1,95; 1,03; □, ∇, ○ – температура в центре топливного стержня 1350, 1250, 1000 °С соответственно

Сравнивая свойства НТИ- и ВТИ-пироуглеродных покрытий МТ, следует отметить, что преимущества первых из них заключаются в лучшей размерной стабильности под облучением, более

низком уровне напряжений и меньшей загрязненности ураном и торием. В то же время слои ВТИ-пироуглерода, имеющие высокую плотность, лучше удерживают некоторые твердые ПД. Поэтому слои НТИ-пироуглерода предпочтительнее использовать ПИУК-покрытиях, которые содержат карбидный слой, являющиеся надежным диффузионным барьером для большинства твердых ПД. Слои ВТИ-пироуглерода являются более эффективными в ПИУ-покрытиях.

Покрытия из карбида кремния. *Карбид кремния* (карборунд) SiC, бесцветные, а при наличии примесей – темно-серые, черные или зеленые кристаллы. Он известен в двух модификациях – α и β.

α-SiC имеет слоистую структуру с гексагональной (Н) решеткой (пространственная группа *P*63*mc* или *P*3*ml*, в ромбоэдрической (*R*) установке *R*3*m*); образует большое число политипов *nH* (или *mR*), где *n* – число слоев, повторяющихся по оси *c* в гексагональной ячейке политипа. Для гексагональной установки *a* = 0,3079 нм для всех политипов, кроме 2*R*, 4*H*, 6*H*, где *a* соответственно 0,3076, 0,3080, 0308065 нм; *c* ~ 0,2520 нм.

β-SiC имеет ГЦК решетку (*a* = 0,435 нм, пространственная группа *F*43*m*) и является метастабильным.

Выше 2100 °С происходит превращение β-SiC в α-SiC. Обратный переход α →β наблюдается выше 1200 °С и давлении выше 3 ГПа.

Температура плавления 2830 °С. Плавление происходит инконгруэнтно с образованием графита и раствора углерода в кремнии.

Теплоемкость α-SiC составляет 26,78 Дж/(моль·К). Теплопроводность монокристаллов α-SiC 490 Вт/(м·К) при 300 К и 110 Вт/(м·К) при 1000 К. Коэффициент линейного термического расширения при 250 – 2500 °С составляет $5{,}94 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Температура Дебая 1200 К.

Для α-SiC модуль упругости равен 392 ГПа при 20 °С и 357 ГПа при 1200 °С, модуль сдвига 171 ГПа; модуль всестороннего сжатия 98 ГПа. Твердость по Кнупу при нагрузке 100 г для α-SiC (грань (001)) составляет 29,17 ГПа, а для β-SiC (грань (111)) – 28,15 ГПа. В случае поликристаллического материала твердость находится в пределах 31 – 34 ГПа.

Карбид кремния не разлагается минеральными кислотами (кроме концентрированных HF, HNO_3 и H_3PO_4) и растворами щелочей. Разлагается расплавами карбонатов, сульфатов, гидроксидов щелочных металлов и множественных оксидов. Реагирует с CO и Cl выше 1200 °C, с F_2 – выше 500 °C, парами воды – выше 1300 °C, N_2 – выше 1400 °C. Окисляется O_2 выше 1000 °C.

Карбид кремния получают при взаимодействии SiO_2 с углем при 1600 – 2800 °C (по способу Ачесона – с добавкой NaCl). Возможно получение из составляющих элементов при температуре выше 1150 °C, а так же пиролизом газообразных соединений Si (например CH_3SiCl_3). Монокристаллы получают направленной кристаллизацией из металлических расплавов.

Получение карбидных слоев. При производстве МТ покрытия карбида кремния наносят методом пиролиза метилтрихлорсилана CH_3SiCl_3, который пропускают через нагретый до высоких температур псевдоожиженный слой топливных МС с предварительно нанесенными на них пироуглеродными слоями. Качество покрытий SiC и их структура определяются главным образом степенью разбавления пиролизного газа, температурой и скоростью осаждения.

Использование чистого метилтрихлорсилана затрудняет получение качественных SiC-покрытий и регулирование их толщины. Поэтому его пары разбавляют с помощью газа-носителя, что дает возможность получать эффективное псевдоожижение и, следовательно, однородный слой SiC, наносимый с допустимой скоростью осаждения. В качестве газа-носителя обычно используют водород, который также служит восстановителем и увеличивает выход карбида кремния; концентрация в нем метилтрихлорсилана составляет около 4 об. %.

При использовании аргоно-водородной смеси в качестве газаносителя плотность и химический состав слоя SiC не связаны с концентрацией в газе метилтрихлорсилана, но зависят от температуры осаждения и отношения аргон/водород, так как эти характеристики определяют скорость, с которой атомы углерода и кремния образуют покрытия из карбида кремния на поверхности частиц. При температурах осаждения выше 1500 °C плотность покрытия не изменяется и имеет значение, близкое к теоретическому (3,21 г/см^3); при возрастании концентрации аргона достигается критическое значение от-

ношения аргон/водород, выше которого плотность снижается. Это отношение уменьшается при повышении температуры. Соответственно, при низких температурах осаждения плотность SiC увеличивается с концентрацией аргона вплоть до достижения теоретического значения. Поэтому, регулируя отношение аргон/водород, можно осаждать пиролитический карбид кремния теоретической плотности в интервале температур 1200 ÷ 1700 °С.

Оптимальными свойствами обладают слои SiC с плотностью не менее 3,2 г/см^3 , массовой долей свободного кремния не более 0,3 % и размером кристаллитов не менее 100 нм.

Структура карбидных покрытий. Рентгенографическое исследование слоев SiC показало, что основной фазой, которая в них присутствует, является кубический β-карбид кремния; содержание неупорядоченного α-карбида кремния обычно составляет менее 1 %.

Покрытия SiC состоят из радиально расположенных зерен, плоскости которых (111) ориентированы параллельно подложке. Их замеры и распределение изменяются при изменении параметров осаждения. Зерна содержат каналы, а на границах присутствуют микропоры, микротрещины и свободный кремний. Важную роль в удержании слоем SiC твердых ПД играет гомогенность его структуры. Количественно она характеризуется так называемым фактором негомогенности, который зависит от температуры и скорости осаждения. Слой SiC, полученный пиролизом метилихлорсилана при 1500 °С со скоростью 0,2 мкм/мин, состоит из крупных зерен, является изотропным, имеет стехиометрический став и незначительную пористость (плотность ~99 % ТП). Фактор негомогенности такого материала минимальный. Для пиролитического SiC, осажденного при более высокой температуре, характерны более высокие значения фактора негомогенности, образование пор по границам зерен и внутренних каналов, а также сличение размеров зерен. При более низких температурах осаждения (1300 ÷ 1400 °С) карбид кремния имеет слоистую структуру и невысокую плотность (~3,05 г/см^3); его фактор негомогенности возрастает, причем осаждается мелкокристаллический SiC, границы зерен которого содержат много свободного кремния (до 17 мас. %). Такой слой карбида кремния более проницаем для продуктов деления. Морфология по-

верхности SiC-осадка и ее изменение зависит от условий осаждения. Поверхность SiC-слоя может быть струйной, зернистой, или гладкой. Когда она является грубой струйной, первичные полосы искривляются. Эти особенности взаимосвязаны и топография поверхности отражает природу лежащих под ней первичных полос. При уменьшении скорости осаждения поверхность изменяется сначала от струйной к зернистой, а затем – к гладкой.

Свойства и радиационная стойкость покрытия SiC. Средний коэффициент линейного расширения SiC в интервале температур 20 – 1000 °С равен $4{,}9 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ и практически изменяется при облучении. Коэффициент теплопроводности пиролитического SiC значительно выше, чем PyC, и при комнатной температуре составляет 30 ÷ 70 Вт/м·К; он уменьшается с повышением температуры (20 ÷ 130 Вт/м·К при 1200 °С), так и при облучении (~21 Вт/м·К после облучения флюенсом быстрых нейтронов $2{,}7 \div 7{,}7 \cdot 10^{21}$ нейтр./$см^2$ при 1100 °С).

При облучении быстрыми нейтронами в SiC образуются дефекты внедрения, вакансии и дислокационные петли Франка. Следствием этого процесса являются некоторое увеличение линейных размеров и сравнительно слабое изотропное объемное распухание. При температурах ниже 1000 °С распухание начинается при флюенсе быстрых нейтронов $\sim 5 \cdot 10^{21}$ нейтр./$см^2$. С увеличением флюенса распухание достигает максимума, после чего начинается усадка SiC даже в том случае, если температура облучения возрастает.

Отжиг облученного SiC при температуре облучения приводит к восстановлению исходных линейных размеров. Абсолютное значение скорости радиационного роста значительно меньше, чем PyC, и при 1000 °С составляет ~0,1 % на 10^{21} нейтр./$см^2$ (для PyC оно находится в пределах от –2,0 до 3,0 % на 10^{21} нейтр./$см^2$). Скорость распухания при 1250 °С выше, чем при 1500 °С, что, по-видимому, связано с процессе перемещения и укрупнения пор, который идет активнее при более высоких температурах.

Механические свойства покрытий SiC весьма чувствительны к температуре осаждения и несовершенствам поверхности, температуре облучения и флюенсу быстрых нейтронов. Прочностные свойства SiC, осажденного при температуре ниже 1400 °С, приблизительно в полтора раза ниже, чем SiC осажденного при температу-

рах выше 1500 °С. Предел прочности при изгибе пластин из карбида кремния при комнатной температуре составляет ~840 МПа, а модуль Юнга ~420 ГПа. Облучение флюенсом быстрых нейтронов $\sim 12{,}2 \cdot 10^{21}$ нейтр./см^2 в интервале температур 950 ÷ 1040 °С снижает предел прочности при изгибе до ~760 МПа, в то время как значение модуля Юнга практически не изменяется. Среднее напряжение разрушения покрытия из карбида кремния принимается равным ~100 МПа при разрушении одного МТ из тысячи при напряжении менее 20 МПа.

Скорость ползучести SiC при облучении незначительна, и ею в расчетах можно пренебречь.

Для улучшения защитных свойств ПИУК-покрытия в настоящее время ведутся работы по замене слоев из карбида кремния слоями из карбидов других металлов, имеющих малое сечение захвата нейтронов и лишенных недостатков, присущих карбиду кремния. Положительные результаты были получены, например, при нанесении из газовой фазы покрытий в виде карбидов циркония и ниобия в аппаратах кипящего слоя.

24.7.5. Выход продуктов деления из топлива ВТГР

Важнейшей задачей при конструировании, производстве и эксплуатации топлива ВТГР (МТ, твэлов и ТВС) является предотвращение поступления из него ПД в теплоноситель. Однако полностью решить эту задачу не представляется возможным, и по целому ряду причин, которые будут рассмотрены ниже, часть ПД выходит из топлива. Количественно этот процесс описывается равновесной и относительной утечками. Первая из них характеризует выход ПД с малыми периодами полураспада, таких, как изотопы Kr и Xe (за исключением ^{85}Kr), йода, теллура и др., и выражается соотношением

$$F = R/B. \qquad (24.141)$$

Здесь R – скорость утечки изотопа ПД, а $B = Y\int_0^\infty \Phi(\varepsilon)\sigma_f \rho_f \mathrm{d}\varepsilon$ – скорость образования изотопа ПД, где Y – выход данного изотопа на деление, σ_f – сечение деления, ρ_f – плотность делящегося материала, $\Phi(\varepsilon)$ – поток нейтронов с энергией ε.

Многие нуклиды, такие, например, как ^{84}Sr,^{90}Sr и ^{137}Cs, имеют большой период полураспада, и их выход из топлива со временем изменяется, вследствие чего в момент времени t он характеризуется относительной утечкой $F(t)$, описываемой уравнением:

$$F(t) = \frac{\int_0^t R(\tau) e^{-\int \lambda(t-\tau)} d\tau}{M(t)}, \qquad (24.142)$$

где $R(\tau)$ – скорость утечки нуклида ПД, $M(t)$ – его количество в момент времени t, λ – постоянная распада. Отношение $R(\tau)/B(\tau)$ принято называть относительной скоростью утечки. Утечка ПД из твэлов и ТВС высокотемпературных реакторов не должна быть больше предельно допустимых значений, составляющих для ГПД < ($10^{-5} \div 10^{-6}$), а для «твердых» ПД < ($10^{-3} \div 10^{-4}$). Их превышение приводит к аварийной остановке реактора, а связанные с этим затраты могут существенно превышать расходы на изготовление топлива.

Выход ПД в теплоноситель осуществляется за счет их миграции из герметичных и дефектных МТ, а также покрытия МТ, матрицы и компонентов твэлов и ТВС, загрязненных тяжелыми металлами. Наибольшей вероятностью утечки из топлива ВТГР обладают ПД, которые имеют достаточный выход при делении ядер урана, большой период полураспада и высокую диффузионную подвижность в материалах МТ матрицы, твэлов и ТВС, связанную их химическим состоянием.

Выход осколочных элементов при делении ядер урана и их свойства. Сведения о выходе ПД при делении ядер урана и некоторых их свойствах, влияющих на диффузионную подвижность (температура плавления, испарения и летучесть, оцененная по трехбальной шкале), приведены в табл. 24.51. Большая часть этих ПД удерживается в МТ, графитовой матрице, а также компонентах твэлов и ТВС, вследствие чего в контуре охлаждения ВТГР обнаружено сравнительно небольшое количество осколочных изотопов. Это изотопы ПД (Xe и Kr), а также некоторые нуклиды твердых ПД, такие, как ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{95}Zr, ^{95}Nb , $^{103,106}Ru$, ^{110m}Ag, ^{131}I, ^{125}Sb, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{140}Ba, ^{144}Ce и ^{106}Eu. Из табл. 24.51 видно, что большинство нуклидов твердых ПД относится к сильно- или среднелетучим ПД, хотя среди них имеются и слаболетучие, например ^{95}Zr, ^{95}Nb, $^{103,106}Ru$ и ^{144}Ce.

Таблица 24.51

Выход и некоторые другие свойства продуктов деления урана

Продукт деления	Выход продукта деления %, Σ_y=200	Температура плавления, К	Температура кипения, К	Степень летучести*
Ge	0,0024	1210	3100	2
As	0,0008	1081	866	1
Se	0,485	494	958	1
Br	0,14	266	331,4	1
Kr	3,9	-	119,75	1
Rb	3,5	313	974	1
Sr	9,4	1041	1640	2
Y	4,8	1801	(3500)	3
Zr	31,0	2133	4650	3
Nb	0	2750	5200	3
Mo	24,5	2890	5100	3
Tc	6,1	2473	4900	3
Ru	10,9	2523	(4000)	3
Rh	3,0	2236	(4000)	3
Rd	1,55	1825	3400	3
Ag	0,03	1234	2450	2
Cd	0,067	594	1038	1
In	0,010	430	2320	2
Sn	0,085	505	2960	3
Sb	0,058	904	1910	2
Te	2,42	723	1260	1
I	1,03	387	456	1
Xe	21,8	-	165,04	1
Cs	19,2	302	958	1
Ba	5,7	1002	1910	2
La	6,6	1193	3640	3
Ce	12,4	1071	3200	3
Pr	6,0	1204	3290	3
Nd	21,1	1289	3360	3
Pm	2,4	1204	(3000)	3
Sm	1,93	1345	(1860)	2
Eu	0,20	1090	(1700)	2
Gd	0,022	1585	(3000)	3
Tb	0,0011	1630	(2800)	3
Dy	0,00008	1682	(2600)	3

* Степень летучести: 1 – температура плавления < 1500 К; 2 – промежуточная между 2 и 3; 3 – давление пара элемента < 10^{-2} Па при 1500 К.

Присутствие последних обусловлено, по-видимому, недостаточной удерживающей способностью компонентов топлива ВТГР, высоким выходом этих нуклидов при делении ядер урана (за исключением Nb) и их большим периодом полураспада.

ГПД выделяются по мере выгорания топлива достаточно быстро, но они не оказывают существенного влияния на уровень радиоактивного заражения контура охлаждения ВТГР. Утечка твердых ПД происходит более медленно и после значительного выгорания топлива. Наибольшую радиологическую опасность представляют ГПД Xe, Kr и тритий, а также твердые ПД ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{110m}Ag и ^{90}Sr, некоторые ядерно-физические характеристики которых представлены в табл. 24.52. Они имеют большой период полураспада и высокую диффузионную подвижность в материалах МТ, твэлов и ТВС, которая возрастает в следующем порядке: Sr, Cs и Ag.

