

На правах рукописи

Шорников Дмитрий Павлович

**ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОПЛИВНОЙ
КОМПОЗИЦИИ УРАН–МОЛИБДЕН–ПРОДУКТЫ
ДЕЛЕНИЯ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ ПРИ
НАЛИЧИИ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук**

Автор:



Москва 2010

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном
университете «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель: кандидат технических наук
Баранов Виталий Георгиевич

Научный консультант: кандидат технических наук
Тенишев Андрей Вадимович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Малыгин Василий Борисович,
НИЯУ МИФИ, г. Москва

кандидат технических наук,
Кулаков Геннадий Валентинович,
ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, г. Москва

Ведущая организация: ОАО ГНЦ НИИАР, г. Дмитровград

Защита состоится: «27» октября 2010 г. в 16 ч 30 мин на заседании дис-
сертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ «МИФИ»
по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан « » сентября 2010 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном
экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор



И.И. Чернов

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

В соответствии с Федеральными целевыми программами «Развитие атомного энергопромышленного комплекса», «Ядерные энерготехнологии нового поколения» предусматривается дальнейшее ускоренное развитие атомной энергетики на территории Российской Федерации.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к энергетическим реакторным установкам малой и особо малой мощности (АСММ). Основное назначение реакторных установок АСММ – получение тепловой и электрической энергии в течении длительного времени. Кампания в этом случае может длиться 10–15 лет, что может быть достигнуто путем снижения энергонапряженности топлива приблизительно до 50 МВт/м². При этом ключевым моментом продленной топливной кампании является повышение энерговыработки топлива, т.е. более глубокое выгорание, достигающее значений (120–150) ГВт·сут/т U.

Активизировались усилия по проектированию и строительству в странах третьего мира исследовательских ядерных реакторов (ИР) с небольшой и средней плотностью потока нейтронов. Основным назначением исследовательских реакторов является получение потоков нейтронов высокой плотности, поэтому ИР эксплуатируются при весьма больших удельных мощностях энерговыделения в активной зоне и высоких выгораниях (до 200 ГВт·сут/т U). Согласно требованиям международной программы RERTR (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors) для обеспечения режима нераспространения ядерных материалов в указанных типах реакторов необходимо использовать топливо пониженного обогащения (не более 20% по изотопу ²³⁵U).

В этой связи можно заключить, что основные эксплуатационные характеристики АСММ и ИР в значительной степени определяются тепловыделяющими элементами (твэлами). Таким образом, актуальной является задача создания нового поколения дисперсных твэлов с большей загрузкой по ядерному топливу, более низким обогащением, повышенными эксплуатационными характеристиками (прежде всего по выгоранию и геометрической стабильности) и надежностью.

При использовании низкообогащенного топлива происходит значительное снижение глубины выгорания из-за уменьшения объемного содержания делящегося нуклида ²³⁵U. Для минимизации некоторых отрицательных

последствий перехода на низкообогащенное топливо было предложено использовать в качестве топливных частиц высокоплотную композицию U–9 мас.% Мо, диспергированную в алюминиевой матрице. По сравнению с используемыми ранее в ИР топливными композициями (UO_2 , UAl_x , U_3Si_2) указанное топливо обладает рядом положительных свойств, такими как большая теплопроводность, высокое содержание делящегося изотопа в единице объема топлива, хорошие радиационные свойства.

Основным фактором, сдерживающим использование указанной композиции, является взаимодействие между U–Мо гранулами и алюминиевой матрицей при высоких выгораниях. Исследование свойств облученного U–Мо топлива является достаточно сложной задачей, поэтому данные по влиянию различных факторов на особенности взаимодействия топливной композиции U–Мо и алюминиевой матрицы немногочисленны.

В последнее время в качестве альтернативы дорогостоящим и трудоемким исследованиям облученного топлива в горячих камерах нашло широкое применение модельное ядерное топливо (МЯТ). Использование МЯТ позволяет с высокой степенью точности исследовать такие важные параметры как глубина выгорания, влияние отдельных групп продуктов деления (ПД), выделение вторых фаз и т.п. на изучаемые свойства облученного топлива. Кроме того, свойства МЯТ можно изучать в лабораторных условиях посредством применения стандартных методик и оборудования и снижая при этом затраты на проведение исследований.

На основании изложенного, изучение свойств модельного уран-молибденового топлива и выявление особенностей его взаимодействия с материалом матрицы является актуальным направлением исследований.

Цель работы

Целью работы явилось выявление закономерностей взаимодействия уран-молибденового ядерного топлива с алюминиевой матрицей и обоснование состава защитного покрытия на дисперсных гранулах U–Мо.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- проанализирован изотопный состав продуктов деления уран-молибденового топлива;
- разработана методика изготовления модельного ядерного топлива и проведены термические испытания покрытий с алюминиевой матрицей;

- проанализировано физико-химическое взаимодействие сплава U–Mo с материалом матрицы;
- проведены термодинамический анализ сложных систем «топливная гранула–барьерное покрытие», «барьерное покрытие–алюминиевая матрица» и выбор защитного покрытия;
- исследованы теплофизические свойства экспериментальных образцов модельного ядерного топлива.

