

СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИОКСИДА УРАНА

И.С. Курина, В.В. Попов, В.Н. Румянцев

ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Представлены результаты исследований, благодаря которым получена новая модификация микроструктуры топлива из диоксида урана, изготовленного по мокрой модернизированной технологии. Эта модификация является причиной улучшения теплофизических свойств топливных таблеток. Установлено повышение теплопроводности UO_2 в 2–3 раза при 1000°C из-за эффективного воздействия некоторой доли наночастиц на операциях получения осадка и последующего прокаливания. Приведено экспериментально-теоретическое обоснование повышения теплопроводности.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России и за рубежом ведутся исследования по получению эффективного модифицированного оксидного топлива. Разработки нового топлива направлены на достижение расширения длительности внутриреакторного цикла, максимального удержания продуктов деления, высокой способности топлива к горячему пластическому деформированию для минимизации эффектов взаимодействия между таблетками и оболочкой.

В основном все исследования направлены на улучшение свойств таблеток UO_2 путем их легирования. Легирующие добавки содействуют росту зерна и уменьшают тем самым выделение газообразных продуктов деления (ГПД) из топлива, снижают уровень механического взаимодействия топлива с оболочкой, что повышает глубину выгорания топлива. Однако ни один из способов не позволяет улучшить теплопроводность диоксида урана и другого топлива.

Главным параметром, определяющим поведение топлива в ходе его эксплуатации, является температура. От температуры зависят существенные с точки зрения безопасности характеристики: выход продуктов деления, уровень газового распухания топлива, механические напряжения в топливе и др. При этом во многих случаях, например, для топлива высокого выгорания или при аварийных процессах, температура топлива, главным образом, определяется его теплопроводностью. Повышение теплопроводности UO_2 приведет к снижению перепада температур по радиусу топливной таблетки и соответственно к уменьшению механических напряжений.

Целью настоящей работы было разработать технологию изготовления топливных таблеток диоксида урана с повышенной теплопроводностью. Это было достигнуто путем усовершенствования процесса осаждения полиураната аммония.

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Таблетки диоксида урана с добавками и без добавок изготавливали по мокрой технологической схеме, использующейся на заводах ОАО «НЗХК» (г. Новосибирск), ОАО «МСЗ» (при переработке отходов) и ОАО «УМЗ» (г. Усть-Каменогорск).

Основные технологические операции изготовления топливных таблеток UO_2 [1,2]:

- приготовление азотно-кислого раствора;
- осаждение полиураната аммония (ПУА) из раствора;
- фильтрация осадка;
- прокаливание осадка при оптимальной температуре;
- восстановление порошка в атмосфере водорода;
- смешение с пластификатором;
- прессование таблеток;
- спекание таблеток.

Решающее влияние на свойства готовой продукции оказывают операции осаждения ПУА и его термической обработки (прокаливания) [1,2]. Задачей наших исследований было получить порошки с *высоким уровнем дефектности*. Известно, что реакционная способность твердых фаз, принимающих участие в химических реакциях, исключительно высока вблизи точек фазового перехода первого рода [3]. Имеются данные о резком увеличении самодиффузии вблизи фазового перехода, для некоторых оксидных соединений при нагревании. Возможно, что указанные эффекты обусловлены увеличением скорости диффузии за счет возникновения внутренних поверхностей (дислокаций), которые образуются при разрыве кристалла как следствие напряжений, создаваемых новой фазой. Не исключено, что напряжения вызывают пластическую деформацию. Последняя связана с движением дислокаций, что, в свою очередь, может привести к увеличению концентрации вакансий в кристалле.