Среди этих ПД особо следует отметить нуклид серебра ^{110m}Ag активность которого в пять раз выше активности ^{131}I, ^{134}Cs и ^{137}Cs. Нуклиды ^{134}Cs и ^{109}Ag образуются по реакции (n,γ) на стабильных ядрах ^{133}Cs и ^{109}Ag соответственно. Однако ^{133}Cs является дочерним изобаром высокоподвижного газообразного ^{137}Xe с большим периодом полураспада ($T_{1/2}$ = 129 ч), а ^{137}Cs имеет своим предшественником короткоживущий ^{137}Xe ($T_{1/2}$ = 3,8 мин), вследствие чего утечка ^{134}Cs из МТ, твэлов и ТВС существенно отличается от утечки ^{137}Cs. Что же касается ^{109}Ag, то его образование во многом определяется используемым топливным циклом. Выход ^{109}Ag на одно деление ядра урана составляет 0,03 %, тогда как на одно деление ядра плутония он равен ~1,2 %. Поэтому ^{109m}Ag особенно опасен при использовании уран-плутониевого топлива.

Таблица 24.52

Ядерно-физические характеристики некоторых твердых ПД

Нуклид	Период полураспада	Реакция образования	Долгоживущий предшественник	Распад
^{134}Cr	2,062 года	(*n*,γ)	^{133}Cs (стабильный)	β^-, γ
^{137}Cr	30,174 года	Деление	-	β^-, γ
^{110m}Ag	250,4 сут.	(*n*,γ)	^{109}Ag (стабильный)	β^-, γ

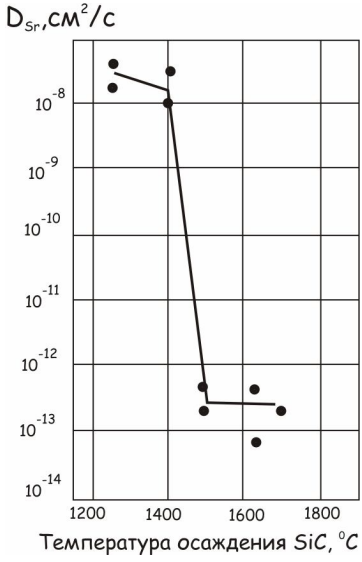


Рис. 24.335. Коэффициент диффузии стронция в карбиде кремния при 1400 °С

Диффузионная подвижность ПД в слоях PyC- и SiC-покрытий весьма чувствительна к их структуре и может изменяться в широких пределах в зависимости от технологии получения. Так, коэффициент диффузии Sr в PyC, осажденном из метана, в 10 раз ниже, чем в PyC, полученном из пропилена, а в SiC, полученном выше 1500 °С, приблизительно на пять порядков меньше, чем в SiC, полученном ниже 1500 °С, что обусловлено присутствием свободного кремния в низкотемпературном SiC-слое и неравновесным состоянием его структуры (рис. 24.335). Поэтому при описании диффузионной подвижности ПД в слоях покрыт МТ необходимо давать точные характеристики этих слоев. Обычно это не делается, что сильно затрудняет сравнение и интерпретацию приводимых данных. В этой связи миграцию ПД нельзя объяснить простой диффузией, вследствие чего коэффициенты диффузии принято считать «эффективными».

На диффузию твердых ПД в матричном графите, а также графитовых компонентах твэлов и ТВС влияет тип графита, концентрация твердых ПД, температура облучения быстрыми нейтронами, давление гелия и окисление графита. Удерживающая способность. графита определяется, в свою очередь, диффузией твердых ПД в объеме графита, а также их сорбцией на поверхности, включая поверхность пор.

Химическое состояние продуктов деления. Способность топлива удерживать ПД во многом определяется характером их физико-химического взаимодействия с компонентами топлива или с ураном (торием) и между собой. Так, ПД растворяющиеся в топливе или образующие самостоятельные тугоплавкие оксидные или

карбидные фазы, удерживаются им значительно лучше, чем ПД, находящиеся в нем в элементарном стоянии.

Газообразные ПД Xe и Kr являются благородными газами. Они практически нерастворимы в топливной матрице и стремятся ее покинуть.

Осколочные элементы серебро, цезий и рубидий при температурах выше 1000 °С нерастворимы в топливных карбидах и оксидах; они присутствуют в них в элементарном состоянии в жидкопаровой фазе, причем цезий концентрируется главным образом по границам зерен топлива. Эти элементы имеют высокое давление пара и легко мигрируют в топливной матрице.

Стронций и барий ограниченно растворимы в оксидном топливе. Первый из них концентрируется по границам зерен, а второй – в межзеренных порах. Они присутствуют в оксидных МС главным образом в виде нерастворимой в матрице тугоплавкой оксидной фазы типа $(Ba,Sr)ZrO_3$, которая содержит также некоторые ПД и уран. Поэтому эти осколочные элементы хорошо удерживаются топливной МС из диоксида урана. Выше 1800 ºС фаза $(Ba,Sr)ZrO_3$ разлагается, особенно в присутствии следов Si, и наблюдается перенос Ba и Sr в поры слоя PyC. В микросферах из дикарбида урана они присутствуют в виде металлов, обладая поэтому более высокой подвижностью. При оценке миграции ^{90}Sr необходимо также учитывать миграцию его предшественника – изотопа инертного газа криптона ^{90}Kr.

Иттрий, цирконий и лантаноиды (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) в МС из UO_2 и $(U,Th)C_2$ образуют оксиды, растворяющиеся в топливной матрице, вследствие чего их утечка из оксидных кернов невелика. В МС из UO_2 и $(U,Th)C_2$ эти ПД находятся в виде карбидов за исключением Sm и Eu, которые существуют в них в металлическом состоянии. Однако карбиды ПД более летучи, чем их оксиды, вследствие чего диффузионная подвижность осколочных Y, Zr и лантаноидов в карбидных топливных частицах выше, чем в оксидных.

Молибден, технеций и благородные металлы Ru , Rh и Pd находятся в МС из UO_2 в металлическом состоянии, образуя сплавы с различным содержанием молибдена; они также обладают малой

диффузионной подвижностью. В то же время в МС из UO_2 молибден присутствует в виде карбида, а Tc, Ru и Pd в металлическом состоянии. Эти металлы, как видно из табл. 24.51, обладают низкой летучестью, вследствие чего они хорошо удерживаются в топливе. Выход щелочно-земельных и редкоземельных металлов из оксидных топливных МС ниже, чем из карбидных. Это связано с образованием этими металлами в оксидном топливе оксидов, обладающих повышенной стабильностью и более высоким давлением их паров чем в карбидном топливе.

В МС из оксикарбидов UC_xO_y твердые ПД могут находиться в металлической, карбидной или оксидной фазах в зависимости от отношения O/C. Так, при $3{,}5 < x < 6$ и $y = 2$ РЗМ хорошо удерживаются микросферами, тогда как при $y = 0$ они диффундируют к слою PyC-покрытия. Подобным образом ведут себя Zr и Ba, в то время как удержание Cs не зависит от концентрации кислорода в топливе.

Легирование топливных МС может приводить к связыванию некоторых твердых ПД в стабильные соединения и снижению тем самым их диффузионной подвижности. Наиболее эффективными легирующими добавками для оксидного топлива из UO_2 являются оксиды SiO_2 и Al_2O_3. Они обладают высокими температурами плавления, низкими сечениями захвата тепловых нейтронов, высокой термодинамической стабильностью и не реагируют с пироуглеродом. Оксиды кремния и алюминия не растворяются в UO_2 и образуют с ним эвтектику при температурах ~ 1650 и ~ 1915 °C соответственно. В твердом состоянии эти оксиды не взаимодействуют с UO_2 и гетерогенно распределяются в МС. При рабочих температурах топлива (>1000 °C) осколочные элементы Cs, Sr и Ba образуют с Al_2O_3 и SiO_2, сложные оксиды стабильные до ~1700°C, что сильно снижает их выход из МС. При разгерметизации МТ с оксидным сердечником возможно превращение диоксида, за счет его взаимодействий с PyC, в дикарбид урана, что существенно изменяет способность топлива удерживать ПД.

Источники утечки продуктов деления из топлива ВТГР. На начальной стадии выгорания топлива утечка ПД контролируется, главным образом, уровнями загрязнения покрытия МТ, матричного

графита и компонентов твэлов и ТВС, а также долей МТ с поврежденными при технологических операциях покрытиями.

При осаждении ПИУ- или ПИУК-покрытий методом пиролиза в кипящем слое они загрязняются ураном (и торием) за счет их диффузии из топливных МС и истирания последних, а также испарения уран- и торийсодержащих компонентов из МС и с загрязненных стенок реактора. Уровень загрязнения покрытия тяжелыми металлами, выражаемый отношением $Me_{общ}/Me_{своб}$ (где Me – U или Th), обычно составляет 10^{-6} (в некоторых случаях доходит до $\sim 10^{-3}$). Однако после диспергирования МТ в графитовой матрице и особенно заключительной термообработки твэлов и ТВС при 1800 ÷ 1950 °С он может повыситься до 10^{-4} (максимально допустимое значение) или более вследствие диффузии в покрытие U (или Th). Одновременно происходит диффузия металлов из загрязненного покрытия МТ и их миграция из топливных МС с поврежденным при технологических операциях покрытием в графитовую матрицу, компоненты твэлов и ТВС (допустимое загрязнение матрицы ураном составляет $2 \cdot 10^{-5}$).

Экспериментальные результаты показывают, что при одинаковых технологических режимах нанесения уровень загрязнения покрытия МТ с оксидными МС ниже, чем с карбидными. Это обусловлено более низкой упругостью пара уран- и торийсодержащих компонентов над оксидами и меньшей диффузионной подвижностью в них атомов урана и тория. Более слабая проницаемость покрытия для атомов урана и тория по сравнению со слоем PyC приводит к тому, что в МТ с ПИУК-покрытием загрязнение внешней поверхности МТ ниже, чем в МТ с ПИУ-покрытием. Следу также отметить, что относительная концентрация тяжелых металлов в слоях НТИ-пироуглерода меньше, чем в слоях ВТИ-пироуглерода, так как первые осаждаются при более низкой температуре (рис. 24.336). При этом необходимо иметь в виду, что чрезмерное понижение температуры осаждения слоев PyC может привести к таким отрицательным явлениям, как уменьшение их плотности и повышение степени анизотропии.

Повреждение покрытия МТ при приготовлении топлива ВТГР происходит как в процессе прессования топливных композиций,

твэлов и ТВС, так и при высокотемпературной термообработке под действием напряжений, обусловленных разными коэффициентами линейного расширения слоев покрытия и МС. Согласно принятым в настоящее время требованиям доля МТ, поврежденных при изготовлении топлива, не должна превышать ~10^{-4}.

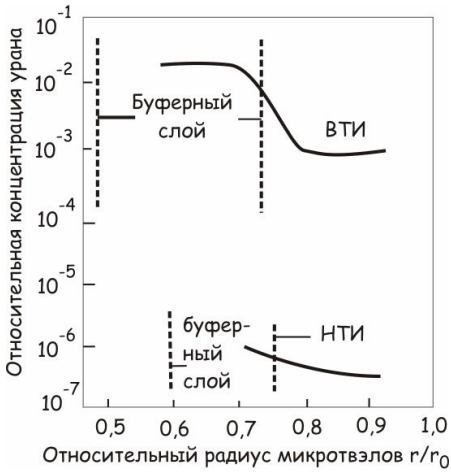


Рис. 24.336. Концентрация урана в буферном и промежуточном НТИ- и ВТИ-пироуглеродных слоях

В процессе выгорания топлива утечка ПД растет вследствие увеличения количества МТ с поврежденными покрытиями; к концу компании топлива при флюенсе $9 \cdot 10^{21}$ нейтр./см^2 доля поврежденных МТ может достигнуть ~10^{-2} (рис. 24.337). Определенный вклад в утечку вносит также миграция твердых ПД через покрытие МТ, сохранивших свою целостность в процессе облучения.

Наиболее типичными видами повреждения покрытия МТ при выгорании топлива, которые усиливают утечку ПД, являются:

миграция МС через слои покрытия МТ в направлении термического градиента;

коррозионное разрушение слоя SiC покрытия в результате его взаимодействия с технологическим хлором и ПД;

растрескивание покрытия в результате возникновения в напряжений, уровень которых превышает предельные значения.

Отмечаются также другие виды повреждения покрытия МТ, которые снижают их работоспособность, к их числу отнесем следующие:

• копьевидное растрескивание покрытия МТ при недостаточной толщине буферного слоя (менее 20 мкм) и его высокой плотности (более 1,3 г/см^3). Оно вызывается, по-видимому, тем, что при бомбардировке осколками деления происходит усадка буферного слоя, вызывающая его шелушение и растрескивание изнутри. При высоких температурах в трещины мигрирует топливо, создавая, таким образом, копьевидные включения. С течением времени они расширяются, проникают в вышележащие слои и вызывают растрескивание. Этому благоприятствует сцепление буферного PyC2 слоев. Копьевидное растрескивание можно предотвратить увеличением толщины буферного слоя до значения, при котором вышележащие слои надежно предохраняются от повреждения ядрами отдачи, и снижением его плотности до оптимальных значений;



Рис. 24.337. Доля разрушенных МТ с ПИУК-покрытием в зависимости от интегрального потока нейтронов (E > 0,1 МэВ)

• расслоение покрытия, а также растрескивание внешнего и внутреннего защитных пироуглеродных слоев вследствие значительной усадки, обусловленной их низкой плотностью (менее 1,6 г/см^3) и высокой степенью анизотропии. Применяя изотропные покрытия с оптимальной плотностью (1,85÷1,90 г/см^3), можно повысить работоспособность слоев пироуглерода в широком интервале температур при облучении их большими флюенсами быстрых нейтронов.

Механизмы миграции и утечки продуктов деления из топлива ВТГР. В момент зарождения продукты деления имеют среднюю энергию ~80 МэВ и длину пробега от ~10 до 20 мкм (в зависимости от материала, где этот пробег происходит). Обладая такой большой кинетической энергией, ПД могут покинуть кристалл, где они образовались в результате акта деления, и внедриться в соседний кристалл топлива, материала покрытия или матрицы (в зави-

симости от места зарождения). Существует также вероятность того, что они попадут на границы зерен, в закрытые или открытые поры, свободный объем. При прохождении через материалы осколки деления могут перераспределять ПД, ранее накопленные в зоне их треков. Дальнейшая миграция ПД может осуществляться за счет объемной и поверхностной диффузии, сорбции и десорбции, а также массопереноса в газовой среде. Продукты деления могут мигрировать в виде отдельных атомов, объединений атомов и пузырьков (в случае ГПД), которые способны к коалесценции. В процессе миграции происходит перераспределение ПД находящихся в газовой фазе, пузырьках и топливной матрице, а также их взаимодействие.

В топливных МС основную роль в миграции и утечке ПД играет кинетическая энергия осколков деления, объемная и граничная диффузия. С уменьшением диаметра МС доля осколков делений покидающих их за счет кинетической энергии увеличивается и соответственно повышает утечку ПД. В случае покрытия, загрязненного ураном, механизмы переноса и утечки ПД идентичны.

Миграция ПД в матричном графите, графитовых компонентах и ТВС, содержащих поры, каналы и свободные объемы, осуществляется за счет диффузии: объемной, зернограничной и поверхностной, а также газофазной, с определенным вкладом адсорбции и десорбции на поверхностях. На диффузионную подвижность твердых ПД в матричном графите, а также компонентах твэлов и ТВС оказывают влияние структура графита, концентрация твердых ПД, температура топлива, флюенс быстрых нейтронов, давление газа и степень окисления графита теплоносителем. Давление гелия как теплоносителя в ВТГР обычно составляет ~5 МПа, что уменьшает коэффициенты диффузии ПД в некоторых графитах. Окисление графита увеличивает поверхность, объем и диаметр открытых пор, а также уменьшает объем закрытых пор, ускоряя, таким образом, диффузию и, соответственно, утечку твердых ПД.

Удерживающая способность графита определяется, в свою очередь, диффузией твердых ПД в объеме графита, а также их сорбцией на поверхности, включая поверхность пор. Адсорбция некоторых ПД матричным графитом сильно влияет на их утечку из твэлов и ТВС.

Данные по диффузионной подвижности ПД в МТ имеют большой разброс (до двух порядков), что может быть связано с неоднородностью свойств частиц топлива, ошибками измерений утечки, а также структурной чувствительностью процесса миграции слоях PyC-покрытия.

Проникающая способность твердых ПД выше, чем газообразных. Их утечка имеет место даже в тех случаях, когда повреждения покрытия отсутствуют.

Из всех твердых ПД наибольший практический интерес представляет миграция цезия, серебра, стронция и бария, выход которых при делении ядер урана является значительным, диффузионная подвижность – высокой, а изотопы имеют большой период полураспада.

В топливных МС осколочный цезий концентрируется главным образом на границах зерен. Он имеет низкие температуру плавления (302 К) и кипения (958 К), вследствие чего ведет себя подобно ГПД, что определяет его высокую подвижность.