Научная новизна работы

- Впервые проведен расчет изотопного состава отработавшего уран-молибденового топлива в составе дисперсных топливных композиций с алюминиевой матрицей путем адаптации программного комплекса SCALE, применяемого для расчета изотопного состава оксидного ядерного топлива легководных энергетических реакторов.

- Впервые с помощью термодинамического анализа проведена оценка устойчивости фаз в сложных химических системах, которыми в ТВЭЛ являются «топливные гранулы – барьерный слой – алюминиевая матрица», и показано, что из ряда материалов (UO_2 , UN, UC, SiC, AlN, Al_2O_3 , Mo), используемых в качестве барьерных покрытий, наиболее перспективным слоем является молибден на топливных U–Mo гранулах.

- Обоснован выбор имитаторов продуктов деления на основе их объединения по химическим свойствам в группы-аналоги, что позволило сократить количество вводимых в модельное топливо имитаторов с 30 до 8, упростить технологию его создания, заменить такие токсичные элементы как плутоний, америций, кюрий их химическим аналогом церием.

- Разработана методика изготовления модельного уран-молибденового топлива, содержащего имитаторы продуктов деления. Предложена технология введения редкоземельных элементов методами порошковой металлургии, а химически-активных продуктов деления (цезия и йода) в связанном состоянии посредством отжига образцов U–Mo в контакте с йодидом цезия.

- Проведены термические испытания диффузионных пар «модельное ядерное топливо – алюминиевая матрица» и «молибден различной чистоты – алюминиевая матрица» при 300–660 °C. Показано, что чистота молибдена не влияет на рост величины слоя взаимодействия «барьерный слой – алюминиевая матрица», а наличие имитатора химически-активного продукта де-

ления цезия влияет на рост величины этого слоя взаимодействия. Показана возможность снижения влияния газообразного цезия на взаимодействие путем легирования уран-молибденовой композиции добавками теллура. Отмечена целесообразность создания барьерных покрытий электролизом.

- Определены теплофизические свойства (температуропроводность и теплопроводность) уран-молибденового топлива без имитаторов продуктов деления вплоть до 1100 °С.

Теоретическая и практическая значимость работы заключаются в том, что результаты исследования позволяют:

- Оценивать с высокой точностью изотопный состав отработавшего уран-молибденового топлива. Полученные результаты согласуются с результатами радиохимического анализа отработавшего металлического ядерного топлива. Расхождения составляют около 10 %, а при определении концентрации тяжелых элементов (Pu, Am и т.д.) около 20 %.

- Имитировать фазовый и химический состав в модельном уран-молибденовом ядерном топливе при сверхвысоких выгораниях без применения дорогостоящего облучения в каналах исследовательских реакторов.

- Исключить необходимость проведения дорогостоящих исследований (металлографических, теплофизических и др.) облученного уран-молибденового топлива в горячих камерах за счет проведения физико-химических исследований на образцах модельного уран-молибденового топлива.

- На основании термодинамических расчетов определять устойчивость сложных систем «уран-молибденовое топливо – защитное покрытие – алюминиевая матрица».

- Снизить влияние газообразного осколочного цезия путем введения в топливную композицию теллура, который образует с цезием устойчивые соединения – теллуриды.

- Применять в качестве защитного слоя молибден, как материал, совместимый с уран-молибденовым топливом и алюминиевой матрицей.

- Экономить на производстве полномасштабных дисперсных композиций для термических испытаний, проводя испытания отдельно диффузионных пар «уран-молибденовое топливо – алюминиевая матрица», «топливо – барьерное покрытие» и «алюминиевая матрица – защитное покрытие».

Основные положения, выносимые на защиту

Результаты расчета изотопного состава уран-молибденового низкообогащенного топлива, полученные путем адаптации прикладного пакета программ SCALE для нейтронно-физического расчета при различных плотностях потока тепловых и быстрых нейтронов, уровнях выгорания и продолжительности топливной кампании.

Результаты термодинамических расчетов совместимости материала защитного барьерного покрытия – топливной уран-молибденовой композиции и алюминиевой матрицы.

Разработанная методика создания модельного уран-молибденового топлива, содержащего имитаторы продуктов деления в количестве, соответствующем выгоранию (120–200) ГВт·сут/т U.

Результаты измерений теплофизических характеристик модельного уран-молибденового ядерного топлива.

Методика термических испытаний совместимости молибденового барьерного покрытия с материалом топливной композиции и с алюминиевой матрицей, в том числе при наличии химически-активных продуктов деления (цезия и йода).

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Полученные результаты в части расчета изотопного состава и проверки совместимости различных барьерных покрытий с материалами топливной гранулы и алюминиевой матрицы подтверждаются известными теоретическими данными. Экспериментальные результаты, разработанные методики и результаты, полученные разными методами исследования, согласуются между собой и с экспериментальными результатами других авторов.

Личный вклад автора

Основной объем экспериментальных результатов в части получения уран-молибденового модельного ядерного топлива и исследования его свойств, выявление особенностей взаимодействия модельного топлива и барьерного молибденового покрытия с алюминиевой матрицей, представленные в работе, получены лично автором. Соискатель принимал участие в постановке задач, нейтронно-физическом расчете изотопного состава, разработке и усовершенствованию методик по созданию модельного ядерного топлива, его термических испытаний и анализе полученных результатов.