Поставленную задачу удалось решить путем получения в процессе осаждения некоторой доли наночастиц (размером от 10 до 20 нм) ПУА, а также гидроксида Sn. Порошки диоксида урана, полученные по разработанной технологии, приобретают особые свойства (содержат значительное количество дефектов и дислокаций), при этом удовлетворяют техническим условиям. Использование таких порошков позволяет изготовить спеченные таблетки UO_2 с *необычной микроструктурой и повышенной теплопроводностью*. Разработанная технология не требует дополнительных капиталовложений, проста в исполнении и может быть использована на заводах по производству топлива по мокрой технологической схеме. Достоинство топлива UO_2 с новыми свойствами можно оценить после проведения реакторных испытаний.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК UO_2

Проведенные исследования теплопроводности модифицированных таблеток диоксида урана показали необычные температурные зависимости. Измерения коэффициента теплопроводности (λ) образцов проводили на установке методом осевого теплового потока в стационарном режиме в среде вакуума 10^{-3} мм рт. ст., в диапазоне температур от 100 до 1000°C. Предварительные результаты исследований изложены в работах [4, 5]. Для сравнения на этой же установке были исследованы топливные таблетки, изготовленные в ОАО «МСЗ». На рис. 1 приведены данные работы [6]; температурные зависимости коэффициента теплопроводности для UO_2 , изготовленного в ОАО «МСЗ»; модифицированного UO_2 без добавок, а также модифицированного UO_2 с добавкой SnO_2 .

Для всех образцов диоксида урана, полученных модернизированным способом (т.е. с участием наночастиц в процессе осаждения ПУА), температурные зависимос-

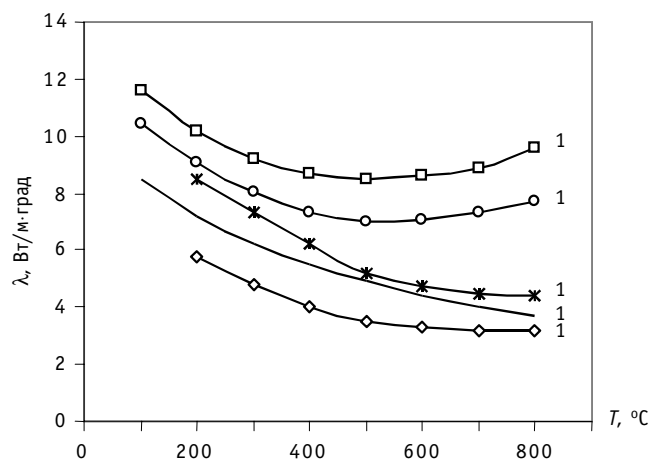


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности таблеток UO_2 : 1 – данные из литературы [6]; 2 – штатные таблетки UO_2 ОАО «МСЗ»; 3 – штатные таблетки UO_2 с добавкой Er_2O_3 ОАО «МСЗ»; 4 – модифицированные таблетки $\text{UO}_2 + 0,1\% \text{SnO}_2$; 5 – модифицированные таблетки UO_2 (без добавок).
Примечание: кривые 2–5 получены на одной установке в ГНЦ РФ-ФЗИ

ти теплопроводности имеют однотипный характер: с увеличением температуры от 100 до 500–800°C коэффициент теплопроводности понижается, а затем при дальнейшем повышении температуры до 1000°C коэффициент теплопроводности возрастает (рис. 1).

Измерения были подтверждены другим методом – методом радиального теплового потока. Измеряли температуру втулок диоксида урана в разных точках по радиусу при различных тепловых потоках. На рис. 2 приведены распределения температуры по радиусу втулок UO_2 (ОАО «МСЗ») и $\text{UO}_2 + 0,1\% \text{SnO}_2$ (расчетные и экспериментальные данные) при тепловом потоке 9,26 Вт/мм. Расчет температуры во втулке проводили согласно работе [7]. Из рис. 2 видно, что градиент температуры от центра к периферии втулок $\text{UO}_2 + 0,1\% \text{SnO}_2$, полученных по мокрой модернизированной схеме производства таблеток, существенно меньше (в 2–3 раза), чем для UO_2 , изго-