Коэффициенты диффузии цезия D_{Cs} в МС из UO_2, ThO_2, $(U,Th)O_2$, UC_2 ThC_2 и $(U,Th)C_2$ различаются незначительно и в интервале выгораний 10 – 50 % и температур 200 – 1400 °С они описываются выражением:

$$D_{Cs} = 1{,}06 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-70000}{RT}\right). \qquad (24.143)$$

Облучение ускоряет диффузию Cs в топливе. При малых выгораниях (<2,5 %) обнаружена более сильная зависимость коэффициента диффузии от температуры, чем при высоких (5 %), как это видно из рис. 24.338.

Увеличение флюенса нейтронов повышает диффузионную подвижность Cs в UO_2, $(U,Th)O_2$ и ThO_2, вследствие чего можно считать, что диффузия цезия имеет две составляющие: термически-активируемую и радиационно-стимулированную. D'_{Cs} можно выразить с помощью соотношения:

$$D'_{Cs} = D'_0 \cdot \exp(-Q/RT) + \eta \cdot \Phi, \qquad (24.144)$$

где D'_0 приведенный предэкспоненциальный множитель, Φ – поток нейтронов, а η – коэффициент, учитывающий радиационно-стиму-

лированную диффузию. Энергия активации термически активированной диффузии достигает 350–500 кДж/моль, а коэффициент радиационно-стимулированной диффузии $\eta \cdot \Phi$ может превышать 10^{-8}. При этом следует иметь в виду, что на поведение ^{134}Cs существенное влияние оказывает поведение его предшественника ^{133}Xe.

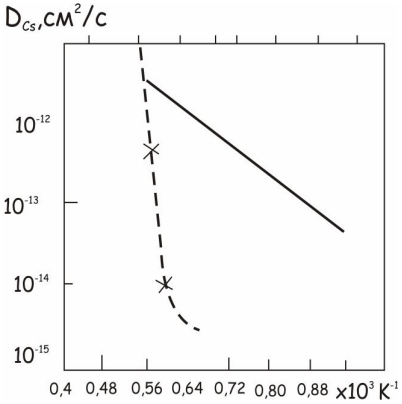


Рис. 24.338. Зависимость коэффициента диффузии цезия в топливной МС от температуры (—— – выгорание > 5 %; - - - – выгорание < 2,5 %; × – экспериментальные точки)

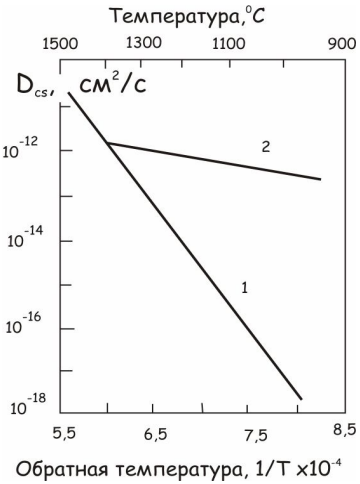


Рис. 24.339. Эффективный коэффициент диффузии цезия из микросфер диаметром 500–650 мкм: *1* – UO_2-Al_2O_3-SiO_2; *2* – UO_2

Вследствие низкой энергии активации диффузии (~80 кДж/моль) снижение рабочей температуры МТ слабо влияет на выход Cs из МС. Так, после облучения в течение 290 суток в топливной МС удерживалось при 1100 °С 94 % Cs, а при 920 °С – 98 %.

Удержание Cs топливными МС зависит от их химического состава. Так, микросферы из UO_2 при 1200 ºС и выгорании 50 % удерживают ~50 % микросферы из UC_2 ~70 %. Более высокая способность дикарбида урана к удерживанию Cs может быть обусловлена тем, что в UC_2 цезий находится в виде мелких включений, а в UO_2 на стенках крупных полостей. Кроме того, Cs образует с углеродом неустойчивое соединение внедрения типа $C_{4m}Cs$ которое может диспергироваться в топливе и препятствовать тем самым утечке Cs из МС.

Приведенные коэффициенты диффузии цезия при высоких выгораниях в МС с различной плотностью имеют близкие значения. В то же время при низких выгораниях более плотные микросферы, по-видимому, лучше удерживают цезий.

Оксидные МС, легированные смесью оксидов Al_2O_3 и SiO_2, имеют более низкие коэффициенты диффузии цезия, т.е. лучше удерживают его. Например (рис. 24.339), при температуре топлива 1200 °С в микросфере из UO_2 D_{Cs} составляет 10^{-12} $см^2 \cdot с^{-1}$, а в легированной МС он уменьшается более чем на два порядка. На основании этих результатов было показано, что облучение при 1000 ± 50 °С в течение 1200 суток приводит к выходу из микросферы из UO_2 ~43 % Cs, а из микросферы из UO_2, легированной Al_2O_3 – SiO_2, всего лишь – 0,28 %. Утечка из МТ с легированными МС и ПИУ-покрытием сравнима с его утечкой из МТ с ПИУК-покрытием.

Влияние легирования на удерживание Cs обусловлено образованием стабильных алюмосиликатов – $CsAlSi_2O_6$. Добавка 5 мас. % Al_2O_3 – SiO_2 снижает в 100 раз выход Cs во время нагрева облученных МТ в течение 500 ч при 1200 °С, причем в диапазоне отношений $1 < Si/Al < 3$ наибольшее количество ПД участвует в образовании алюмосиликатов.

Легированные МС надежно удерживают цезий до 1400 °С. Даже наличие дефектов в покрытии не приводит к увеличению его утечки. При температурах выше 1400 °С соединения Cs с легирующими оксидными добавками разлагаются, и утечка цезия резко возрастает.

В пористом буферном слое PyC цезий легко диффундирует в газовой фазе при температурах выше 800 °С. Его коэффициент диффузии $D_{Cs} \geq 1 \cdot 10^{-9}$ $см^2 \cdot с^{-1}$ и практически не зависит от температу-

ры. В уплотненном буферном подслое на начальной стадии выгорания топлива D_{Cs} намного ниже, что уменьшает диффузию цезия из ядра в покрытие. Однако уже через 20–30 суток облучения положительная роль уплотненного буферного подслоя сводится на нет из-за повышения его проницаемости вследствие распухания. При возрастании парциального давления цезия в буферном подслое выход цезия из микросферы уменьшается.

Цезий диффундирует в пироуглероде вдоль границ и субграниц зерен. На диффузионную подвижность цезия в плотных слоях пироуглерода оказывают влияние температура топлива, микроструктура и плотность слоев PyC, степень их анизотропии, размер кристаллитов, характер пористости, загрязнение слоев PyC ураном или торием, флюенс быстрых нейтронов и глубина выгорания топлива.

Слои ВТИ- и НТИ-пироуглерода, отличающиеся друг от друга структурой и свойствами, по-разному удерживают Cs. Диффузия через ВТИ-пироуглерод уменьшается при повышении в нем доли высокоплотного слоистого компонента, а появление в структуре ВТИ-пироуглерода сажеподобного волокнистого компонента соответственно ухудшает удерживание цезия.

В то же время в НТИ-пироуглероде при низкой концентрации сажеподобного компонента коэффициент диффузии цезия с ростом флюенса нейтронов возрастает, а при большей его концентрации – уменьшается. Это обусловлено тем, что в первом случае увеличение флюенса нейтронов приводит к образованию трещин и более крупных дефектов, а во втором – доля сажеподобного компонента при облучении уменьшается, что вызывает снижение D_{Cs}. Таким образом, определенное количество сажеподобного компонента в НТИ-пироуглероде играет положительную роль в удержании Cs.

Сравнительные температурные зависимости D_{Cs} в ВТИ- и НТИ-пироуглероде приведены на рис. 24.340. Как следует из рисунка, в интервале температур 1400–1600 °C коэффициент диффузии цезия в НТИ-пироуглероде на один–полтора порядка выше, чем в ВТИ-пироуглероде, что свидетельствует о лучших удерживающих свойствах последнего. По-видимому, это связано с тем, что в данном случае плотность ВТИ-пироуглерода является более высокой (1,92–

1,97 г/см^3), чем НТИ-пироуглерода ($\approx$1,91 г/см^3). Действительно, увеличение плот-ности уменьшает коэффициент диффузии Cs в пироуглероде согласно соотношению

$$\log D_{\text{ВТИ}} = -2{,}64\rho - 11364/T, \qquad (24.145)$$

где ρ – плотность слоя PyC, г/см^3. Кроме того, проницаемость НТИ-пироуглерода возрастает с флюенсом быстрых нейтронов, в то время как в случае ВТИ-пироуглерода она практически не изменяется; удерживающие свойства ВТИ-пироуглерода сохраняются и при высоких температурах. Вместе с тем, НТИ-пироуглерод менее загрязнен U и Th, чем ВТИ-пироуглерод, что может оказать влияние на выбор этого слоя покрытия, несмотря на его более низкую удерживающую способность.

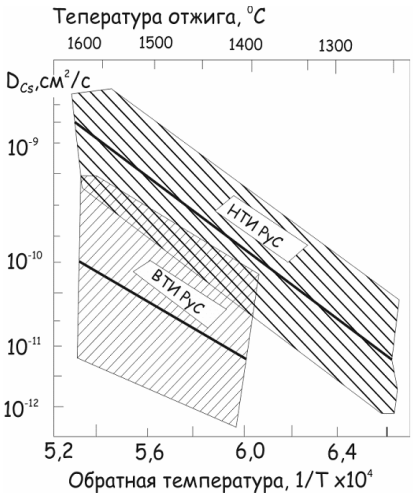


Рис. 24.340. Коэффициенты диффузии цезия в ВТИ- и НТИ-пироуглероде

Слои SiC, осажденные при температурах выше 1500 ºС, хорошо удерживают осколочный цезий, в то время как он легко диффундирует через слои, осажденные при более низких температурах. В слое SiC, осажденном при 1500 ºС, коэффициент диффузии цезия имеет низкие значения, составляющие 10^{-15} – 10^{-18} см^2·с$^{-1}$. Он практически не изменяется при облучении флюенсом быстрых нейтронов $2{,}3\cdot10^{27}$ нейтр./см^2 в интервале температур 900 – 1250 °С. Это приводит к тому, что в МТ с ПИУК-покрытием, содержащим слой SiC, цезий удерживается практически нацело, и его утечка определяется лишь уровнем загрязнения топлива.

Легирование оксидных МС снижает концентрацию цезия в покрытии. Так, в МТ с топливными сферами, легированными 2,3 мас.% Al_2O_3 и 2,7 мас.% SiO_2, концентрация Cs в покрытии значительно (на 2 – 2,5 порядка) ниже, чем в покрытии МТ с нелеги-

рованными сердечниками. Следует отметить, что добавки только одного оксида Al_2O_3 не дают какого-либо эффекта.

В графитовых матрицах дисперсных топливных композиций цезий быстро мигрирует в газовой фазе по порам и границам зерен. При достижении выгорания 8 % коэффициент диффузии цезия в графите увеличивается из-за возрастания пористости последнего в результате распухания.

Изменение структуры графита в процессе облучения быстрыми нейтронами увеличивает сорбцию цезия на облученном графите с высокой степенью графитации и не изменяет ее на графите с меньшей степенью графитации. Окисление графита ускоряет диффузию цезия, а увеличение давления газового теплоносителя (гелия) уменьшает ее. Установлено также, что цезий может вызывать жидкометаллическую эррозию графита и пироуглерода, образуя неустойчивое соединение внедрения типа $C_{4m}Cs$, которое диспергируется в топливе и препятствует выходу Cs.

На миграцию и утечку ^{134}Cs существенное влияние оказывает поведение его предшественника ^{133}Xe, особенно при низких температурах. В итоге утечка ^{137}Cs при температурах теплоносителя ниже 1000 ºС определяется главным образом уровнем загрязнения матрицы ураном. При более высоких температурах диффузионная подвижность Cs через покрытие МТ возрастает и следует экспоненциальному закону. На его суммарную утечку начинает влиять не только уровень загрязнения ураном, но и тип покрытия МТ. Она является минимальной для твэлов, в которых использованы МТ с ПИУК-покрытием и МС из $(U,Th)O_2$, и для ^{137}Cs не превышает 10^{-5}. Утечка цезия из твэлов с МТ, имеющими НТИ- и ВТИ-пироуглеродные слои покрытия, практически одинакова.

При использовании МТ с топливными частицами большого диаметра выход Cs возрастает вследствие, по-видимому, более высокой температуры топлива и покрытия.

Рассмотрим миграцию серебра. Несмотря на сравнительно небольшую летучесть серебра (температуры плавления и кипения соответственно равны 1237 и 2453 К), оно обладает весьма высокой диффузионной подвижностью в карбидных и оксидных МС, намного превышающей подвижность изотопов йода и цезия. Серебро слабо удерживается топливными МС.

Основной механизм миграции серебра – диффузия по порам и

границам зерен. Температурная зависимость диффузии серебра в UO_2 и $(U,Th)O_2$ имеет вид:

$$D_{Ag} = 0{,}055 \cdot \exp(-213/RT). \qquad (24.146)$$

Коэффициент диффузии серебра в широких пределах не зависит от выгорания (0–12 %).

Утечка серебра из оксидных МС ниже, чем из карбидных, что обусловлено лучшими удерживающими свойствами оксидов. Легирование оксидов карбидами, особенно карбидами кремния, снижает утечку серебра в три-четыре раза, в то время как оксидные добавки Al_2O_3-SiO_2 (5 мас. %), эффективно удерживающие цезий, практически не влияют на утечку серебра.

Буферный слой и другие типы пироуглеродных слоев не удерживают серебро, причем разница между ВТИ- и НТИ-слоями покрытия в этом отношении практически отсутствует (в этих слоях $D_{Ag} \approx 10^{-9}$ см^2·с$^{-1}$). Утечка серебра на МТ с ПИУ-покрытиями определяется лишь его утечкой из топливных частиц.

Слой SiC, практически непроницаемый для цезия, выше 1200 °С плохо удерживает серебро, утечка которого из МТ с ПИУК-покрытием лимитируется только его диффузионной подвижностью в топливной МС. Поэтому, например, утечка серебра из облученных МТ с ПИУ-покрытием в процессе отжига при 1500 °С лишь не намного больше, чем из МТ с ПИУК-покрытием (рис. 24.341).

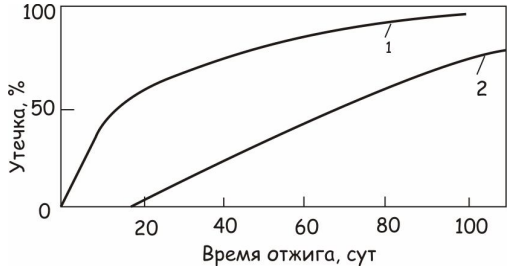


Рис. 24.341. Утечка серебра из облученных МТ с ПИУ-покрытием (*1*) и ПИУК-покрытием (*2*) после отжига при 1500 °С

Диффузия серебра в слое SiC идет преимущественно по границам зерен и зависит от его структуры и состава. При наличии по границам зерен SiC свободного кремния серебро взаимодействует с

ним, образуя жидкую фазу, которая делает этот слой более проницаемым. Слой SiC высокой плотности с низким содержанием свободного кремния по границам зерен (<0,3 мас.%) снижает выход ^{110m}Ag из МТ при рабочих температурах до 1200 °С. Повышение рабочей температуры топлива и рост флюенса быстрых нейтронов ухудшают удержание серебра слоем SiC. Более перспективным для этой цели является слой ZrC, наносимый вместо слоя SiC.

Увеличение толщины слоя SiC несколько снижает утечку серебра. В матричном графите серебро быстро диффундирует в газовой фазе, где уровень его диффузионной активности сравним с уровнем активности в МТ.

Относительная утечка серебра из твэлов на два порядка выше, чем утечка ^{137}Cs. До 900 °С она незначительна. В случае МТ с оксидными сердечниками имеет сильную зависимость от температуры, что объясняется ускорением термического разложения соединений серебра с повышением температуры. При температурах ниже 1050 °С серебро сильно адсорбируется графитом, что затрудняет его миграцию. Так, при 960 °С коэффициент диффузии серебра в реакторном графите составляет $5{,}4\cdot10^{-10}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$. Выше 1050 °С серебро ведет себя подобно инертным газам.

Тип покрытия МТ оказывает заметное влияние на утечку серебра. Например, в твэлах на основе МТ с ПИУ-покрытием ниже 900 °С удерживается 100 % ^{110m}Ag, в диапазоне 1050–1150 °С 65–80 %, а при 1200 °С его утечка приближается к 100 %. Использование в твэлах МТ с ПИУК-покрытием уменьшает выход ^{110m}Ag примерно на порядок (при 1200 °С из них выходит до 10 % серебра).

В топливных МС Sr и Ba, которые относятся к среднелетучим ПД, удерживаются намного лучше, чем Cs и Ag. Стронций располагается преимущественно на границах зерен топлива, а барий – в межзеренных порах в виде небольших включений. Из оксидных МС утечка стронция осуществляется, в основном, в виде ядер отдачи и, в незначительной степени, за счет диффузии. В то же время барий выходит из МС как в виде ядер отдачи, так и, по-видимому, путем испарения в виде BaO. Коэффициенты диффузии стронция в оксидных МС имеют весьма низкие значения и лежат в пределах 10^{-13}–10^{-11} см$^2\cdot$с$^{-1}$. Диффузия стронция в МС из UO_2 и $(U,Th)O_2$ мик-

ротвэлов, облученных в интервале 1150–1650 °С до выгорания 6,7–28,0 %, описывается выражением:

$$D = 3{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-409000 / RT\right). \qquad (24.147)$$

Она сильно зависит от температуры и флюенса быстрых нейтронов.