Апробация работы

Основные положения работы представлены и обсуждены на следующих научных конференциях и семинарах: Научная сессия МИФИ–2007 (Москва, 2007 г.), МИФИ–2008 (Москва, 2008 г.), МИФИ–2009 (Москва, 2009 г.); Научная сессия НИЯУ «МИФИ–2010» (Москва, 2010 г.); 12-я Международная научная конференция «Research Reactor Fuel Management» (12th RRFM) (Гамбург, 2008 г.); 11-я Московская международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука» (Москва, 2007 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 11 работ, из них 2 в журналах, входящих в перечень ВАК.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 144 страницах, содержит 67 рисунков, 18 таблиц, состоит из введения, четырех глав и выводов, списка цитируемой литературы из 103 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и поставленные задачи, указана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор отечественной и зарубежной информации о путях создания нового вида топлива применительно к исследовательским реакторам нового поколения и энергетическим реакторам малой мощности. Проанализированы различные подходы по повышению содержания делящегося нуклида в дисперсионных твэлах. Показано, что в качестве материала гранул наибольший интерес представляют сплавы урана с молибденом (U–10 мас. % Mo), плотность которых составляет до 18 г/см³.

Проведенный анализ показал, что с учетом новейших требований к топливу исследовательских реакторов и реакторов малой мощности недостаточно исследованы закономерности взаимодействия топлива и матрицы, топлива и продуктов деления и ряд других радиационных явлений. Изучение этих явлений с использованием реакторных экспериментов и послереакторных материаловедческих исследований связано с большими материальными и

временными затратами, поэтому моделирование внутритвельных процессов представляется целесообразным с научно-технической точки зрения и привлекательно с экономических позиций.

Во второй главе детально рассмотрены два возможных пути по снижению взаимодействия материала топливной гранулы и алюминиевой матрицей. Для поиска материала перспективного барьерного покрытия проведена оценка взаимодействия системы «гранула–барьерный слой» и «барьерный слой–алюминий» посредством компьютерных расчетов исследуемых систем с учетом всех химических соединений, которые могут образовываться между атомами, входящие в состав анализируемых материалов и для которых известны термодинамические свойства. В работе использовалась программа компьютерных расчетов равновесий HSC, переработанная для анализа состава в конденсированных системах.

Факт обнаружения по результатам расчета равновесия на границах «барьерный слой – алюминиевая матрица» заметных количеств дополнительных химических соединений по сравнению с исходными рассматривался как наличие взаимодействия контактирующих материалов.

Нитрид алюминия рассматривался в качестве материала барьерного слоя. Состав после прохождения химических реакций при различных температурах показан на рис. 1, из которого видно, что на границе идет химическое взаимодействие компонентов. В результате этого, исходный нитрид алюминия переходит в нитрид и диалюминид урана по реакции:

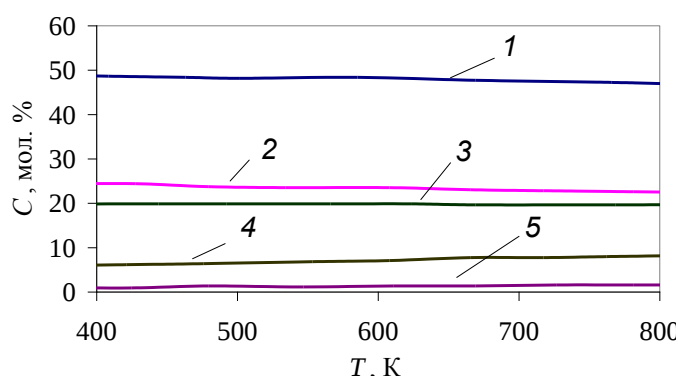
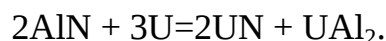


Рис. 1. Зависимость от температуры равновесного атомно-молекулярного состава на границе гранулы U–Mo топлива с AlN:

1 – UN; 2 – UAl₂; 3 – Mo; 4 – U; 5 – AlN

При этом алюминидов и нитридов молибдена не образуется в силу его меньшей химической активности, чем у урана.

Проведено моделирование поведения барьерного слоя из UN, получать который можно путем отжига топливных гранул в азотосодержащей атмосфере. В силу малой активности молибдена на границе «топливная гранула – слой UN» химического взаимодействия не происходит, в то время как на границе UN–Al эти компоненты реагируют. Равновесные составы в середине диффузионного слоя показаны на рис. 2. Взаимодействие в системе UN–Al идет в основном по реакции:

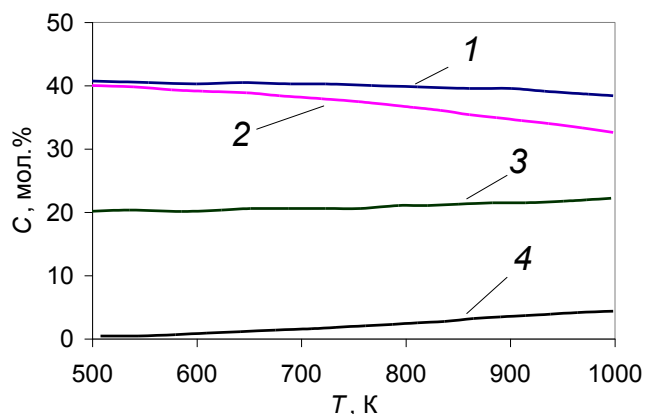
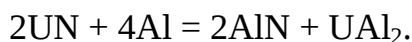


Рис. 2. Зависимость от температуры равновесного атомно-молекулярного состава на границе UN–Al:

1 – AlN; 2 – UAl₂; 3 – UN; 4 – UAl₃

С ростом температуры равновесное количество диалюминида урана уменьшается, заменяясь на триалюминид по реакции: $\text{UAl}_2 + \text{Al} = \text{UAl}_3$.