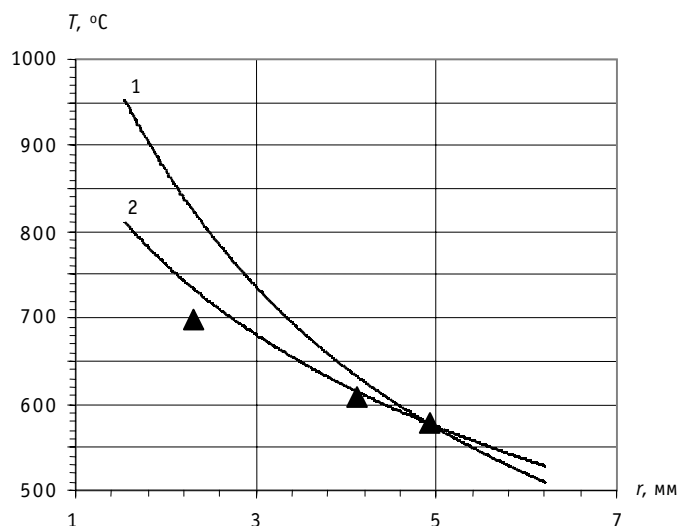


Рис. 2. Распределение температуры по радиусу (r) втулок при тепловом потоке $q_l = 9,26$ Вт/мм: 1 – UO_2 производства ОАО «МСЗ» (расчетные данные); 2 – $\text{UO}_2 + 0,1\% \text{SnO}_2$ (расчетные данные); \blacktriangle – $\text{UO}_2 + 0,1\% \text{SnO}_2$ (экспериментальные данные)

товленного в ОАО «МСЗ».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПОВЫШЕННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Наибольший вклад в теплопроводность оксидной керамики, а также полупроводников, к которым относится UO_2 , вносит фонная составляющая [8, 9]. Повышение теплопроводности может быть объяснено совокупностью описанных ниже дополнительных составляющих теплопроводности.

Первое (электронная составляющая)

С помощью метода РФЭС выявлена совершенно новая структура модифицированных таблеток UO_2 . Спектры образцов модифицированного UO_2 , изготовленного по мокрой технологической схеме с участием наночастиц ПУА (рис. 3), а также с участием смеси наночастиц ПУА и гидроксида олова (рис. 4), демонстрируют сдвоенные дублеты. В обоих случаях энергия связи (E) первого пика такая же, как для UO_2 , а второй пик обладает более низкой энергией связи и идентифицирован как достехиометрический UO_{2-x} с валентностью U значительно меньше 4+ (не исключая металлический уран).

Таким образом, РФЭС-исследования показали: материал содержит уран с различной валентностью. Вероятно, при этом происходит миграция валентных электронов в кристаллической решетке твердого тела, что может привести к повышению теплопроводности [9].

Второе (аналогия с монокристаллом)

В работе [10] приведены экспериментальные значения по теплопроводности для монокристаллического и поликристаллического образцов диоксида урана. Монокристалл UO_2 обладает гораздо большей теплопроводностью, чем поликристаллический образец. Измерения проводились так же, как и в данной работе, методом «косевого теплового потока». По данным работы [10], для монокристалла теплопроводность не зависит от его размера или ориентации. Показано, что при 700°C теплопроводность монокристалла на 60% больше средней теплопроводности спеченного поликристаллического образца UO_2 . При 1000°C теплопроводность монокристалла составляет ~5,9 Вт/м·град., что в ~2,4 раза выше теплопроводности спеченного поликристалли-

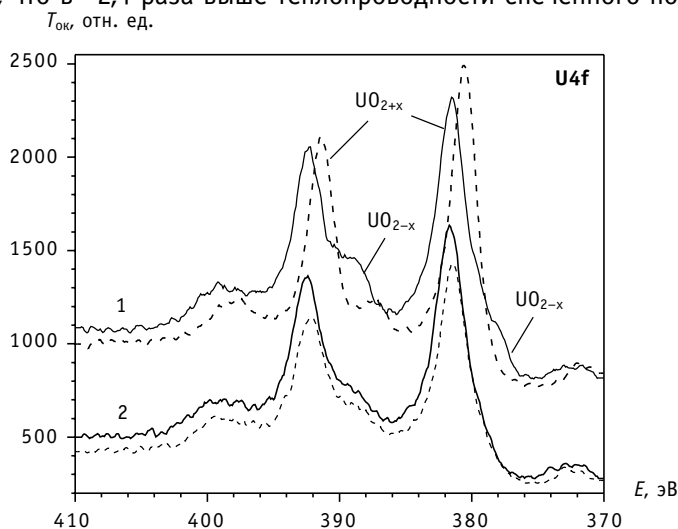


Рис. 3. РФЭС-спектры: 1 – модифицированного UO_2 ; 2 – UO_2 , полученного по стандартной технологии; время травления: — 30 мин; - - - 2 мин