В карбидных МС коэффициент диффузии стронция равен:

$$D_{\mathrm{Sr}} = 1{,}45 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-49100 / RT). \qquad (24.148)$$

При выгорании свыше 50 % выход стронция из UO_2 и UC_2 достигает 6,6 – 9,5 %. В целом выход Sr из оксидного топлива ниже, чем из карбидного, так как давление его паров в карбидном топливе на два порядка выше, чем в оксидном; в оксидном топливе он также образует оксидную фазу, которая обладает повышенной стабильностью.

Диффузионная подвижность стронция, так же, как и цезия, снижается с ростом глубины выгорания топлива. В оксидных МС содержащих ~5 % добавок Al_2O_3-SiO_2 осколочные Sr и Ba образуют соединения $SrAl_2SiO_8$ и $BaAl_2Si_2O_8$, что уменьшает значение коэффициента диффузии стронция при 1400 °С с ~$4{,}51 \cdot 10^{-14}$ $см^2 \cdot с^{-1}$ до ~$4 \cdot 10^{-20}$ $см^2 \cdot с^{-1}$ (на 6 порядков), т.е. стронций полностью удерживается легированной топливной МС; так же ведет себя и барий.

При использовании легированных МС и наличии дефектов в покрытии МТ значение R/B для стронция составляет ~10^{-5}, т.е. находится существенно ниже предельного значения.

В буферном слое стронций диффундирует главным образом по порам и границам зерен и лишь в незначительной степени – в паровой фазе. Диффузия протекает очень быстро, так как коэффициент диффузии стронция лишь на порядок ниже, чем у цезия, и мало изменяется с температурой.

Уплотненный буферный подслой является дополнительным диффузионным барьером для стронция, причем его подвижность в этом подслое слабо зависит от температуры. Через 20–30 суток облучения, как уже отмечалось, удерживающие свойства этого подслоя ослабевают.

Диффузионная подвижность стронция в ВТИ-пироуглероде меньше, чем в НТИ-пироуглероде, причем в последнем он диффундирует быстрее, чем цезий. Легирование пироуглерода карби-

дом кремния несколько улучшает удержание стронция, но не влияет на удержание серебра и цезия.

В слоях SiC, осажденных при 1550–1600 °С, коэффициент диффузии стронция весьма мал и слабо зависит от выгорания топлива. При температурах 1000–1300 °С и выгорании 45–33 % он составляет $2 \cdot 10^{-13}$ $см^2 \cdot с^{-1}$, т.е. слой SiC надежно удерживает стронций.

Концентрация стронция по сравнению с цезием во всех слоях покрытия на один – два порядка ниже.

При рабочих температурах твэлов ВТГР стронций способен адсорбироваться графитовой матрицей, где он в виде расплава концентрируется на границах зерен или на поверхности пор. При достижении в графите концентрации $10^{18} – 10^{19}$ атом/$см^3$ его диффузионная подвижность резко возрастает вследствие, по-видимому, усиления диффузии по порам.

Интегральная скорость утечки стронция определяется его десорбцией с графита в теплоноситель и скоростью утечки его предшественника ^{90}Kr.

Утечка стронция из твэлов и ТВС является минимальной по сравнению с утечкой цезия и серебра и составляет $10^{-5} – 10^{-6}$. Стронций способен поглощаться графитовой матрицей, вследствие чего его интегральная скорость утечки в теплоноситель определяется десорбцией с графита. Важную роль в утечке стронция играет также скорость утечки его предшественника ^{90}Kr.

Сведения о миграции бария в покрытии немногочисленны. Барий проникает в буферный слой покрытия из оксидной МС в паровой фазе в виде BaO. Последний, взаимодействуя с углеродом, восстанавливается до элементарного состояния, вследствие чего барий мигрирует в покрытии в виде атомов. В МТ с сердечником из UO_2 давление паров бария в МС выше, чем в покрытии, и скорость его утечки контролируется диффузией в РуС. В МТ с ПИУК-покрытием выход ^{140}Ba на порядок ниже, чем в МТ с ПИУ-покрытием.

Оценивая в целом влияние типа покрытия на выход ПД из МТ, можно сказать, что ПИУК-покрытие в несколько раз снижает утечку ПД из МТ по сравнению с ПИУ-покрытием.

В матричном графите средние значения энергии активации диффузии бария, стронция и цезия при их низких концентрациях убывают в порядке 305, 280 и 155 кДж/моль соответственно. Они пропорциональны теплоте испарения с графита, что указывает на их поверхностную диффузию. Сорбция твердых ПД на матричном графите возрастает в следующем порядке: серебро, цезий и стронций.

Сравнительная температурная зависимость утечки некоторых твердых ПД из шаровых твэлов, облученных в ВТГР с тепловой мощностью 3000 МВт, приведена на рис. 24.342, из которого следует, что их выход быстро растет с температурой, причем выход серебра на порядок больше, чем других твердых ПД.

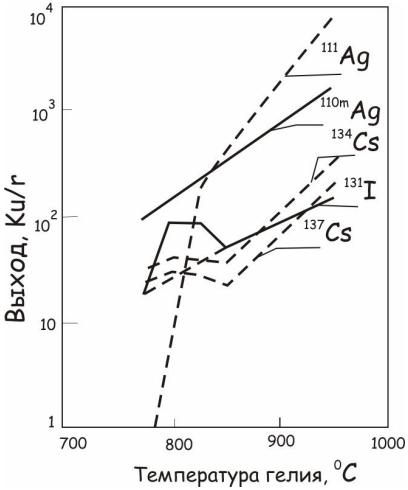


Рис. 24.342. Выход твердых продуктов деления из шаровых твэлов (эксперимент VAMPIR)

Температура поверхности шаровых твэлов в процессе облучения не должна превышать 900 – 1000 °С, так как при более высоких температурах отношение R/B для твердых ПД, имеющих большой выход при делении урана, будет выше 10^{-5}, что является недопустимым; при этом утечка ^{110m}Ag будет иметь на два – три порядка более высокие значения.

Введение ряда металлических добавок улучшает способность графита удерживать некоторые твердые ПД, повышая его адсорбирующие свойства. Так, добавка олова или германия в количестве 9 и 5 мг на 1 г графита соответственно снижает диффузионную подвижность серебра в графите более чем на порядок.

Утечка газообразных и легколетучих продуктов деления из микротвэлов. Утечка ГПД. Ксенон и криптон обладают чрезвычайно низкой растворимостью и весьма малой диффузионной подвижностью как в оксидных, так и в карбидных МС. Они выделяются из них за счет миграции в виде одиночных атомов под воздействием быстрых частиц (главным образом осколков деления), в виде

одиночных атомов, комплексов атомов и вакансий в концентрационном поде в соответствии с законами диффузии, в виде одиночных атомов и пузырьков вместе со структурными дефектами (границами зерен, дислокациями и т.п.), в составе пузырьков в температурном поле. Выход ГПД под действием быстрых частиц незначителен ($\leq 10^{-4}$ от числа ГПД), не зависит от температуры и проявляется при сравнительно низких температурах, когда термически активируемыми процессами можно пренебречь.

Влияние температуры, вида топлива и размеров его зерен на утечку ГПД из топливных МС показано на рис. 24.343, из которого следует, что до 1100 – 1200 °С она практически не зависит от температуры, а при ее дальнейшем повышении линейно возрастает. Утечка Xe и Kr из карбидных МС значительно больше, чем из оксидных , вследствие их более высокой диффузионной подвижности в карбидном топливе. Увеличение размера зерна в топливных МС снижает утечку ГПД.

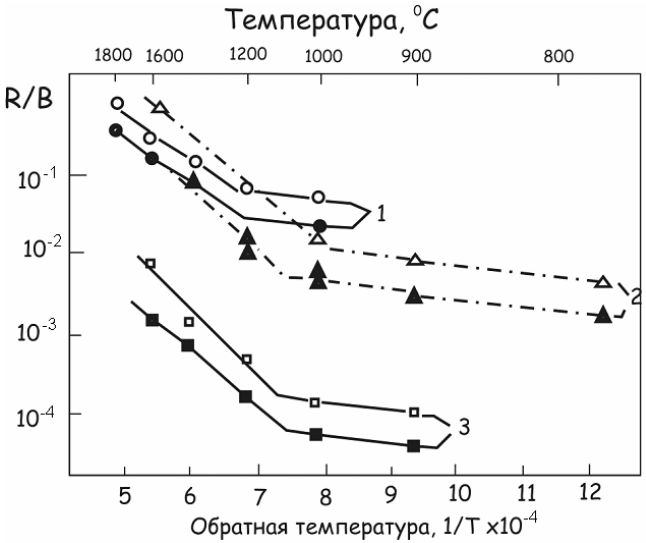


Рис. 24.343. Выход криптона и ксенона из различных топливных микросфер:
1 – МС из UO_2, размер зерна 80 мкм (○ – ^{85m}Kr, ● – ^{87}Kr);
2 – МС из $(U,Pu)O_2$, размер зерна 13 мкм (Δ – ^{133}Xe, ▲ – ^{85}Kr, ^{88}Kr);
3 – МС из UO_2, размер зерна 125 мкм (□ – ^{133}Xe, ■ – ^{85m}Kr)

ГПД, вышедшие из топливной частицы, накапливаются в буферном слое под прилегающим к нему слоем плотного пироуглерода. Их коэффициенты диффузии в бездефектных плотных слоях PyC весьма малы (~10^{-15} $см^2 \cdot с^{-1}$ при 1250 °С), и они еще ниже в слое SiC. Поэтому эти слои являются надежным барьером для ГПД. Более плотные слои ВТИ-пироуглерода приблизительно на порядок лучше удерживают ГПД, чем слои НТИ-пироуглерода. Однако следует иметь в виду, что при больших флюенсах быстрых нейтронов (~$14 \cdot 10^{21}$ нейтр./$см^2$) и длительных выдержках (~250 суток) в высокоплотном пироуглероде возможно образование микротрещин в результате структурных изменений под действием облучения, что повышает утечку ГПД.

Влияние температуры и вида топлива на равновесную относительную утечку ГПД из МТ с ПИУК-покрытием показано на рис. 24.344. До ~800 °С утечка ГПД незначительна ($R/B<10^{-6}$) и не зависит от температуры, а выше ~950 °С резко возрастает. Это объясняется, по-видимому, тем, что при низких температурах (≤950 °С) утечка вызывается ядрами отдачи, образующимися в загрязненном ураном покрытии.

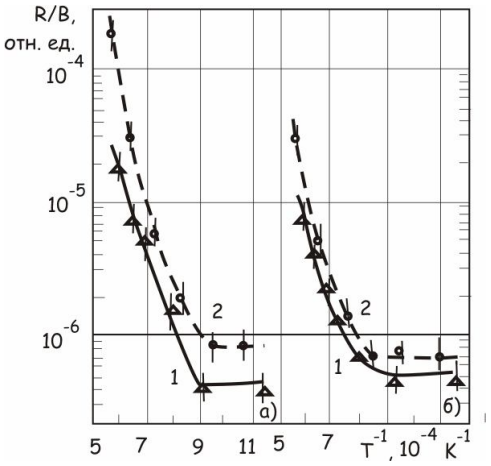


Рис. 24.344. Зависимость относительной скорости равновесной относительной утечки ^{85m}Kr (*а*) и ^{133}Xe (*б*), из различных топливных композиций от температуры: *1* – МС из UO_2+(SiC–PyC); *2* – МС из UC_2+(SiC–PyC)

В то же время при более высоких температурах (950–1400 °С) возникает дополнительная утечка ГПД, обусловленная их миграцией через покрытие, а также разрушением последнего. Значения равновесной относительной утечки ГПД из МТ с микросферами из UO_2 и UC_2, имеющими ПИУК-покрытие, являются близкими, причем для МТ с оксидными МС они несколько ниже. Утечка ГПД зависит не только от температуры, но и от периода полураспада $T_{1/2}$ изотопов Xe и Kr. Быстрый распад короткоживущих изотопов обуславливает их низкую утечку (рис. 24.345).

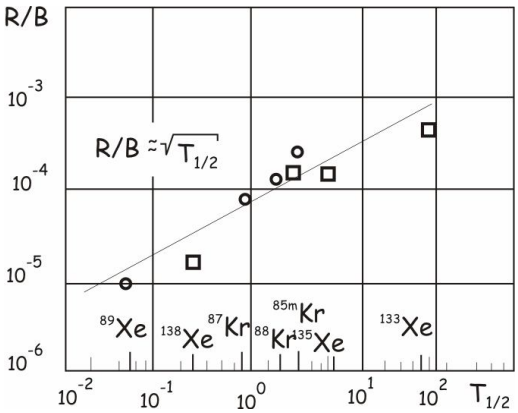


Рис. 24.345. Зависимость утечки ГПД от периода полураспада

Для средне- и долгоживущих изотопов ГПД при прочих равных условиях утечка соответственно выше. Глубина выгорания топлива практически не влияет на утечку ГПД. Однако при интенсивном облучении быстрыми нейтронами в высокоплотном бездефектном слое PyC возможно образование сквозных микротрещин, что может увеличивать утечку ГПД.

Ввиду больших трудностей, связанных с определением влияния типа дефектов покрытия на утечку ГПД, оценка негерметичности МТ обычно характеризуется величиной, представляющей эквивалентное число МТ, имеющих полностью негерметичное покрытие, утечка из которых равна существующей.

ГПД слабо удерживаются графитом и быстро мигрируют через него. Миграция быстро осуществляется по порам и значительно

медленнее через зерна. Связь утечки ГПД из стержневых твэлов со временем облучения показана на рис. 24.346. Из него следует, что утечка вначале быстро возрастает (приблизительно на порядок), затем несколько замедляется, достигая минимального значения при длительности облучения ~120 суток, после чего скорость утечки возрастает вновь.

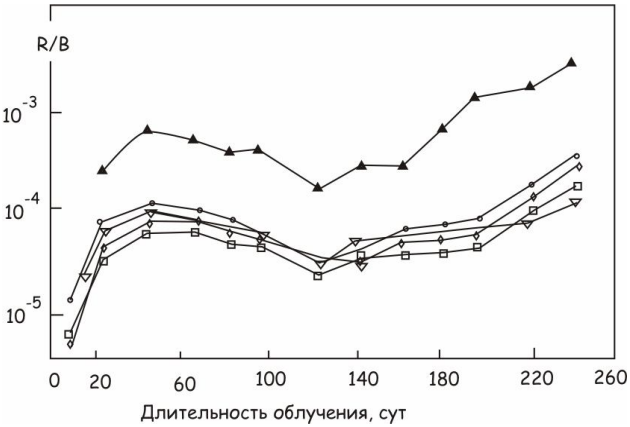


Рис. 24.346. Выход ГПД в ходе облучения стержневых твэлов:
△ – ^{133}Xe, ○ – ^{85m}Kr, ♦ – ^{88}Kr, □ – ^{85}Kr, ▽ – ^{135}Xe

Вследствие способности покрытия МТ надежно удерживать ГПД и малой доли поврежденных при технологических операциях МТ (она обычно не превышает 10^{-4}) утечка ГПД из твэлов и ТВС ВТГР на начальной стадии выгорания топлива зависит от уровня загрязнения ураном и торием покрытия и особенно матричного графита, причем эта зависимость имеет линейный характер (рис. 24.347).



Рис. 24.347. Утечка ^{133}Xe (*1*) и ^{88}Kr (*2*) вследствие загрязнения графитовой матрицы твэла ураном

При увеличении глубины выгорания доля поврежденных МТ возрастает, и она начинает определять уровень утечки ГПД. Из рис. 24.348 видно, что способность к

удерживанию ГПД у МС без покрытия (имитирующих разрушенные МС) на несколько порядков ниже, чем у МС с покрытием.

Утечка ГПД линейно зависит от доли поврежденных МТ (рис. 24.348, кривые *1 – 4*), при этом увеличение плотности матричного графита снижает утечку. Так, ее повышение от 1,69 – 1,78 г/см^3 до 1,86 г/см^3 уменьшает утечку приблизительно в пять раз (кривые *3* и *4*). Увеличение загрязнения матрицы (имитируется предварительным нагревом дисперсной композиции из непокрытых МС и графита до 1600 – 1900 °С), как показывает кривая *2*, повышает по линейному закону утечку ^{135}Xe.