Аналогично рассмотренным соединениям ведут себя UO_2 , Al_2O_3 , UC, SiC в контакте с U–Мо и Al. Отмечено, что эти материалы не могут служить барьерными покрытиями: соединения урана неустойчивы на границе с алюминием, соединения алюминия неустойчивы при контакте с топливной гранулой. Карбид кремния взаимодействует с обоими металлами и с молибденом.

Большой интерес в качестве барьерного покрытия представляет металлический молибден. В системе гранула–молибден–алюминиевая матрица никаких характерных отклонений нет, а термодинамические расчеты показали отсутствие взаимодействия.

В термодинамическом расчете выявлено состояние продуктов деления, в том числе и химически-активных (цезия, йода и теллура) в U–Мо топливе при выгорании 200 ГВт·сут/т. При этом рассмотрена возможность легирования топливной гранулы теллуrom, образующим с цезием устойчивые соеди-

нения, с целью снижения влияния цезия на взаимодействия с алюминиевой матрицей. В качестве исходных данных для расчета использовался изотопный состав U–Mo топлива при различных уровнях выгорания, рассчитанный в данной работе.

Равновесный состав газовой фазы (без инертных газов ксенона и криптона), в которую переходят свободный цезий и рубидий представлен на рис. 3. Видно, что давление свободного цезия доходит до 20 кПа. Содержание в парах других веществ значительно меньше. В тоже время при высоких температурах в газе могут появляться пары йодида цезия и рубидия. При 600 °С давление паров йодида цезия составит ~ 0,01 кПа.

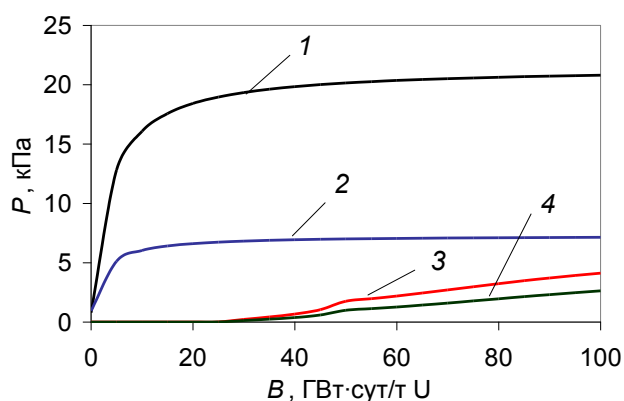


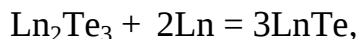
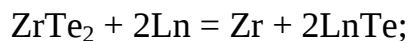
Рис. 3. Зависимость от степени выгорания топлива при 650 °С:

- 1 – давления паров газообразного цезия; 2 – газообразного рубидия;
- 3 – рубидия, связанного с 1 ат. % теллура;
- 4 – цезия, связанного с 1 ат. % теллура

При термодинамическом равновесии теллур и йод в топливе полностью находятся в связанном состоянии. Теллур при всех степенях выгорания и температурах находится в виде конденсированного соединения Cs_2Te , йод – в конденсированном растворе соединений CsI и RbI . Отмечено, что количества теллура и йода, образующихся в процессе выгорания, недостаточно для связывания цезия, который дает значительное давление в газовой фазе, что было представлено на рис. 3.

Предложен технологический прием снижения влияния цезия путем легирования U–Mo гранулы добавками 1,0 ат. % теллура. Избыточный теллур, вводимый в небольших количествах в исходный уран-молибденовый сплав, в процессе получения гранул в равновесии образует единственное соединение UTe , как ближайшее к урану на диаграмме состояния. На начальном этапе работы топлива исходный монотеллурид урана замещается в основном на ZrTe_2 и сумму теллуридов редко-земельных элементов (РЗЭ) с химической форму-

лой Ln_2Te_3 . Эти процессы идут до выгорания $\sim 6 \text{ ГВт}\cdot\text{сут/т U}$. Затем ZrTe_2 и Ln_2Te_3 начинают заменяться на монотеллуриды РЗЭ LnTe по реакциям:



которые заканчиваются при выгорании $\sim 15 \text{ ГВт}\cdot\text{сут/т U}$.

Параллельно идет образование теллуридов Sr , Cs , Ba и Rb , но их относительное количество в фазе раствора теллуридов незначительно. При дальнейшей работе твэла (выгорания больше $15 \text{ ГВт}\cdot\text{сут/т U}$) начинают исчезать монотеллуриды РЗЭ, переходя в теллуриды SrTe , BaTe , Cs_2Te и Rb_2Te , которые становятся основными в теллуридной фазе (рис. 4).