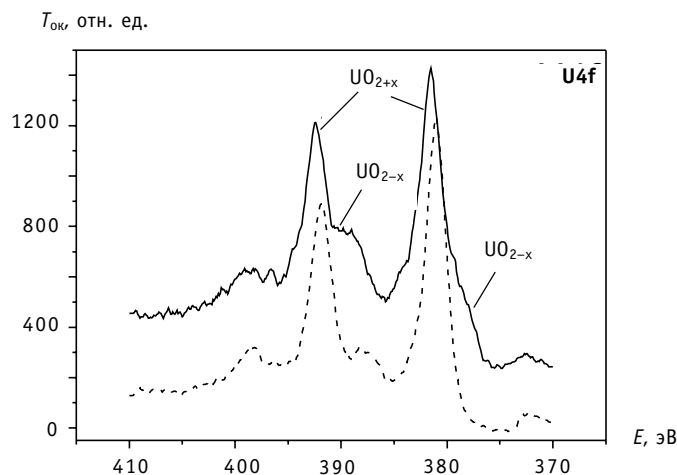


Рис. 4. РФЭС-спектры модифицированного UO_2 с добавкой 0,1 % SnO_2 ; время травления — 20 мин; — 2 мин

ческого образца диоксида урана.

Экспериментальные исследования показали — микроструктура модифицированных таблеток диоксида урана необычная: минимальное количество полиэдрических пор, «плавленная» структура зерен со слабовыраженными их границами, что характерно для монокристаллов. Это может привести к значительному уменьшению теплосопротивлений на включениях и границах зерен [11], и соответственно к увеличению фоновой и фотонной теплопроводности. Действительно, характер температурной зависимости теплопроводности для модифицированных таблеток диоксида урана, полученных по мокрой схеме с участием наночастиц, очень схож с характером температурной зависимости теплопроводности, приведенной в работе [10] для монокристаллического UO_2 .

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведены исследования изломов спеченных таблеток UO_2 без добавок (рис. 5), изготовленных по стандартной мокрой схеме изготовления (ОАО «МСЗ» или ОАО «НЗХК»), а также UO_2 с добавкой SnO_2 (рис. 6) по модернизированному режиму осаждения (т.е. с наночастицами). В таблетках, изготовленных по стандартной технологии, наряду с участками, содержащими немногочисленные внутризеренные поры диаметром 0,5–1