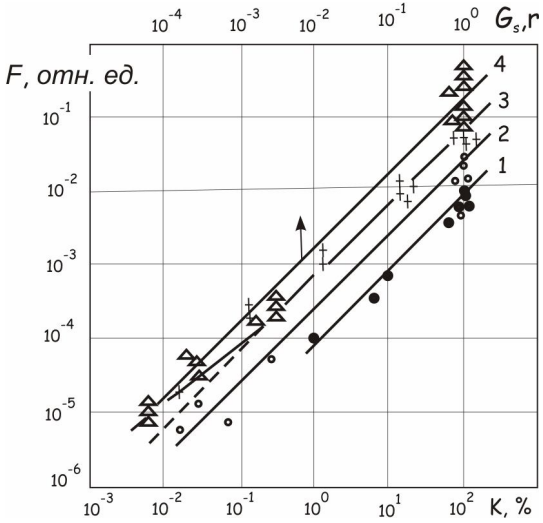


Рис. 24.348. Зависимость относительной утечки ^{135}Xe от количества свободного (не связанного) топлива G_S в твэле или от доли микротвэлов с разрушенным покрытием K:
● – сердечники МТ без покрытий в графитовой матрице плотностью 1,86 г/см^3;
○ – сердечники МТ без покрытий в графитовой матрице плотностью 1,68 – 1,78 г/см^3;
+ – после введения сердечников МТ без покрытий макеты подвергались термической обработке при T = 1600 – 1900 °С;
Δ – топливо гомогенно введено в графит макета твэла

На утечку ГПД из твэлов с поврежденными МТ влияет также пористость топлива: она возрастает с повышением пористости Для твэлов с пористыми МС утечка изменяется с выгоранием незначи-

тельно, в то время как для твэлов с плотными МС она может увеличиваться в 4 – 15 раз в зависимости от температуры облучения при увеличении выгорания от 0 до 5 %. При дальнейшем увеличении выгорания утечка практически не изменяется.

Рост температуры способствует быстрому увеличению утечки ГПД (рис. 24.349), причем для твэлов с поврежденными МТ (имитируются непокрытыми МС) она почти на три порядка выше.

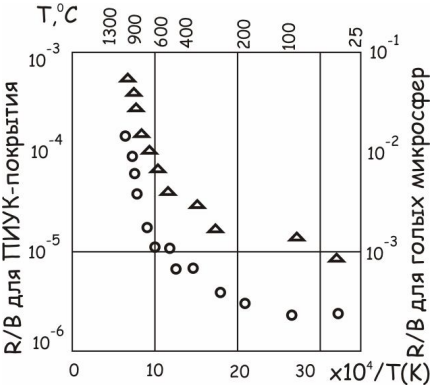


Рис. 24.349. Зависимость утечки ГПД от температуры:
○ – твэл, содержащий микросферы из UO_2 с ПИУК-покрытием;
Δ – твэл, содержащий «голые» микросферы UO_2

Утечка легколетучих ПД. Из осколочных галогенов, относящихся к легколетучим ПД, наибольшую опасность представляет ^{131}I. В топливе он ведет себя подобно ГПД с таким же периодом полураспада. Для галогенов $R/B \sim T_{1/2}$, что позволяет предположить диффузионный механизм их миграции.

Йод и некоторые другие галогены (1 группы) обладают очень большой подвижностью, но вследствие значительной химической активности легко адсорбируются и задерживаются графитом.

Йод адсорбируется и осаждается в контуре охлаждения реактора только при низких температурах.

24.7.6. Миграция топливных микросфер в микротвэлах

В процессе выгорания ядерного топлива в МТ возникают устойчивые термические градиенты, доходящие до 10 ÷ 20 К/мм. Они могут вызываться градиентами температуры в активной зоне реак-

тора, асимметрией формы МТ и соответствующей асимметрией теплоотдачи внутри них, экстремальными условиями работы реактора и т.д. Под воздействием этих небольших термических градиентов внутри МТ устанавливается соответствующая разница химических потенциалов углерода (для карбидных МС) или углерода и кислорода (для оксидных МС), которая может приводить к переносу углерода с «горячей» на «холодную» сторону покрытия или осаждению его внутри топливных МС (что происходит значительно реже). Следствием этого процесса является миграция топливной МС в противоположном направлении (т.е. к горячей стороне покрытия), которая при высоких температурах и больших выгораниях сопровождается частичным или полным разрушением покрытия. Расстояние, на которое мигрирует МС (величина смещения), зависит от многих факторов: химического и фазового состава топлива, степени его обогащения, температуры облучения, величины термического градиента, длительности облучения и глубины выгорания.

Миграция МС, называемая иногда «амебным эффектом», наблюдается не только при реакторном облучении, но и без него в условиях, имитирующих температурный режим работы топлива ВТГР. В обоих случаях характеристики амебного эффекта хорошо согласуются между собой, подтверждая тем самым доминирующее значение температурных режимов для процесса миграции МС.

Амебный эффект имеет место в МТ как с карбидными, так и с оксидными МС. Для обоих типов МТ этот эффект подобен, но механизмы, вызывающие его, различны.

Амебный эффект в МТ с карбидным топливом обусловлен термически активируемым процессом, который контролируется термической диффузией углерода в карбидной частице. Он включает в себя растворение углерода из буферного слоя в карбидном топливе на горячей стороне покрытия, перенос его за счет термической диффузии вниз по температурному градиенту в карбидной МС, выделение углерода в виде графита у холодной поверхности раздела микросфера/буферный слой и, в конечном итоге, смещение топливной МС к горячей стороне покрытия. Некоторые стадии этого процесса, приведшего к разрушению ПИУК-покрытия, показаны на рис. 24.350.

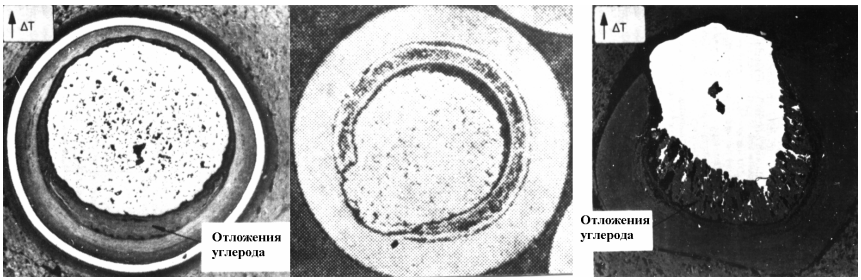


Рис. 24.350. Стадии миграции топливной МС через покрытие:
а – начальная стадия взаимодействия; *б* – промежуточная стадия;
в – разрушение покрытия

Величина смещения карбидных сердечников МТ сильно зависит от температуры и описывается выражением:

$$x = \frac{\alpha \cdot D_C \cdot Q^* \cdot t}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dx} = \frac{K \cdot t}{T^2} \cdot \frac{dT}{dx}, \qquad (24.149)$$

где x – расстояние, на которое мигрирует топливная частица; α – коэффициент, содержащий геометрические и физические константы ($\alpha \approx 1$); D_C – коэффициент диффузии углерода в карбидной топливной частице; Q^* – теплота переноса углерода термической диффузией; K – коэффициент миграции МС, определяемый соотношением:

$$K = K_0 \exp(-\Delta H/RT), \qquad (24.150)$$

в котором ΔH – кажущаяся энергия активации процесса миграции МС; K_0 – предэкспоненциальный множитель. Значения этих величин для различных топливных карбидов приведены в табл. 24.53. Из таблицы видно, что в пределах погрешностей измерений значения энергии активации миграции МС из простых и смешанных карбидов урана и тория близки между собой, а значения K_0 уменьшаются в последовательности $(U,Th)C_2 < UC_2 < ThC_2$ при рабочих температурах топлива в таком же порядке уменьшаются и скорости миграции МС. Так, согласно имеющимся экспериментальным данным скорость миграции МС из UC_2 в 5 – 10 раз меньше, чем МС из ThC_2 при одной и той же температуре.

Таблица 24.53

Экспериментальные константы для расчета коэффициента миграции МС при 1250-1900 °С

Тип топлива	K_0, см^2·К/с	ΔH, кДж/моль
ThC_2	$5{,}78\cdot10^4$	339 ± 15
UC_2	$6{,}5\cdot10^3$	324 ± 11
$(U,Th)C_2$	$2{,}81\cdot10^3$	319 ± 11

Миграция топливных частиц из UC_2 в МТ с ПИУК-покрытием идет с большей скоростью, чем в МТ с ПИУ-покрытием. Это связывают с присутствием в МТ с ПИУК-покрытием свободного хлора, который попадает в них при нанесении слоя SiC путем пиролиза метилтрихлорсилана. Хлор может переносить UC_2 в соответствии с реакцией, идущей в газовой фазе:

$$4UCl_3 + 2C \leftrightarrows 3UCl_4 + UC_2. \qquad (24.151)$$

При этом UC_2 осаждается на более горячей стороне покрытия, тогда как углерод – на более холодной, что ускоряет миграцию МС.

Причины миграции в МТ оксидных МС из UO_2 точно не установлены. Возможными ее механизмами являются следующие:

- диффузия углерода в газовой фазе в виде CO вокруг МС;
- диффузия углерода в твердой фазе через оксидную МС;
- диффузия в газовой фазе некоторых других соединений углерода.

В настоящее время наибольшее предпочтение отдается первому механизму переноса углерода, который может включать в себя ряд реакций и диффузионных процессов, представленных на рис. 24.351, а именно следующие:

1) поверхностная реакция кислорода, растворенного в топливном оксиде, с углеродом буферного слоя, которая протекает на более горячей стороне покрытия: $C + O \rightarrow CO$;

2) миграция CO в пористом буферном слое к более холодной стороне покрытия;

3) разложение CO (*реакция Будуара*) с выделением углерода на более холодной стороне покрытия: $2CO \rightarrow C\downarrow + CO_2$;

4) перенос кислорода от более холодной стороны покрытия к более горячей, что является необходимым условием миграции углерода в обратном направлении. Может осуществляться миграция за счет CO_2 в буферном слое вокруг МС к более горячей стороне покрытия, где диоксид углерода взаимодействует с углеродом по реакции: $CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$. Образующийся при этом монооксид углерода мигрирует к более холодной стороне, где разлагается с выделением углерода (по реакции Будуара).



Рис. 24.351. Возможные реакции и диффузионные процессы, вызывающие миграцию микросферы из UO_2

Не исключается возможность переноса кислорода по температурному градиенту (от более холодной к более горячей стороне покрытия) в результате его диффузии в твердом состоянии через оксидную МС в виде ионов O^{2-}. Последние могу образоваться проникновении в МС кислорода, выделяющегося либо при диссоциации CO по реакции $CO \leftrightarrows C\downarrow + O^{2-}$, вследствие радиолиза или экзотермической абсорбции, либо при диссоциации CO_2. Дополни-

тельным источником кислорода, является распад молекул UO_2 при делении ядер урана, который химически не связывается с продуктами деления.

Все рассмотренные процессы могут протекать как параллельно, так и во взаимодействии друг с другом, причем перенос кислорода будет определяться наиболее быстрым из них. Однако при низком уровне свободного кислорода амебный эффект будет подавляться вследствие отсутствия CO, который является носителем углерода. Имеющиеся экспериментальные результаты указывают на то, что энергия активации миграции МС из UO_2 близка к энергии диффузии кислорода в оксидном топливе, т.е. этот механизм, по-видимому, контролирует миграцию МС из UO_2. Следует отметить, что миграция МС происходит с постоянной скоростью, которая при типичных режимах работы ВТТР обычно составляет несколько микрометров в месяц.

Миграции оксидных сердечников МТ из ThO_2 обычно предшествует инкубационный период. Длительность этого периода θ уменьшается с увеличением температуры в соответствии с выражением

$$\theta = d \cdot \exp(Q / RT), \qquad (24.152)$$

где d – предэкспоненциальный множитель, а Q – теплота диффузии для диффундирующих веществ в Дж/моль.

Миграция МС из ThO_2 может осуществляться двумя различными путями. Первый из них характеризуется деформацией МС, в результате чего она приобретает яйцевидную форму при сохранении четкой границы между топливом и границей с более горячей стороны. Миграция таким путем наблюдалась в МТ, облученных быстрыми нейтронами до выгорания 2,5 и 5,8 %, которые затем отжигались при 1560 °C в течение 605 ч при термическом градиенте ~705 °C/см. Второй путь заключается в диффузионном взаимодействии топлива с покрытием с горячей стороны МТ, в результате чего происходит постепенное исчезновение границы между топливом и покрытием. Миграция этим путем была обнаружена в МТ с ThO_2, облученных до выгорания 0,9 % и отожженных при 1450 °C в течение 1933 ч при термоградиенте 360 °C/см.

Экспериментальные значения кажущихся энергий активации инкубационного периода и миграции МС из ThO_2 имеют близкие значения, что указывает на один и тот же механизм протекания этих процессов. Наиболее вероятным механизмом, контролирующим миграцию МС из ThO_2, является диффузия в твердой фазе углерода против градиента температуры либо тория или кислорода в направлении градиента температуры. Миграция оксидных МС в МТ описывается теми же математическими выражениями (24.149) и (24.150), что и миграция карбидных МС.

После разрушения при миграции МС буферного и PyC2 слоев в случае МТ с ПИУК-покрытием начинается физико-химическое взаимодействие МС со слоем SiC, проявляющееся в его утонении и снижении механических свойств. Изменение толщины (y) прокорродировавшего слоя SiC со временем облучения τ описывается соотношением:

$$y = K \cdot \tau^n , \qquad (24.153)$$

где

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R} \right). \qquad (24.154)$$

Константы в уравнениях (24.153) и (24.154) определяются из экспериментальных данных.

Коэффициенты миграции МС из карбидов и оксидов урана и тория имеют сильную температурную зависимость, которая изображена на рис. 24.352. Коэффициенты миграции линейно возрастают с увеличением температуры, причем для карбидных МС (кривые *2*, *3*, *4*, *8* и *9*) этот рост является более резким, чем для оксидных МС (кривые *5*, *6* и *7*). При температурах ниже 1400 °С коэффициент миграции МС из UO_2 является более высоким, чем МС из топливных карбидов и ThO_2, причем его значения лежат в пределах заштрихованной полосы *1*, соответствующей области максимально допустимых значений K. Это говорит о том, что при практически важных температурах (≤1400 °С) амебный эффект в МТ с сердечником из UO_2 выражен сильнее, чем в МТ с карбидными сердечниками и сердечниками из ThO_2. При более высоких температурах (>1400 °С) картина изменяется на обратную.

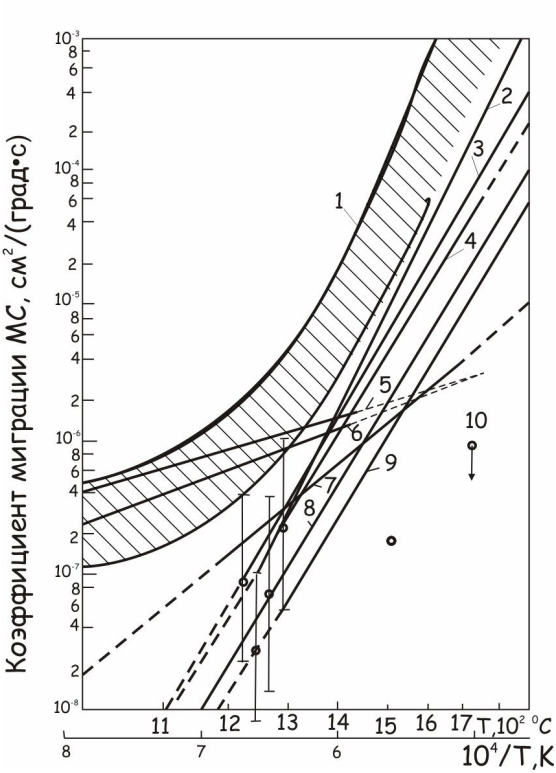


Рис. 24.352. Изменение коэффициента миграции МС топливных сердечников МТ в зависимости от температуры:
1 – область допустимых максимальных значений; *2* – ThC_2 + двухслойный PyC, внереакторные и реакторные испытания ($4{,}8\cdot10^{21}$ нейтр./см^2, $E > 0{,}18$ МэВ, 260 суток), доверительный интервал 0,95; *3* – ThC_2 + PyC внереакторные испытания, доверительный интервал 0,20; *4* – UC_2 + PyC; *5*, *6* – UO_2 + PyC; *7* – ThO_2 + PyC; *8* – UC_2 + PyC , то же, что *3*; *9* – $(Th_{0,73}U_{0,27})C_2$ + PyC, же, что *3*; *10* – $(U_{0,5}Zr_{0,5})(C_{0,40}N_{0,60})$ + ПИУ-покрытие

Экспериментальные результаты показывают увеличение скорости миграции оксидных МС при повышении их начального отношения кислород/металл по отношению к стехиометрическому значению. Это обусловлено, по-видимому, возрастанием в МТ с такими МС давления газов CO-CO_2 с повышением отношения кислород/металл, что, как показывают расчеты, увеличивает скорость

переноса углерода с более горячей стороны покрытия МТ на холодную, очевидно, поэтому в МТ с оксидными МС, имеющими минимальное отклонение от стехиометрии, будут минимальными как давление газов CO-CO_2, так и скорость миграции МС. Было также найдено, что парциальное давление кислорода в облученных МТ с сердечником из UO_2 и ПИУК-покрытием выше, чем в МТ с ПИУ-покрытием. Следствием этого является то, что в МТ с первым типом покрытия амебный эффект выражен сильнее, чем в МТ с покрытием второго типа. Важное значение для протекания амебного эффекта имеет также толщина слоев покрытия. В МТ с тонкими слоями покрытия он выражен слабее, чем с толстыми, так как при достижении некоторого порогового флюенса быстрых нейтронов тонкие слои становятся проницаемыми для газов CO-CO_2 и МС останавливаются.