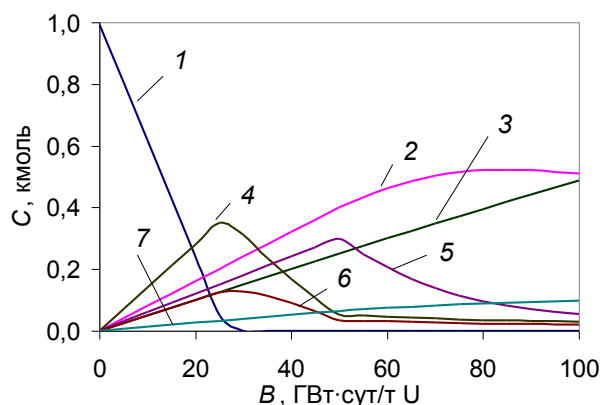


Рис. 4. Изменение содержания в уран-молибденовом топливе теллуридов с добавкой 1 ат. % теллура в топливную гранулу:

1 – UTe ; 2 – SrTe ; 3 – Cs_2Te ; 4 – NdTe ; 5 – BaTe ; 6 – LaTe ; 7 – Rb_2Te .

При выгорании $\sim 40 \text{ ГВт}\cdot\text{сут/т U}$ и более начинается замещение теллурида бария BaTe на теллуриды цезия, рубидия и стронция, количества которых в процессе всей работы твэла увеличиваются монотонно. При больших выгораниях при работе образуются теллуриды только этих элементов, что видно на рис. 4.

Выделяющиеся в обменных химических реакциях уран, цирконий и РЗЭ возвращаются в металлическую фазу U-Mo сплава, а барий – в жидкометаллическую. При этом число конденсированных фаз в грануле меняться не будет, что может привести к стабилизации структуры гранулы при выгорании и до $200 \text{ ГВт}\cdot\text{сут/т}$ и более.

Из представленного на рис. 3 эффекта легирования топливной гранулы теллуром, видно снижение давления паров цезия в газовой фазе. Давление цезия при больших выгораниях уменьшается в 5–6 раз и становится меньше

давления рубидия, которое при больших выгораниях практически не зависит от добавок теллура.

В третьей главе представлена методика изготовления модельного уран-молибденового топлива, проанализировано фазовое состояние модельного ядерного топлива (МЯТ), а также приведены результаты экспериментальной проверки влияния газообразного цезия на ускорение диффузии в системе «топливо–матрица», «барьерное покрытие–матрица». Все экспериментальные результаты получены на образцах уран-молибденового МЯТ. Для их создания использовались данные по спектрам концентраций ПД в U–Mo топливе, которые были получены с помощью расчета с использованием программ SCALE (управляющий модуль SAS2H).

Расчет проводился для U–Mo гранул, находящихся в составе тепловыделяющих сборок реакторов типа ИРТ. Сложное коаксиальное расположение твэлов ТВС ИРТ (6–8 труб квадратного сечения) не может обрабатываться комплексом программ SCALE, поэтому нами был осуществлен перевод «сложной» геометрии в «простую» цилиндрическую. Цилиндрическая геометрия представляет пространственную структуру, где топливо, оболочка твэла, водяной теплоноситель представляют собой коаксиальные цилиндры. При переводе «сложной» геометрии в «простую» объемные отношения между основными материалами ТВС ИРТ были тождественны. Расчеты проведены для выгораний: 40, 80, 100, 120 и 200 ГВт·сут/т U.

В табл. 1 представлен изотопный состав облученного U–Mo топлива при выгорании 120 ГВт·сут/т U. Такое значение было выбрано как пороговое, при котором наблюдается повреждение твэлов. Видно, что наибольший выход имеют Rb, Cs, Ba, Sr, Ru, Rh, Pd, La, Ce, Nd, Pr, Y, Zr, Pu, Am, Cm и еще несколько элементов, общим количеством до 30 химических элементов.

Таблица 1

Содержание некоторых продуктов деления при выгорании
120 ГВт·сут/т U, кг/т U

Pu	Am	Np	Kr	Rb	Sr	Y	Zr
5,17	$8,2 \cdot 10^{-3}$	0,84	1,73	1,61	5,45	2,68	14,6
Mo	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce
11,0	1,65	0,79	20,3	0,94	5,62	4,81	13,5
Pr	Nd	Tc	Ru	Rh	Pd	Pm	Sm
3,6	12,10	3,15	7,41	0,94	1,20	1,16	1,8

Весьма затруднительно вводить в модельное топливо все 30 элементов, поэтому было проведено сознательное упрощение технологии создания МЯТ за счет объединения ПД в группы – химические аналоги.

1. Группа щелочно-земельных элементов (Rb, Cs, Ba, Sr). Эти элементы сходны по своим химическим свойствам, что позволило заменить все перечисленные элементы одним, например, Cs, но в количестве, эквивалентном содержанию четырех.
2. Группа редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Pr, Y) заменяется совокупным количеством Ce.
3. Группа актиноидов (Pu, Am, Cm) объединяется и заменяется совокупным количеством Pu.