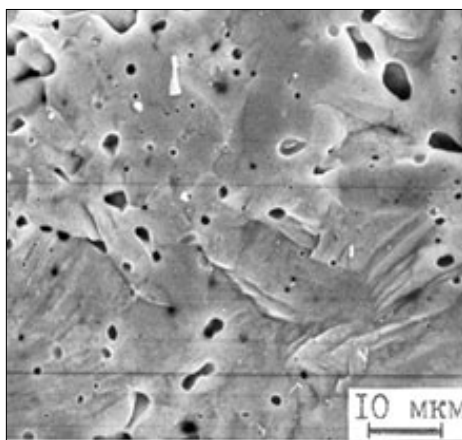


Рис. 5. Фрактограмма ($\times 1000$) «стандартной» таблетки UO_2 без добавки

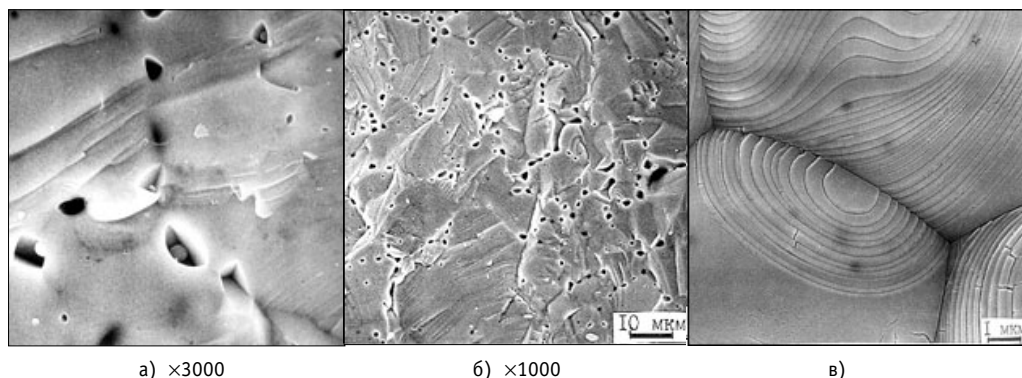


Рис. 6. Фрактограммы модифицированных таблеток UO_2 с разной добавкой SnO_2 : а) $\text{UO}_2+0,3\%\text{SnO}_2$; б) $\text{UO}_2+0,15\%\text{SnO}_2$; в) $\text{UO}_2+0,05\%\text{SnO}_2$

мкм выявляются внутризеренные поры размером до 2 мкм (рис. 5). Таблетки, полученные с применением разработанной технологии, обладают модифицированной управляемой микроструктурой:

- могут иметь поры размером 1 – 2 мкм, расположенные по границам зерен, внутри зерен размер пор составляет 0,1 – 0,2 мкм (рис. 6 а,б);
- могут вообще не иметь пористости; зерна в этом случае представляют собой монокристаллические блоки со ступеньками роста (рис. 6в).

По данным работы [12], увеличение количества пор на границах зерен приводит к улучшению пластических свойств таблеток (созданию условий для пластической деформации) и к *повышению скорости ползучести*.

Были проведены исследования микроструктуры модифицированных таблеток UO_2 с использованием оптического микроскопа с предварительным травлением поверхности таблеток вакуумом. На рис. 7 приведены соответственно фотографии поверхности таблеток (после травления вакуумом):

- UO_2 (осаждение полиураната аммония проводили с участием наночастиц ПУА);
- $\text{UO}_2+0,1\%\text{SnO}_2$ (осаждение полиураната аммония проводили с участием наночастиц ПУА и $\text{Sn}(\text{OH})_4$).

Из рис. 7 видно, что зерна диоксида урана, полученного с участием наночастиц,

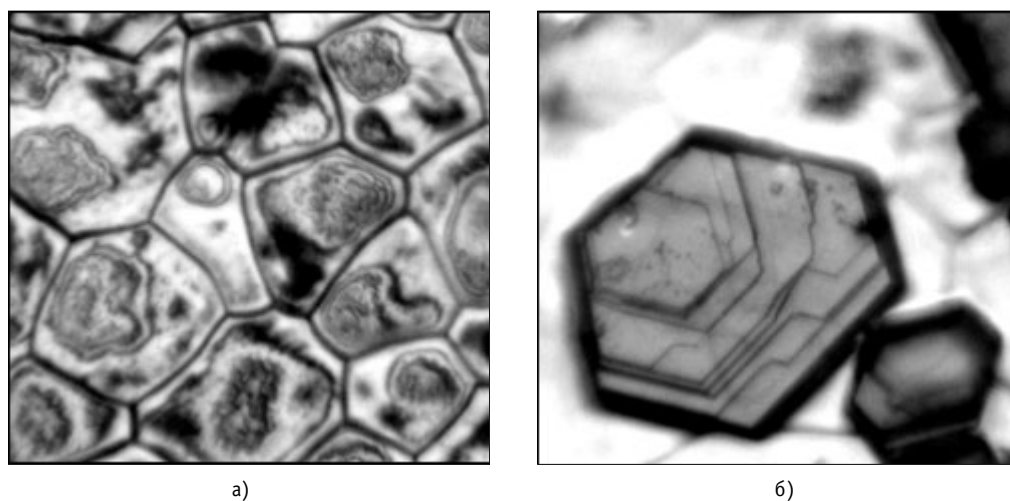


Рис. 7. Микроструктура модифицированных таблеток ($\times 1000$): а) UO_2 (осаждение ПУА с участием наночастиц ПУА); б) $\text{UO}_2+0,1\%\text{SnO}_2$, $\times 1000$ (осаждение ПУА с участием наночастиц ПУА и $\text{Sn}(\text{OH})_4$)