Амебный эффект в МТ связан не только с переносом углерода с горячей стороны на холодную под воздействием термоградиента и движением топливной сферы в направлении термоградиента, но также и с изменением формы МС.

Диффузия атомов делящегося материала вглубь внутреннего покрытия и газофазный перенос углерода с горячей стороны МТ на холодную – два параллельных процесса, ведущих к разрушению внутреннего пироуглеродного покрытия. Проведенные оценки показывают, что газофазный перенос углерода в оксидных МТ протекает быстрее, чем диффузия атомов топлива вглубь покрытия. Это позволяет считать, что последний процесс не влияет на скорость разрушения слоев покрытия при миграции МС и сказывается лишь на изменении ее формы.

Для предотвращения миграции МС предложено несколько способов. Один из них заключается в замене SiC покрытия на ZrC. Как показали исследования, в этом случае микросфера из UC_2, промигрировав через буферный слой, доходила до слоя *ZrC* и останавливалась. В другом способе предлагается введение в МС различных легирующих добавок, среди которых наиболее эффективными являются добавки углерода или некоторых оксидов. Так, амебный эффект в МТ с оксидным сердечником из UO_2 можно снизить, если ввести в него несколько весовых процентов UC_2 или ThO_2. Диоксид

тория имеет высокую стабильность, он не подвержен амебному эффекту при условиях, вызывающих миграцию ThC_2 на глубину 30÷50 мкм.

В МТ со смешанным топливом U(C,N) или (U,Z.r)(C,N) амебный эффект подавляется даже при очень высоких температурных градиентах и температурах. Однако большое содержание азота в топливе может привести к образованию радиоактивного изотопа ^{14}C, что является весьма нежелательным.

По последним данным при 1400 °С в МТ с нитридным топливом наблюдается амебный эффект, в силу чего целесообразность введения азота в карбидное топливо подвергается сомнению.

Хорошие результаты были получены также при легировании МС из UO_2 низшими оксидами, катионы которых имеют переменную валентность. Так, при введении ~10 мол. % Ce_2O_3 происходило сильное снижение химического потенциала кислорода UO_2, вследствие чего он становился достехиометрическим. Это значительно уменьшало давление $CO\text{-}CO_2$ и препятствовало миграции топливной МС.

24.7.7. Коррозия покрытий микротвэлов

При облучении МТ с сердечниками из оксидов и карбидов урана и ПИУК-покрытием может происходить разрушение или рост проницаемости слоя РуС2, что облегчает доступ ПД к прилегающему к нему слою SiC3. Некоторые твердые ПД способны при высоких температурах вступать в физико-химическое взаимодействие со слоем SiC, вызывая его коррозионное разрушение. Оно идет по границам зерен и усиливается в слоях с низкоупорядоченной структурой SiC, которая образуется при температурах осаждения карбида кремния ниже 1500 °С. В местах коррозии происходит как утоньшение слоя SiC, сопровождающееся снижением его прочностных свойств, так и рост концентрации напряжений, что может вызывать частичное или полное разрушение этого слоя.

Для МТ с сердечником из UC_2 микрофотография структуры зоны коррозии слоя SiC представлена на рис. 24.353. Анализ фотографии показывает, что на внутренней поверхности слоя SiC, нахо-

дящейся на более холодной стороне МТ, образуется фаза, состоящая в основном из силицидов. Значительные изменения претерпевает также структура прилегающего к зоне взаимодействия слоя PyC. На границе между буферным слоем и топливной частицей виден слой графита, который был перенесен в результате амебного процесса с горячей на более холодную сторону покрытия.

Схема расположения элементов в зоне коррозии, построенная по данным микроанализа, дана на рис. 24.354. Кремний распространяется за пределы границы слоя SiC и проникает в слой PyC, где он образует силициды ПД; концентрация кремния в зоне коррозии убывает в направлении к поверхности МС. В зоне коррозии обнаружены РЗМ, металлы платиновой группы, а также барий и уран. Другие ПД, такие, как Mo, Zr, Sr и Te, присутствуют в весьма малых количествах, которые не могут вызвать коррозионные процессы.

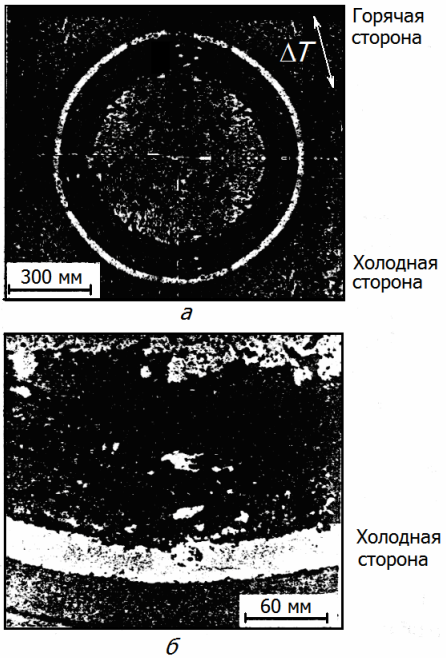


Рис. 24.353. Типичная структура МТ с микросферой из UC_2 и ПИУК-покрытием, в котором произошло коррозионное разрушение слоя SiC (*а*) и зона коррозии слоя SiC в увеличенном виде (*б*)

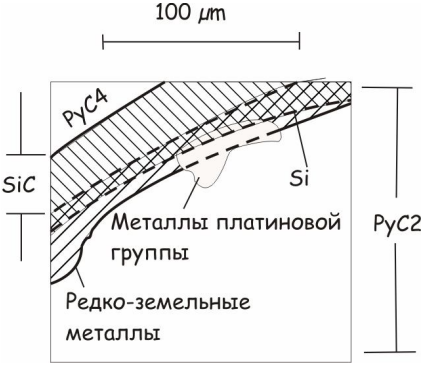


Рис. 24.354. Схематическое изображение зоны коррозии слоя SiC, а также распределения в ней продуктов деления и коррозии для МТ с МС из дикарбида урана

В облученных МТ с топливным сердечником из UO_2 коррозия слоя SiC выражена слабее, чем в МТ с карбидными сердечниками, что связано, по-видимому, с лучшим удержанием ПД оксидными МС. В реакционной зоне, расположенной, как и в МТ с карбидными МС, на более холодной стороне покрытия, найдены кремний, РЗМ (Ce, Nd, Lu, Pr и Sm) и иттрий. В ней были также обнаружены цирконий, уран, барий и стронций, а на внутренней поверхности раздела PyC2/SiC3 – элементы Ru, Rh и Pd. Интенсивность коррозионного взаимодействия зависит от температуры и при ~1250 °C является умеренной, но уже при ~1500 °C происходит полное проникновение ПД через слой SiC. Характер распределения ПД указывает на образование кремнийсодержащих соединений, которые располагаются вблизи поверхности раздела слой PyC2 – слой SiC3 (рис. 24.355).

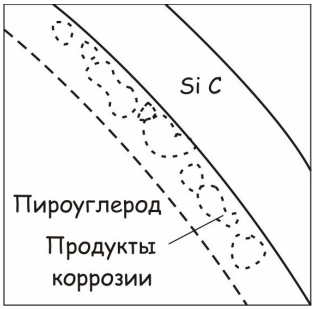


Рис. 24.355. Схематическое изображение зоны коррозии и распределения в ней продуктов коррозии для МТ с МС из диоксида урана

В облученных МТ с топливом UC_2-UO_2, содержащим 15, 50 и 70 мас. % UC_2, коррозионное воздействие ПД на слой SiC возрастает с увеличением концентрации дикарбида урана. При этом вблизи более холодной стороны слоя SiC концентрация ПД повышается.

Некоторые ПД (Sr, Pd) могут реагировать с SiC в случае как оксидных, так и карбидных МС. Увеличение химического потенциала кислорода топливных МС из UO_2 в процессе выгорания топлива может снижать подвижность ПД и пассивировать слой SiC путем образования на нем слоя SiO_2.

Коррозия слоя SiC была также обнаружена и в отсутствие облучения. Так, при выдержке МТ с сердечником из $(U,Th)O_2$ при ~1350 и ~1450 °С в температурном градиенте 60 К/мм было установлено, что слой SiC уменьшается на горячей стороне, причем интенсивность этого процесса возрастала с температурой. В случае МТ с топливом из UC_2, которые выдерживались в термоградиенте 240 К/мм при температурах ~1360 и ~1440 °С в течение 2500 ч, кремний из слоя SiC удалялся, а на этом месте оставался лишь углерод. Коррозия слоя SiC происходила на горячей стороне покрытия, так же, как и в случае МТ с оксидным топливом.

Высокотемпературный отжиг в диапазоне температур 1600 – 2400 °С МТ, сердечники которых содержали имитаторы ПД, подтвердил основные результаты изучения коррозии слоя SiC в облученных МТ. Было установлено, что перестройка слоя SiC происходит в результате его взаимодействия с Mo, Te, Ru, Rh и особенно Pd. Последний реагировал с SiC с образованием жидкой эвтектики, которая вносила свой вклад в коррозию слоя SiC, и поэтому Pd почти полностью выходил из МС.

Причины коррозионного взаимодействия SiC с ПД изучены еще недостаточно. Вначале предполагалось, что в МТ с топливом из UC_2 оно вызывается диффузией осколочных РЗМ в виде карбидов через слой PyC к слою SiC, где они, взаимодействуя с ним, образуют силициды. Коррозия слоя SiC в МТ с топливной МС из UO_2 объяснялась его окислением газовой смесью CO-CO_2. Образующийся в результате этого процесса монооксид кремния SiO под влиянием температурного градиента может переноситься с горячей стороны МТ на холодную, вызывая тем самым утонение или даже исчезновение слоя SiC. Однако эти механизмы коррозии слоя SiC не в состоянии объяснить ряд важных экспериментальных результатов. Действительно, в случае переноса ПД к слою SiC диффузионным путем коррозия последнего должна была бы идти на горя-

чей стороне МТ, тогда как она наблюдается на холодной. Перенос РЗМ и щелочно-земельных металлов к слою SiC за счет диффузии должен был бы отсутствовать в случае МТ с оксидными МС, которые надежно их удерживают, в то время как их присутствие и взаимодействие с SiC в этих МТ установлено экспериментально. Эти механизмы, наконец, не могут объяснить коррозию слоя SiC в необлученных МТ.

В более поздних исследованиях в топливных МС и слоях ПИУК-покрытия МТ был обнаружен хлор, который может в виде короткоживущих радикалов проникать внутрь МТ при нанесении слоя SiC пиролизом метилтрихлорсилана. При этом было установлено, что если его количество превосходит некоторую критическую величину, то он оказывается способным переносить ПД в газовой фазе по *механизму Ван-Аркеля*. Это обстоятельство позволяет по-другому взглянуть на причины коррозии слоя SiC. Как показали экспериментальные исследования необлученных МТ, подвергнутых воздействию термоградиента, хлор может вызывать перенос кремния через плотный слой PyC и разрушать слой SiC на горячей стороне МТ.

При облучении происходит реакция, однако не на горячей, а на холодной стороне МТ. Ее протекание можно объяснить следующим образом. В начале облучения хлор присутствует в МТ в виде хлорида урана, однако при увеличении выгорания он образует химически стабильные хлориды РЗМ, щелочно-земельных металлов и циркония. Эти летучие соединения могут вызывать перенос ПД через плотный слой PyC при температуре облучения вплоть до слоя SiC. В этом случае коррозия слоя SiC идет на более холодной внутренней поверхности, где и были обнаружены вышеупомянутые ПД. Транспорт ПД может происходить в соответствии со следующей схемой:

- образование газообразных хлоридов внутри МТ:

$$[\text{ПД}]_K + x[\text{Cl}](\text{г.}) \xrightarrow{T_1} \text{ПДCl}_x(\text{г.}) \qquad (24.155)$$

- диссоциация хлоридов и осаждение ПД в зоне коррозии:

$$\text{ПДCl}_x(\text{г.}) \xrightarrow{T_2} [\text{ПД}]_{\text{SiC}} + x[\text{Cl}](\text{г.}) \qquad (24.156)$$

где $T_1 > T_2$; $[\text{ПД}]_K$ – ПД в топливной МС; $[\text{Cl}](\text{г.})$ – газообразное

соединение хлора; $[ПД]_{SiC}$ – ПД в зоне коррозии SiC. Соединения ПД с хлором $ПДCl_x$(г.), образующиеся в МС, могут разлагаться только при повышенных температурах ($T_2 > T_1$). Однако реакция (24.156) может идти и при более низких температурах вследствие того, что ПД образуют с SiC более стабильные соединения, чем соединения, которые эти ПД образуют в МС.

Одно время предполагалось, что ПД могут достигать слоя SiC и вызывать его коррозию в результате разрушения плотного слоя PyC при миграции топливной МС (амебного эффекта). Однако в этом случае коррозия слоя SiC должна происходить на горячей стороне покрытия МТ, что противоречит имеющимся данным. Поэтому коррозионное разрушение SiC не может быть объяснено одной лишь диффузией ПД в твердом состоянии.

С другой стороны, при отсутствии хлора хорошая удерживающая способность оксидных МС должна препятствовать взаимодействию ПД со слоем SiC даже при высоких температурах. Это заключение следует из рис. 24.356, где показано поперечное сечение МТ, во внутреннем объеме которого хлор не обнаружен. Его топливная МС находится в тесном контакте со слоем SiC вследствие разрушения буферного и плотного слоев PyC покрытия после выгорания, составляющего 69 %. Кроме этого, на рис. 24.356 видно, что какие-либо следы коррозии слоя SiC отсутствуют, так как МС из UO_2–UC_2 хорошо удерживает ПД, и их перенос к месту контакта МС/слой SiC не происходит.

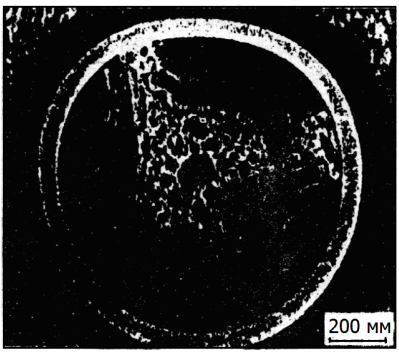


Рис. 24.356. Микрофотография поперечного сечения облученного МТ, не содержащего во внутреннем объеме хлора. Видно отсутствие коррозионного воздействия топливной МС и продуктов деления на слой SiC

Таким образом, эффективным способом борьбы с коррозией покрытия SiC является исключение хлора из внутреннего объема МТ. Другой возможный путь – замена слоя SiC на слой ZrC, который более устойчив к коррозионному воздействию ПД.

24.7.8. Напряженно-деформированное состояние микротвэлов

При технологических операциях и выгорании топлива в слоях покрытия МТ возникают и растут радиальные и тангенциальные напряжения, характер и величина которых определяет уровень напряженно-деформированного состояния (НДС) микротвэлов. Когда эти напряжения превышают предельно допустимые значения, происходит растрескивание отдельных слоев или всего покрытия, что приводит к разгерметизации МТ и увеличению утечки ПД в теплоноситель. Основными силовыми и барьерными слоями, обеспечивающими герметичность МТ и предотвращающими утечку ПД, являются в ПИУ-покрытии слой PyC2, а в ПИУК-покрытии слой SiC3. Поэтому конструкция МТ, технологические процессы их производства, используемые топливо и материалы покрытия, а также условия эксплуатации МТ должны обеспечивать, в первую очередь, целостность именно этих слоев.

Технологические термонапряжения возникают при нанесении на МС слоев покрытия методом пиролиза вследствие разницы в термическом расширении топливных МС, слоев PyC и SiC .При нанесении, например, ПИУК-покрытия наиболее высокие технологические напряжения возникают в буферном и карбидном слоях. В первом из них они образуются при осаждении внутреннего высокоплотного PyC2, а в слое SiC – при нанесении внешнего плотного слоя PyC4. К этим напряжениям добавляются также напряжения, связанные с дальнейшим изготовлением дисперсных композиций, твэлов и ТВС, например прессованием, высокотемпературным отжигом и т.д. Технологические термонапряжения могут вызывать отслаивание покрытия от топливной МС и разрушения всех или некоторых слоев покрытия на стадии изготовления микротвэлов. Уровень технологических напряжений и обусловленная ими доля

дефектных МТ зависят от конструкций МТ, твэлов и ТВС, технологических процессов их производства, а также свойств топлива и материалов покрытия МТ. Варьируя эти факторы, можно при рабочей температуре топлива в реакторе довести технологические напряжения до приемлемого уровня или сделать их пренебрежимо малыми.