Изготовление модельного топлива U–Mo осуществляли посредством плавки в дуговой печи в следующем порядке.

- Сплавляли U и 10 % Mo. При этом имитаторов продуктов деления (ИПД) не добавляли, данный сплав являлся эталонным.
- К сплаву U–Mo добавляли РЗЭ (Ce, La, Pr, Nd) в составе мишметалла (Mm) и элементы Y, Sc. В связи с высокой радиоактивностью Pu, Np, Am, Cm они были заменены церием, который является их химическим аналогом, т.е. тем церием, который уже входит в мишметалл.
- К сплаву U–10 % Mo–6,4 % Mm добавляли Cs, который вводился в сплав U–Mo посредством его отжига с солью CsI при 750 °C в автоклаве. Использование соединения CsI позволило ввести в сплав химически-активный элемент йод.

Концентрация продуктов деления соответствовала уровню выгорания 120 ГВт·сут/т U.

После получения образцов U–Mo модельного ядерного топлива была проведена их аттестация с помощью оптической металлографии, растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, рентгеновского фазового анализа и измерения микротвердости. Фотографии микроструктуры представлены на рис. 5.

Из рис. 5, а видно, что в процессе кристаллизации образца U–Mo образовалось три фазы: матрица – твердый раствор на основе γ -урана с формулой $U_{0,78}Mo_{0,22}$ (1); соединение U_2Mo (2) и оксидная фаза UO_2 (3). Микротвердость H_μ модельного U–10 % Mo сплава – 3,3 ГПа; H_μ сплава U–9 %Mo, получаемого в промышленности – 2,8 ГПа.

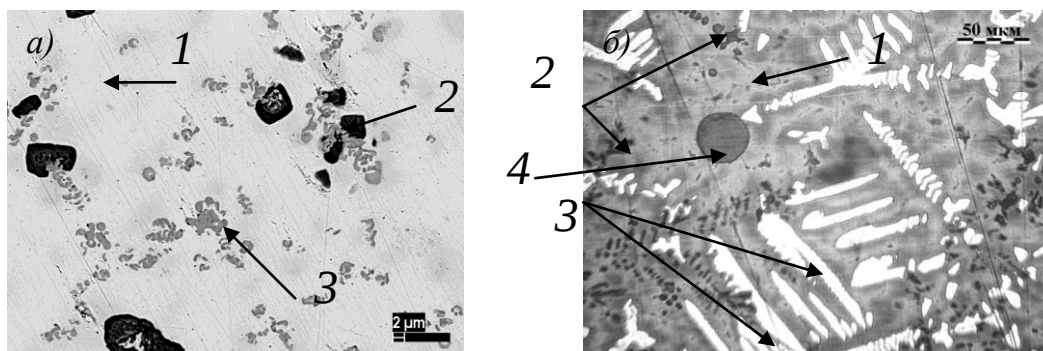


Рис. 5. Микроструктура после плавки в дуговой печи образца U–Mo (а) и U–Mo–Mm (б)

Из рис. 5, б видно, что в процессе кристаллизации образовались 4 фазы: матрица – твердый раствор на основе γ -урана ($U_{0,76}Mo_{0,22}Mm_{0,02}$) (1); твердый раствор на основе молибдена $Mo_{0,871}U_{0,060}W_{0,067}Mm_{0,002}$ (2); соединение U_2Mo ($U_{0,66}Mo_{0,32}Mm_{0,02}$) (3); оксид с формулой ($U_{0,83}Mo_{0,10}Mm_{0,05}W_{0,02}$) O_3 (4). Расчетное содержание I и Cs при 120 ГВт·сут/т U составляет 0,079 и 0,9 мас. %, соответственно. Получены фазы (в матрице), в которых содержание йода составляет 0,1 мас. %, а цезия – 1,7 мас. %. Микротвердость H_μ модельного U–Mo–Mm–(CsI) составила 4,0 ГПа; H_μ облученного в реакторе сплава U–Mo – 3,8 ГПа.

На основании результатов рентгеновского фазового анализа выявлено, что образец U–Mo состоит из кубической фазы урана с измененным периодом кристаллической решетки $a = 343,0$ пм (табличное значение – 344,1 пм) и обнаружены слабые линии в начале спектра $2\theta \approx 28^\circ$, которые свидетельствуют об образовании фазы U_2Mo и оксидной фазы UO_2 . На образце сплава U–10 % Mo–6,4 % Mm обнаружены линии кубической решетки урана с периодом кристаллической решетки $a = 340,8$ пм; дополнительными фазами служат соединение U_2Mo и Mo (с ОЦК-решеткой с периодом кристаллической ячейки большим, чем в свободном состоянии, что обусловлено возможным растворением U или легирующих элементов, и оксидная фаза. Церий (с ГЦК-решеткой, в которой атомами замещения могут быть легирующие элементы La, Nd, Pr, характеризующиеся непрерывной растворимостью в Ce) в свою очередь входит в состав всех четырех фаз, что также подтверждено результатами микрорентгеноспектрального анализа.