преимущественно имеют форму шестигранников. Известно, что такая форма способствует *плотной упаковке*. Происходит *упорядочивание поликристаллической структуры*. Особенно отчетливо это видно из рис. 7б ($\text{UO}_2 + 0,1\% \text{SnO}_2$). В литературе не встречается описания подобной структуры для спеченных таблеток UO_2 . Из рис. 7а,б также видно, что каждое зерно как бы выращено из расплава и имеет ступеньки роста. Это свидетельствует о том, что в данном случае имело место жидкофазное спекание, в результате чего образовалась «плавленная» структура.

Третье (фотонная, или лучистая составляющая)

В ГНЦ РФ-ФЭИ по результатам исследований таких оксидных керамических материалов как монокристаллического Al_2O_3 , шпинели (полученной с участием наночастиц), было установлено наличие выраженной фотонной проводимости [13]. Для этих материалов при измерении теплопроводности также наблюдалось наличие «хвоста» после 500-800 °С. Предполагается, что теплопроводность модифицированных таблеток UO_2 дополняется также фотонной составляющей.

Таким образом, разработанная технология позволила получить топливные таблетки диоксида урана с улучшенными характеристиками, а именно с повышенной теплопроводностью. В ГНЦ РФ-ФЭИ были проведены автоклавные испытания таблеток, в результате которых было установлено, что модифицированные таблетки не изменили своих свойств, а таблетки ОАО «МСЗ» подверглись коррозии.

Достоинство нового топлива можно оценить после проведения реакторных испытаний. Следует отметить, что топливо $\text{PuO}_2 + \text{MgO}$, изготовленное по аналогичной модернизированной технологии, успешно прошло испытания в реакторе БОР-60 (НИИ-АР, г. Димитровград). Послереакторные испытания твэлов и топлива показали, что топливные таблетки не изменили своих геометрических размеров, микроструктуры и фазового состава, в них практически не образовалось трещин, что является необычным для оксидной керамики [14, 15].

Литература

1. Курина И.С. Влияние температуры прокаливания порошков на качество оксидного топлива/Атомная энергия. – 1999. – Т.86. – № 3. – С. 189-194.
2. Курина И.С. Способ получения изделий из керамики/Патент на изобретение № 2135429, Россия, 1999.
3. Крeггер Ф. Химия несовершенных кристаллов/Под ред. проф. О.М. Полторака). – М.: Мир, 1969. – С. 628.
4. Курина И.С., Попов В.В., Румянцев В.Н. Исследование свойств топливных таблеток диоксида урана с нанодобавками/Сб. трудов конф. МАЯТ-2 (Агой) (19-23 сентября 2005). – С. 48.
5. Kurina I.S., Popov V.V., Rumyantsev V.N. Investigations of the new modified UO_2 fuel properties for high burnup/Proc. of 6th international conf. on WWER fuel performance, modeling and experimental support (19-23 September 2005, Congress Center Albena, Bulgaria).
6. Fink J.H. and Petry M.C. Thermophysical Properties of Uranium Dioxide//ANL/Re-97/2.
7. Хмелевский М.Я., Попов В.В., Малахова Е.И. Физические и математические основы расчета напряженно-деформированного состояния и работоспособности цилиндрических твэлов контейнерного типа/Препринт ГНЦ РФ-ФЭИ №3007. – 2003.
8. Харламов А.Г. Теплопроводность высокотемпературных изоляторов. – М.: Атомиздат, 1980. – С. 10.
9. Займан Дж. Электроны и фононы. – М.: ИИЛ, 1962.
10. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. – М.: Атомиздат, 1969. – С. 56-57.
11. Tuller Harry L. Solid State Ionics. – 131. – 2000. – P. 143-157.
12. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry/8-th Edition. – Springer-Verlag Berlin, 1984. – P. 140.