В процессе облучения к технологическим термонапряжениям добавляются напряжения, обусловленные радиационным воздействием, температурными градиентами, анизотропными изменениями размеров слоев PyC, распуханием топливных МС, а также давлением ГПД и газов CO-CO_2 (в случае оксидных МС) внутри МТ. В МТ с ПИУ-покрытием напряжения в буферном и плотном слоях PyC возникают за счет их усадки при облучении; увеличение плотности и снижение пористости этих слоев повышают в них уровень тангенциальных напряжений. В МТ с ПИУК-покрытием растягивающие тангенциальные напряжения в слое SiC определяются главным образом радиальным давлением распухающей МС, ГПД и газов CO–CO_2; в то же время облучение и термически индуцированное воздействие внутри и между слоями покрытия приводят к тангенциальным растягивающим напряжениям в слое PyC и сжимающим тангенциальным напряжениям в слое SiC. При достаточно больших флюенсах быстрых нейтронов наблюдается релаксация напряжений, обусловленная радиационной ползучестью пироуглерода (радиационная ползучесть SiC пренебрежимо мала). Во внешних пироуглеродных слоях покрытия могут также возникать дополнительные напряжения, обусловленные их взаимодействием с матричным графитом. Степень этого взаимодействия зависит от количества коксового остатка связующего в матрице, площади поверхности раздела между матрицей и МТ, а также текстуры поверхности покрытия МТ. Взаимодействие можно уменьшить введением в графит добавок с низким выходом кокса или создавая в слое PyC определенную пористость.

Экспериментальное изучение НДС дает наиболее достоверные результаты о поведении МТ при их облучении в реакторе. Однако оно сильно затруднено большим количеством факторов, которые влияют на НДС, большой длительностью и необходимостью получения значительного количества данных, требуемых для их стати-

стической обработки. Поэтому наряду с получением опытных данных разрабатываются различные математические модели НДС, учитывающие конструктивные особенности МТ, а также требования к ним и материалам, из которых они изготавливаются. Модели позволяют быстро оценивать уровень напряжений в слоях покрытия и их изменение в процессе облучения, прогнозировать поведение и работоспособность МТ в эксплуатационных условиях. Кроме того, использование результатов численных расчетов по математическим моделям дает возможность более эффективно решать конструкторские и технологические задачи, связанные с созданием МТ с оптимальными рабочими характеристиками. Важным достоинством моделей является также то, что они позволяют определять статистическое распределение параметров МТ, которое необходимо учитывать при их конструировании, изготовлении и эксплуатации.

Модели напряженно-деформированного состояния МТ обычно используют различные допущения и предположения, облегчающие математические расчеты и обеспечивающие необходимое согласие с экспериментальными данными. Так, при построении модели НДС для МТ с ПИУ-покрытием исходят из того, что:

- топливные частицы имеют сферическую форму и окружены симметричными и концентрическими слоями покрытия;
- внутренний пористый буферный слой не обладает конструкционной прочностью и передает прилегающему к нему плотному силовому слою из пироуглерода только нормальные напряжения, обусловленные давлением ГПД и распуханием топлива;
- плотный слой пироуглерода не повреждается продуктами деления и выполняет функции сосуда давления;
- размеры покрытия изменяются анизотропно вследствие термического расширения и повреждения быстрыми нейтронами;
- изменение размеров, вызываемое нейтронным облучением, прямо пропорционально дозе быстрых нейтронов ($E > 0{,}18$ МэВ);
- облучение не изменяет механические свойства слоев покрытия;
- покрытие разрушается, когда тангенциальные растягивающие напряжения во внешнем слое достигают значения напряжения разрушения.

Аналитическое рассмотрение поведения микротвэла в процессе выгорания в общем случае основывается на использовании уравне-

ний равновесия (между компонентами напряжения) и совместности деформации (между удлинением и перемещением), а также уравнений, описывающих законы деформации. Путем исключения переменных можно получить дифференциальное уравнение для напряжений и смещений в пределах приближенной теории сплошных сред. Математическая сложность этого уравнения и метода его решения зависят от таких факторов, как изменение свойств материала по радиусу (негомогенность), анизотропия свойств материала, вид граничных условий (многослойное взаимодействие, газовое давление), физические деформации, которые входят в закон совместности.

Система уравнений, описывающих поведение МТ, решается в сферической системе координат при определенных граничных и начальных условиях, соответствующих конкретному типу конструкции МТ. Например, для МТ с ПИУК-покрытием граничные условия определяются тем, что на внешнюю поверхность покрытия МТ действует давление матрицы или теплоносителя (в зависимости от конструкции), причем на границах между слоями покрытия радиальные деформации и напряжения являются непрерывными, а в случае расслоения радиальные напряжения равны нулю; на внутреннюю границу покрытия МТ действует давление газообразных и твердых продуктов деления, накапливающихся в МС. Технологические термонапряжения определяют начальные условия системы уравнений. Ее интегрирование с соответствующими начальными и граничными условиями позволяет определить НДС покрытия МТ в процессе эксплуатации последних в реакторе. Проведенные расчеты показывают, что наибольшее влияние на НДС покрытий МТ оказывают константа радиационной ползучести и скорость анизотропных размерных изменений пироуглерода под облучением. Использование критерия разрушения материала покрытия дает возможность также прогнозировать ресурс работы МТ.

Типичные результаты расчета зависимости напряжений в слоях ПИУК-покрытия МТ с микросферой из UO_2 от флюенса быстрых нейтронов, сделанных в предположении, что перед началом облучения напряжения в слоях покрытия отсутствуют, показаны на рис. 24.357.

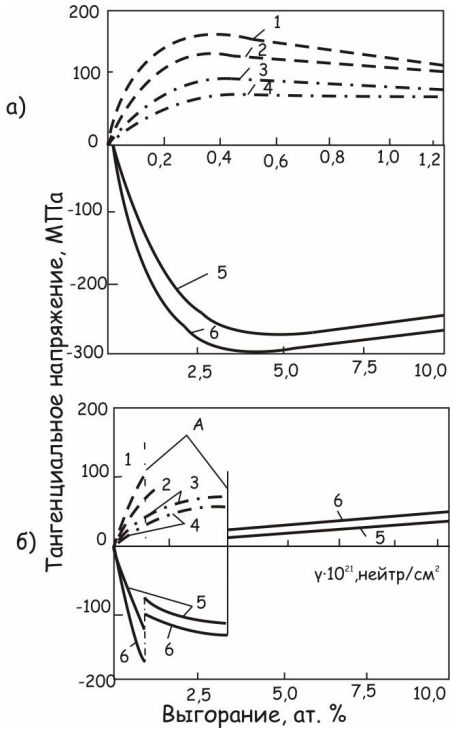


Рис. 24.357. Зависимость напряжений в слоях неразрушенного (*а*) и разрушенного (*б*) покрытий МТ с микросферой из UO_2 от флюенса быстрых нейтронов: *1*, *2* – внутренняя и внешняя поверхности слоя PyC2; *3*, *4* – внутренняя и внешняя поверхности слоя PyC4; *5*, *6* – внешняя и внутренняя поверхности слоя SiC3 (*А* – разрушение слоя)

На рис. 24.357, *а* видно, что по мере увеличения выгорания и флюенса быстрых нейтронов во внутреннем силовом слое PyC2 растут растягивающие напряжения, которые после достижения максимальных значений снижаются из-за релаксации напряжений вследствие радиационной ползучести. Во внешнем слое PyC4 растягивающие напряжения вначале также достигают максимума, а затем с ростом флюенса нейтронов сохраняют постоянное значение вследствие того, что жесткий слой SiC3 ограничивает его перемещение, причем напряжения уравновешиваются радиационной ползучестью. Радиационные изменения в слоях пироуглерода вызыва-

ют в слое SiC сжимающие напряжения, которые вначале увеличиваются, а затем уменьшаются с ростом флюенса нейтронов. Наличие сжимающих напряжений в слое SiC обеспечивает его высокую работоспособность в процессе выгорания топлива.

При разрушении внутреннего слоя PyC2 происходит скачкообразное изменение напряжений в остальных силовых слоях покрытия (рис. 24.357, *б*). Растягивающие напряжения в слое PyC4 и сжимающие напряжения в слое SiC3 уменьшаются. При разрушении внешнего слоя PyC4 сжимающие напряжения в слое SiC3 изменяют знак и становятся растягивающими, постепенно увеличиваясь с флюенсом нейтронов. При выгорании ~10 % тяжелых атомов они составляют 30 – 50 МПа, что существенно ниже предела прочности карбида кремния. Это свидетельствует о том, что разрушение слоев PyC2 и PyC3 не обязательно вызывает разрушения слоя SiC. Однако при этом возрастает вероятность повреждения этого слоя вследствие воздействия на него ядер отдачи, коррозии продуктами деления и взаимодействия с микросферой.

Контрольные вопросы

1. Что такое микротвэлы?
2. Какие преимущества обеспечивает дисперсное топливо на основе микротвэлов по сравнению с их насыпным слоем?
3. На каком уровне должна быть утечка продуктов деления из микротвэлов?
4. Какие параметры топливной микросферы влияют на сохранение целостности покрытия микротвэлов и выход из них продуктов деления?
5. Назовите типы покрытий и функциональное назначение входящих в них слоев.
6. Каковы должны быть оптимальные структура, толщина и плотность защитных слоев?
7. Какие топливные материалы применяются в микротвэлах?
8. Дайте характеристику совместимости оксидов и карбидов урана с углеродом в микротвэле.
9. Опишите структуру пироуглерода?
10. Какова микроструктура НТИ- и ВТИ-пироуглерода?
11. Чем характеризуется анизотропия пироуглерода?

12. Какие факторы определяют радиационную стабильность покрытий из пироуглерода?

13. Как изменяется плотность плотных пироуглеродных покрытий с выгоранием?

14. Какими оптимальными свойствами должно обладать покрытие из карбида кремния?

15. Как влияет облучение на свойства карбида кремния?

16. Какие продукты деления хуже всего удерживаются пироуглеродными покрытиями?

17. Каково химическое состояние продуктов деления в оксидных и карбидных топливных микросферах?

18. Назовите основные механизмы миграции продуктов деления и источники их утечки из микротвэлов.

19. Как можно снизить выход твердых продуктов деления из микротвэла?

20. От каких факторов зависит давление газов в микротвэлах?

21. Что понимают под «амебным эффектом» в микротвэлах?

22. Какие причины вызывают миграцию топливных микросфер в микротвэлах?

23. Каким образом можно подавить миграцию топливных микросфер в микротвэлах?

24. Почему возможна коррозия слоя карбида кремния продуктами деления?

25. Какие элементы взаимодействуют с карбидом кремния, и в чем заключается повреждающее воздействие?

26. Каким образом можно подавить процесс коррозии слоя карбида кремния?

27. Какие напряжения возникают в покрытиях микротвэла?

28. Назовите основные постулаты расчетной модели напряженно-деформированного состояния микротвэла.

Список литературы

1. Холден А.Н. Физическое металловедение урана. / Пер. с англ. – М.: Из-во Лит. по чер. и цвет. мет., 1962. – 268 с.

2. Сергеев Г.Я., Титова В.В., Борисов К.А. Металловедение урана и некоторых реакторных материалов. – М.: Атомиздат, 1960. – 224с.

3. Сокурский Ю.Н., Стерлин Я.М., Федорченко В.А. Уран и его сплавы. – М.: Атомиздат, 1971. – 448 с.

4. Займовский А.С., Калашников В.В., Головнин И.С. Тепловыделяющие элементы атомных реакторов. – М.: Атомиздат,1960. – 520с.

5. Б. Фрост. Твэлы ядерных реакторов. / Пер. с англ. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 248 с.

6. Плутоний. Фундальные проблемы. / Пер. с англ. /Под ред. Б.А. Надыкто и Л.Ф. Тимофеевой. В 2-х томах. – Саров, 2003. – 495 с.

7. Скоров Д.М., Бычков Ю.Ф., Дашковский А.И. Реакторное материаловедение. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Атомиздат, 1979. – 344с.

8. Olander D. Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, DOE-TIC. P. 287.

9. Дегальцев Ю.Г., Пономарев-Степной Н.Н., Кузнецов В.Ф. Поведение высокотемпературного топлива при облучении. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 208 с.

10. Котельников Р.Б. и др. Высокотемпературное ядерное топливо. – М.: Атомиздат, 1978. – 367с.

11. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. В 2-х кн. Кн. 1 и 2 / Ф.Г. Решетников, Ю.К. Бибилашвили, И.С. Головнин и др./ Под ред.Ф.Г. Решетникова. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 335 с. + 317 с.

12. А.Г. Самойлов, В.С. Волков, М.И. Солонин. Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов: Учебник для вузов. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 400 с.

13. A. Naoumidis. H.Nickel. Carbide and Nitride Nuclear Fuels. // Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Edition.-Frankfurt am Main, 1982. P. 139 – 258.

14. Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Прошкин А.А. Мононитридное топливо для быстрых реакторов.// Атомная энергия, 2003. Т. 95. Вып. 3. с. 208 - 221.

15. Дисперсионные твэлы. В 2 т. Т.1 Материалы и технология / А.Г.Самойлов, А.И. Каштанов, В.С. Волков. – М.: Энергоиздат, 1982. – 224 с.

16. Дисперсионные твэлы. В 2-х т. Т. 2. Конструкция и работоспособность / А.Г.Самойлов, А.И. Каштанов, В.С. Волков. – М.: Энергоиздат, 1982. – 256 с.

17. Черников А.С., Макаров В.М., Махова В.А. и др. Высокотемпературные газоохлаждаемые реакторы за рубежом. Вып. 1–5. Обзорная информация. АИНФ 471. М.: ЦНИИатоминформ, 1978.

Предметный указатель

АДУ-процесс 180, 181, 195, 200, 202, 203, 207
Активный слой 480, 488
Аллотропические превращения 151, 441
 урана 32
 плутония 145, 149 – 151
Амебный эффект 574
Анизотропия пироуглерода 529
Атмосфера спекания 197
АУК-процесс 180, 181

Бамбуковый эффект 385

Взаимодействие:
 в системе:
  уран–алюминий 114
  уран–железо 116
  уран–коррозионно-стойкая сталь 116
  уран–никель 118
  уран–плутоний–азот 413
  уран-фиссиум–коррозионно-стойкая сталь 117
  уран–цирконий 115
  уран–тугоплавкие металлы 119
  оболочки твэла с продуктами деления 321, 403
Вибрационный рассев 193
Виброуплотнение 226, 332, 393, 394, 397, 398
Виброуплотненные твэлы 185, 217, 218, 221, 222
Виброуплотненное топливо
 производство 222
Возврат 58
Выгорание 17
Выгорающий поглотитель нейтронов 15
Выход продуктов деления: 10
газообразных
 из топлива
 – карбидного 388 – 398
 – нитридного 426 – 429
 – оксидного 333
 из микротвэлов 567
Выход осколочных элементов при делении ядер урана 10, 547

Гамма-сплавы в атомной энергетике 103
Гомогенизация 193
Гранулирование 193, 195
Гранулированное оксидное топливо 217
Гранулят 222, 223, 224, 225, 226

Давление пара 241, 292, 362, 548, 551
Двойные сплавы 100
Двухстадийное низкотемпературное спекание 199
Дезинтегратор 193
Делящиеся материалы 443, 444, 445
Дефекты:
 выветривания 211, 212
 спекания таблеток 211
Диаграмма состояния систем:
  Pu–Al 158
  Pu–Ce 159
  Pu–Fe 161
  Pu–Ga 160
  Pu–U 162
  Pu–Zr 161
  U-Al 70
  U-Al-Fe 78
  U-Cr 73
  U-Fe 72
  U-Mg 73
  U-Mo 74, 75
  U-Nb 76
  U–Pu–Zr 163
  U-Si 71
  U-Zr 77
  плутоний–кислород 229, 230
  плутоний–азот 413
  плутоний–углерод 343
  уран–кислород 226 – 229