Экспериментальные образцы U–Mo МЯТ позволяют проводить термические испытания с материалом матрицы и выявлять влияние продуктов деления на величину взаимодействия. Параметры испытаний выбирались на основе предполагаемых эксплуатационных температур, которые в значительной

степени определяются теплопроводностью матрицы и материала U–Mo гранулы. Для более корректной оценки этой температуры проводили измерение температуропроводности методом лазерной вспышки на установке «КВАНТ». Температуропроводность измеряли на образцах модельного сплава U–10 мас. % Мо в форме диска диаметром $6 \pm 0,1$ мм и толщиной $\sim 1,5$ мм. Результаты измерений температуропроводности образца представлены на рис. 6.

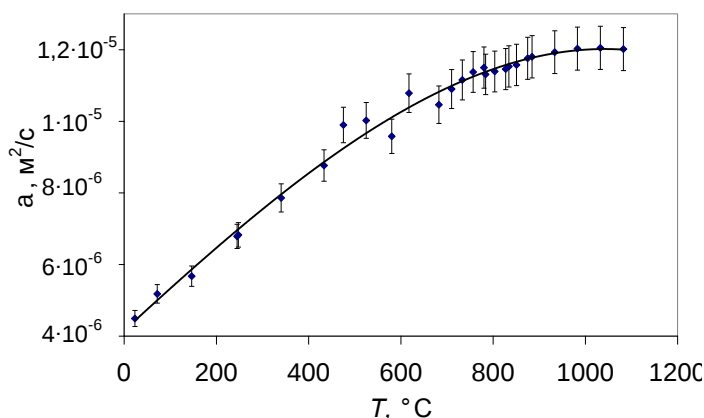


Рис. 6. Температурная зависимость температуропроводности сплава U–10 мас. % Мо

Расчет коэффициента теплопроводности проводили по формуле:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p,$$

где a – температуропроводность; ρ – плотность сплава U–10 % Мо ($18,16 \text{ г/см}^3$); C_p – теплоемкость. Результаты расчета представлены на рис. 7.

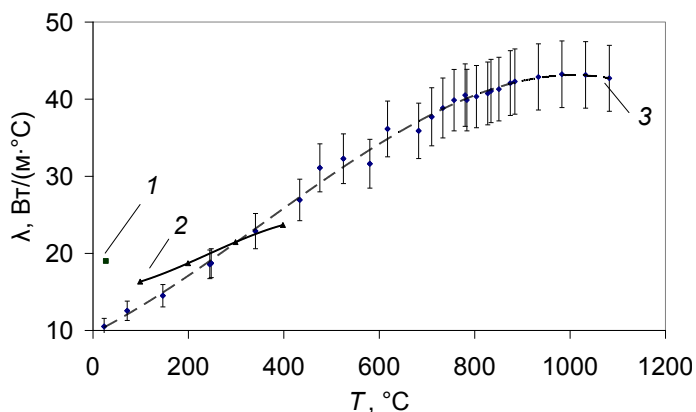


Рис. 7. Температурная зависимость теплопроводности сплава U–Mo:
1, 2 – литературные данные; 3 – данные настоящей работы

Из приведенной зависимости видно увеличение теплопроводности с повышением температуры, что расширяет возможности сплава U–Mo по сравнению с другими высокоплотными композициями. Полученные значе-

ния можно использовать для оценки максимальной температуры топлива в твэле.

В четвертой главе приведены результаты термических испытаний МЯТ топлива с алюминиевой матрицей. Рассмотрено поведение МЯТ (с имитаторами химически-активных ПД) в штатном режиме эксплуатации. Диффузионные пары (U–Mo–Mm–CsI)–Al отжигали в ампуле при 300 °С в течение 112 ч в атмосфере аргона.

Из представленных на рис. 8 результатов видно, что ширина зоны взаимодействия составляет ~ 30–40 мкм. Микротвердость в точках 1, 2, 3, 4 (см. рис. 8, а) составила: 0,25 ГПа; 0,27 ГПа; 3,8 ГПа и 3,8 ГПа, соответственно. Полученные значения микротвердости на границе и в массиве обоих материалов соответствуют друг другу.

Получено распределение химически-активных продуктов деления (цезия и йода) (рис. 8, б). Отмечено, что в слое взаимодействия концентрация цезия и йода варьируется в широких пределах 0,1–2,5 мас. % (для I) и 0,16–3,3 мас.% (для Cs). В массиве сплава U–Mo содержание химически-активных ПД близко к расчетному содержанию йода и цезия при выгорании 120 ГВт·сут/т U. Можно сделать вывод об усилении взаимодействия в системе U–Mo–Al вследствие наличия имитаторов продуктов деления (РЗЭ, Cs, I).