13. Курина И.С., Попов В.В., Румянцев В.Н. Исследование свойств модифицированной оксидной керамики с аномальной температурной зависимостью теплопроводности. /Материалы XI Российской конф. по теплофизическим свойствам веществ (С-Петербург, 4-7 октября 2005). – С.114.

14. Голованов В.Н., Крюков Ф.Н., Кузьмин С.В. и др. Результаты послереакторных исследований нитридного топлива и топлива на основе инертных матриц, облученного в реакторе BOR-60/ Труды технического совещания МАГАТЭ (Обнинск, ноябрь, 2005).

15. Крюков Ф.Н., Голованов В.Н., Кузьмин С.В. и др. Результаты послереакторных исследований нитридного топлива и топлива на основе инертных матриц, облученного в реакторе BOR-60/ Сб. трудов конф. МАЯТ-2 (Агой) (19-23 сентября 2005). – С. 63.

Поступила в редакцию 1.09.2006

structure of resistant mineral-like new-formations isolating them from the environment. The treatment relies on the new non-oven technology of the self-propagating high-temperature synthesis (SHS), making it possible at high temperature to synthesize stable refractory matrix materials immobilizing biologically important radionuclides of the wastes.

УДК 621.039.543.4

The Properties of Modified Uranium Dioxide \ I.S. Kurina, V.V. Popov, V.N. Rumyantsev; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). – Obninsk, 2007. – 8 pages, 7 illustrations. – References – 15 titles.

The results of the researches directed on achievement of new modification of UO_2 fuel microstructure, produced with using of modernized wet technology are presented. This modification allows to improve the thermophysical properties of fuel pellets. It is established, the increase of the thermal conductivity of UO_2 in 2-3 times at 1000°C was achieved owing to the application certain special techniques in the procedures relating to precipitation which results in the formation of nanoparticles less than 30 nm in size. The experimentally-theoretical substantiation of increase of the thermal conductivity of UO_2 is presented.

УДК 621.039.5: 541.44

Irradiation Resistance of Zirconium and Yttrium Hydrides Doped with Erbium, Boron and Gadolinium \ N.G. Primakov, G.A. Birzhevoy, V.A. Rudenko, V.V. Kazarnikov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 9 pages, - References, 9 titles.

Results of investigating the resistance of hydrides of zirconium-erbium and zirconium-boron alloys (two-phase systems) and of hydrides of yttrium-gadolinium alloys (substitutional solid solution) to neutron irradiation in BR-10 fast reactor up to fluences of $3 \cdot 10^{25}$ n/m² at temperatures below 430° C are presented.

It is shown that swelling of yttrium-gadolinium hydrides is higher by factor of 3 as compared with the swelling of zirconium hydride.

УДК: 621.039.534.6: 539.175

Investigations of the Lead Based Liquid Metal Compositions by Neutron Scattering \ N.M. Blagoveshchenskiy, N.I. Loginov, V.A. Morozov, A.G. Novikov, A.V. Puchkov, V.V. Savostin, D.V. Savostin, A.L. Shimkevich; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 9 pages, 9 illustrations, – References, 25 titles.

In the article the results of investigations of microdynamics and microstructure of lead, lead-potassium and sodium-lead melts by method of neutron scattering are presented. Following microscopic characteristics are obtained: the dispersion curves, structure factors, radial distribution functions of atoms. The cluster configurations, which exist in liquid melt matrix, are discussed.

УДК: 621.039.534.6

Technology of Lead-Bismuth Coolant in NPP of the First and Second Generation \ A.D. Efanov, K.D. Ivanov, P.N. Martynov, Yu.I. Orlov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). – Obninsk 2007. – 7 pages, 2 illustrations, – References, 13 titles.

A short history of studying the lead-bismuth alloy as coolant in submarine reactor installations has been put forth. Two basic stages associated with the operation of NPP of the first and second generation with this coolant have been singled out. The major technology problems characteristic of these stages of coolant studying and the ways of their solution have been demonstrated.