уран–плутоний–кислород 230 – 231
уран–азот 412
уран–плутоний–углерод 344
уран–углерод 340
Диоксид урана UO_2 227, 229
Дисперсная композиция:
U_3O_8-Al 474
U-Al-Me (Me = Si, Zr, Sn) 469
UAl_x-Al 461
UO_2 – коррозионно-стойкая сталь 480
UO_2-Al 470
UO_2-W 493
UO_2-Mo 495
Дисперсное ядерное топливо: 430
на основе микротвэлов 503
с матрицей из
– алюминия 460 – 476
– аустенитной стали 480 – 491
– магния 477 – 479
– никеля 491, 492
– тугоплавких металлов 492 – 496
с оксидной матрицей 496 – 500
свойства 447 – 449
свойства материалов матрицы 440 – 443
свойства топливных материалов 443 – 446
Диффузионная подвижность 263, 264, 550, 551, 557, 562, 565, 566
Диффузия 10, 37, 100, 109, 115, 197, 264, 302, 303, 305, 316, 356, 359, 361, 364, 433, 450, 452, 523, 553, 556, 557, 560, 562, 563, 564, 565, 576, 579, 581
азота в нитриде урана 418
актиноидов в карбидах 358
в карбидном топливе под облучением 364
компонентов топлива в карбиде урана 357
углерода в карбидах 360
урана и плутония 417
Доспекаемость 178, 199, 216

Жеванность 49, 52, 125
Жидкометаллические сплавы 164

Закалка 40, 42, 47, 52, 58, 61, 62, 65, 66, 81, 83, 99, 101, 112, 124, 125, 127, 135, 163
урана 61
Закись-окись урана U_3O_8 228
Закон аддитивности (Коппа – Ноеманна) 247
Затравка 190, 225
Зернограничная диффузия 197, 359

Идеальная структура ДЯТ 433
Изменение:
размеров 121, 170, 171, 531, 533, 534, 535, 590
структуры урана при ЦТО 54
твердости при облучении 365
теплопроводности 35, 365, 417, 483
Изотопный состав 25, 142, 143, 144, 168
Изохронный отжиг радиационных дефектов 169
Испарение топлива:
карбидного 361,362
оксидного 9, 240
Испарение – конденсация 289
Источники утечки продуктов деления из топлива ВТГР 552

Кавитационное распухание 108
Карбид кремния 542
Карбидное топливо 339
состояние и миграция продуктов деления 398 – 401
Карботермический метод 407
Кинетика перераспределения пористости 293
Кислородный потенциал 9, 189, 198, 210, 234, 235, 238, 301, 306, 320, 336, 338
влияние выгорания 313 – 315
Классификация:
рассевом 194

ядерного топлива 15
Конверсия 179, 180, 181, 183, 193, 224
Коррозионная стойкость
плутония 155
покрытий микотвэлов 582
урана 108
Коэффициент:
воспроизводства 20, 21, 157, 176, 519
теплопроводности 34, 354, 355, 416, 448, 545
термического расширения 36, 146, 173, 174, 246, 351, 415, 444, 448, 529
Кристаллическая структура: 231
модификаций урана 32

Легирующие элементы 15
при спекании оксидного топлива 204

Материалы матриц 440, 441
Мелкогранульная фракция 200
Метод:
гелеобразования
– внешнего 218
– внутреннего 218
карботермический 407
Методы:
нанесения пироуглеродных покрытий 524
получения 140, 173, 336, 414
топливных микросфер 518
Механизм:
Ван-Аркеля 586
деформации в α-уране 43
деформации урана при ЦТО 57
миграции и утечки продуктов деления из топлива ВТГР 555
распухания карбидного топлива 386
Механические свойства 9, 15, 19, 38, 39, 40, 41, 55, 79, 137, 140, 148, 154, 221, 265, 267, 337, 345, 366, 376, 406, 414, 442, 464, 469, 471, 482, 497, 501, 520, 531, 533, 545, 590
топлива
– карбидного 345
– нитридного 414
– оксидного 265
плутония 148
урана 38
Миграция: 5, 10, 54, 300, 306, 316, 328, 420, 553, 554, 556, 557, 570, 573, 574, 576, 577, 578, 579
газообразных продуктов деления 326
ПД в топливе ВТГР 555
пор 285, 289, 290
продуктов деления 315, 458
топлива в микротвэлах 573
Микроструктура 9, 27, 45, 63, 81, 87, 104, 139, 186, 200, 217, 232, 295, 431, 525, 560, 593
Микротвэл 503 (9, 10, 11, 16, 17, 504, 506, 508, 510, 513, 516, 517, 522, 523, 541, 565, 567, 572, 573, 582, 588, 590, 593, 594)
коррозия покрытий 582 – 588
напряженно-деформированное состояние 588 – 593
утечка ПД 567 – 573
Микротрещины 139, 152, 153, 186, 527, 540, 544
в плутонии 151
Модельное ядерное топливо (МЯТ) 249, 250
Монооксид урана 29, 227
МОХ-топливо 176, 184, 220, 232, 238, 243, 244, 247, 249, 251, 254, 255, 256, 262, 276, 277, 283, 284, 287, 288, 293, 294, 300, 315, 318, 319, 325, 331, 335, 337

Накопление гелия 170
Напряженно-деформированное состояние микротвэлов 588
Нестехиометрия 176, 232, 245, 255, 256, 258, 259, 264, 265, 268, 271, 272, 274, 378, 452, 453, 455

Нитридное топливо 406
Нормированный уран 85, 86, 129, 136

Обезгаживание 205
Объемное распределение пор 205, 206
Окисление коррозионно-стойкой стали 319
Окислительное шлакование 105
Окружные трещины 211, 213
Оксиды U_4O_9 и U_3O_7 227
Оксидное ядерное топливо 175
  миграция продуктов деления 315 – 319
  рост зерен
  – равноосных 295
  – столбчатых 294
  состояние продуктов деления 306 – 313
Остаточные фазы в плутонии 151
Отношение O/M 176, 188, 197, 198, 199, 232, 256
Отсеивание 193

Перепрессовка 196
Перераспределение актиноидов 240, 304, 306, 338, 401
Перераспределение кислорода 3, 10, 300, 302, 303, 338
Перестройка структуры 293, 337, 362, 388, 389, 425, 439
  топлива
  – карбидного 387, 388
  – нитиридного 425, 426
  – оксидного 283 – 287
Пироуглеродные покрытия 509, 524
  типы 509
  назначение слоев 510 – 512
  толщина слоев 512 – 518
  методы нанесения 524
Плотность 20, 23, 33, 34, 59, 128, 134, 135, 141, 145, 146, 148, 151, 152, 153, 154, 170, 173, 175, 177, 178, 179, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 195, 196, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 212, 213, 215, 216, 217, 221, 222, 225, 226, 227, 228, 251, 257, 261, 268, 275, 281, 282, 283, 287, 298, 299, 306, 308, 325, 339, 340, 341, 344, 351, 353, 354, 355, 377, 380, 381, 382, 383, 393, 394, 396, 397, 398, 399, 405, 406, 408, 411, 412, 415, 418, 421, 424, 428, 430, 444, 445, 457, 462, 469, 470, 474, 480, 485, 492, 493, 495, 497, 498, 507, 508, 509, 510, 511, 515, 517, 518, 520, 521, 525, 526, 527, 530, 531, 532, 534, 536, 538, 540, 542, 543, 544, 546, 555, 559, 560, 561, 572, 593, 594
  спрессованных таблеток 200
Плутоний 139
  изотопный состав 142
  самооблучение 168
Плутоний-ториевое 520
Поведение твердых продуктов деления 10, 399
Подготовка порошка к прессованию 193
Покрытия из карбида кремния 542, 543, 546
Получение:
  карбидных слоев 543
  металлического плутония 140
  нитридного топлива 407
  – из исходных металлов 409
  – карботермическим методом 407
  оксидного топлива 177
  – гранулированного 217
  – таблеток 191
  плутония 140
  порошков
  – UO_2 178
  – PuO_2 178
  – $(U,Pu)O_2$ 178
  урана 27
Порообразователь 187, 193
Поры: 54, 58, 114, 132, 133, 135, 139, 152, 153, 187, 192, 200, 204, 206, 207, 208, 210, 216, 283, 285, 286, 288, 289, 290, 292, 293, 297, 298,

305, 306, 385, 387, 388, 393, 395, 425, 426, 429, 452, 470, 489, 509, 527, 535, 544, 551, 556
в оксидном топливе 287, 291
Правило Маркина–Мак-Ивера 239
Пресс-порошок 193
Прессование таблеток 193, 195, 196
Пристанционный замкнутый цикл 226
Производство:
виброуплотненного топлива 222
гранулированного топлива 217
порошка UO_2 179
таблеток нитридного топлива 411
таблеток оксидного топлива
– контрольные операции 214
– ядерного топлива 13
Процесс
AUPuC 184
DCFB 180
GECO 181
IDR 181, 182, 206
Прочностные свойства 346, 460, 463, 465, 471, 527, 545
Прочность и пластичность 39, 266, 443
Прочность агломератов 192

Радиальное распределение ГПД 390, 426
Радиационная ползучесть: 10, 120, 136, 137, 275, 276, 363, 421, 589,
топлива
– карбидного 362 – 364
– нитиридного 421, 422
– оксидного 275 – 278
урана 136
Радиационная стойкость
дисперсного ядерного топлива 457 – 460
пироуглерода 533
карбида кремния 545
Радиационное доспекание 10, 297
Радиационное распухание:
монокарбида урана 378
топлива
– карбидного 377 – 386
– нитридного 422
– оксидного 324
смешанных карбидов 381
урана и его сплавов 127, 129
Радиационный рост
урана 121 – 127, 174
Распределение: 10, 25, 166, 187, 191, 193, 194, 195, 207, 217, 234, 240, 243, 250, 257, 293, 294, 295, 300, 302, 303, 305, 306, 317, 328, 329, 332, 337, 338, 361, 380, 383, 389, 398, 399, 401, 403, 426, 436, 438, 449, 499, 530, 544, 556, 590
плутония 304, 402, 404
пор
– по размерам 206, 216, 298
– объемное 205
Распухание: 10, 19, 103, 104, 108, 168, 174, 186, 211, 287, 306, 316, 324, 326, 327, 330, 331, 332, 335, 338, 345, 377, 378, 379, 380, 381, 384, 385, 386, 422, 423, 424, 438, 439, 442, 457, 458, 459, 460, 486, 489, 491, 498, 501, 515, 535, 536, 545
урана и его сплавов 127 – 136
Расслоение 196, 211, 403, 441, 555, 591
Растрескивание 58, 132, 133, 141, 142, 186, 191, 192, 196, 199, 203, 217, 267, 268, 283, 284, 347, 396, 426, 471, 487, 488, 522, 554, 555, 588
Реакция Будуара 576
Реальная структура ДЯТ 438
Рекристаллизация 30, 48, 55, 57, 58, 59, 60, 62, 65, 66, 68, 123, 124, 127, 135, 139, 154, 207, 208

Самодиффузия
компонентов топлива
– карбидного 356 – 361
– нитиридного 417, 418
– оксидного 264 – 265
урана 37

Самооблучение 9
плутония 168 – 173
Сброс 44, 211
в α-уране 46
Сильно разбавленные сплавы
плутония 168
Слаболегированные альфа-сплавы
79
Слаболегированные сплавы в
атомной энергетике 85
Слой
rim-слой 186
Смазка 183, 193, 194, 195, 196, 202,
203, 209, 212, 213, 214
Совместимость
с материалами оболочки
– (U,Pu)C 370
– PuC 370
карбида урана с
хромоникелевыми сталями 371
карбидного топлива 367
со сталями
– аустенитными 366
– хромоникелевыми 370
компонентов ДЯТ 449 – 457
МС с пироуглеродом 521
нитридного топлива 418 – 421
оксидного топлива
– с конструкционными
материалами 279
– с теплоносителями 280
с конструкционными
материалами 176, 279
с теплоносителями 280
смешанных карбидов урана и
плутония с хромоникелевыми
сталями 372
урана 113
Спекание таблеток оксидного
топлива 196
Сплавы
системы:
Pu–Al 158
Pu–Ce 159
Pu–Co 162
Pu–Fe 160
Pu–Ga 159
Pu–Mo 162
Pu–U 162
Pu–Zr 160
U–Al 69, 77, 78
U–Al–Fe 77
U–Al–Si
U–Cr 72
U-Fe 71
U-Mg 73
U–Mo 74, 78
U–Mo–Nb 78
U–Nb 75
U–Pu–Mo 163
U–Pu–Zr 162
U–Si 70
U–Zr 77, 79
U–Zr–Nb 79
плутония 156
жидкометаллические 164
на основе δ-фазы 163
с ураном 165
с ураном и фиссиумом 167
сильноразбавленные 168
урана 66
слаболегированные 79
среднелегированные 86
на основе гамма-фазы 100
двойные 100
тройные 101
уран-фиссиум 105
Степень агломерации порошков 192
Стехиометрия оксидов 232
Структура:
дисперсного ядерного топлива 431
– идеальная 433
– реальная 438
карбидных покрытий 544
сплавов урана
– закаленных 79, 86
– изотермически закаленных 89
– отожженных 83
– после закалки и отжига 89
– после изотермической
обработки 83

– охлажденных с разными скоростями 96
пироуглерода 524
урана 27, 29, 32, 63
при ЦТО 54

Твердое распухание 306
Твердость: 58, 80, 89, 102, 139, 155, 349, 350, 365, 366, 414, 415, 463, 464, 483, 484, 491, 511, 542
карбидного топлива 349
нитирдного топлива 414
урана 42
Твэл: 22
ВТГР 505
ТВС: 22
ВТГР 506
Текстура:
деформации урана 47
текстуры закалки урана 48, 49, 61, 126
Текучесть 141, 177, 178, 179, 181, 185, 193, 213, 225
Температура плавления 20, 32, 145, 164, 165, 243, 244, 306, 337, 344, 368, 412, 413, 441, 444, 542, 547, 548
Температурный режим спекания 202
Теория Бакли 126
Теплоемкость: 20, 173, 174, 246, 247, 248, 249, 251, 263, 352, 353, 441, 542
карбидного топлива 352, 353
оксидного топлива 246 – 250
плутония 146
урана 34
Теплопроводность: 20, 34, 35, 107, 168, 173, 174, 175, 176, 185, 186, 190, 234, 246, 250, 251, 252, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 286, 287, 301, 306, 337, 339, 353, 354, 355, 356, 363, 366, 405, 406, 416, 417, 422, 425, 429, 431, 440, 441, 444, 447, 448, 461, 483, 492, 494, 496, 497, 498, 504, 531, 542
интегральная 261, 262, 337
топлива
– карбидного 353 – 356, 365
– нитирдного 416
– оксидного250 – 261
плутония 147
урана 34
Теплофизические свойства 10, 146, 415, 429
топлива
– карбидного 350
– нитридного 415
– оксидного 243
Термическая ползучесть: 173, 268, 275, 277, 278, 348, 364, 406, 415
мононитрида урана 415
топлива
– карбидного 348 – 350
– оксидного 268 – 275
урана 42
Термическое расширение 244, 245, 246, 350, 352, 442, 494, 497
плутония 146
топлива
– карбидного 350 – 352
– нитиридного 415
– оксидного 244 – 246
урана 35, 36
Термическая обработка
урана 58
микросфер 221
Технология:
спекания таблеток UO_2 209
виброуплотнения 225
Требования к топливным таблеткам 185
Топливные микросферы 518
методы получения 518
химический состав 519 – 521
совместимость с пироуглеродом 521 – 524
Триоксид урана UO_3 228
Тройные сплавы 101, 164

Удельная поверхность исходного порошка 200, 202

Удельная теплоемкость 34, 146, 246, 251
Упругие свойства 38, 265, 345
Уран: 26
  получение 27
Уран-плутониевое 520
Уран-ториевый топливный цикл 519
Утечка ПД:
  из микротвэлов 567
  легколетучих ПД 573

Фазовое состояние 226, 232
Факторы:
  влияющие на выход ГПД 333, 390
  влияющие на газовое распухание 330
Физическое состояние продуктов деления 307
Физзиум 168
Фиссиум 105, 106, 107, 117, 157, 167, 168, 174
Формирование:
  зерен при спекании 207
  пористой структуры при спекании 204

Характеристики топливных микросфер 508
Химический состав: 309, 543
топливных микросфер 519
Химическое состояние продуктов деления 10, 234, 309, 550, 594

ЦТО:
  урана 49
  плутония 152

Шлифование таблеток 214

Электрические свойства урана 37
Электронная структура 32, 145
Электронное строение плутония 144
Электропроводность топлива
  оксидного 263
  карбидного 366
Энергонапряжернность 18
Эффект
  Доплера 339, 340
  повторного спекания 212
  самоэкранирования 403

Ядерные свойства плутония 144
Ядерное топливо 12
  металлическое 26
  оксидное 175
  карбидное 339
  нитридное 406
  дисперсное 430
  микротвэльное 503

ФИЗИЧЕСКОЕ

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

В шести томах

Под общей редакцией Б. А. Калина

ТОМ 6

ЧАСТЬ 2. ЯДЕРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *Е.Н. Кочубей*

Подписано в печать 21.10.2008. Формат 60×84 1/16
Объем 37,75 п.л. Уч. изд. л. 37,75. Тираж 150 экз.
Изд. № 1/29а. Заказ
Московский инженерно-физический институт
(государственный университет). 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.
Типография издательства «Тровант», г. Троицк Московской обл.