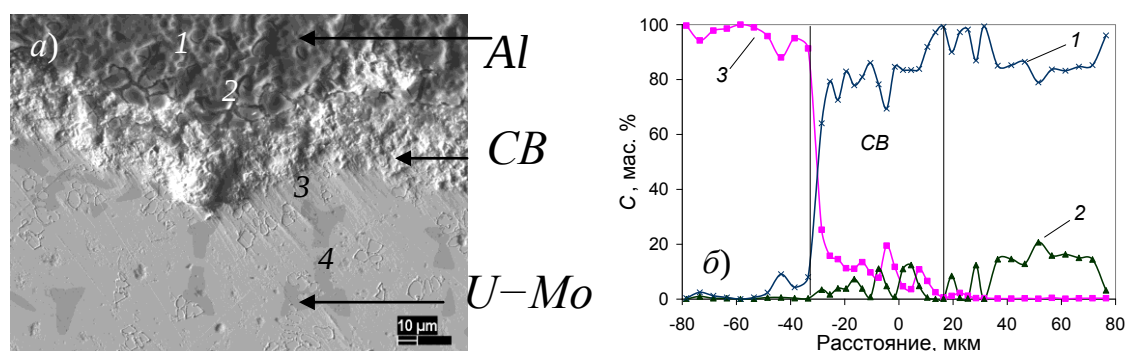


Рис. 8. Микроструктура образца U–Mo–Mm–(CsI)–Al при отжиге 630 °С в течение 5 ч (а) и распределение U (1); Mo (2); Al (3) в зоне взаимодействия между МЯТ и алюминиевой матрицей после отжига, (CB – слой взаимодействия)

Далее проводили исследования взаимодействия в системе U–Mo–Al при наличии барьерного покрытия из молибдена технической чистоты. Основной целью термических испытаний являлась экспериментальная проверка совместимости молибденового покрытия с материалом U–Mo топливной гранулы при наличии имитаторов химически-активных продуктов деления. В

качестве барьерного покрытия использовали тонкие молибденовые фольги толщиной 40–50 мкм. Испытания проводили на диффузионных парах, состоящих из таблеток U–Mo, содержащих ИПД, и алюминия марки ЧДА, между которыми помещали молибденовую фольгу и прессовали при давлении 250 МПа. Отжиг образцов проводили в атмосфере аргона при 300 °С в течение 115 ч, исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе. Фотографии структуры поперечных разрезов диффузионных пар представлены на рис. 9, на которых обнаружены две границы раздела между сплавом U–Mo и Mo (2) и Mo и Al матрицей (4).

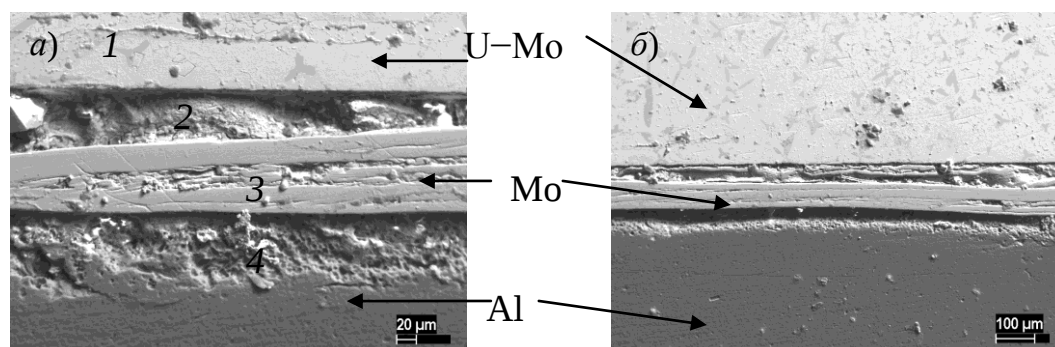


Рис. 9. Граница [U–Mo–Mm–(Cs, I)]–Mo–Al после отжига в атмосфере аргона при 300 °С в течение 115 ч

Для уточнения состава этих участков был проведен микрорентгеноспектральный анализ, в ходе которого установлено, что зона 1 представляет собой сплав, в котором содержание урана составило 76,5 мас. %, молибдена 12,08 мас. %, йода 0,16 мас. %, цезия 0,46 мас. %, остальное РЗЭ. При этом на расстоянии 2–3 мкм от границы участков 1 и 2 (в сторону U–Mo) содержание молибдена составляет ~12,0 мас. %, что соответствует содержанию Mo в массиве сплава U–Mo. Зона 2 практически целиком состоит из молибдена (содержание 93,11 мас. %). Атомов урана на участке 2 не обнаружено, однако отмечается наличие цезия в количестве 0,27 мас. %. Участок 3 содержит ~93,4 мас. % Mo и ~0,18 мас. % Cs. В защитном молибденовом слое атомы урана и алюминия не обнаружены. Таким образом, на основании анализа участков 1, 2 и 3 отмечено отсутствие взаимодействия между сплавом U–Mo и молибденовым слоем, что позволяет дать предварительное заключение о возможности использования молибдена в качестве перспективного материала барьерного покрытия.

Участок 4 имеет ширину ~50–60 мкм, и по данным элементного анализа в основном состоит из алюминия, содержание которого составляет

93,68 мас. %. В указанной зоне не обнаружено имитаторов химически-активных ПД цезия и йода. Однако на расстоянии $\sim 3\text{--}5$ мкм от молибденового слоя (в сторону алюминия) обнаружена диффузия атомов молибдена в алюминий, содержание Мо составляет 0,76 мас. %. На расстоянии более 7–10 мкм от границы раздела атомы молибдена не обнаружены.

Далее представлены экспериментальные результаты совместимости молибденового барьерного покрытия с алюминиевой матрицей при различных температурах. Моделировали поведение барьерного покрытия из технического Мо «МЧВП» (99,97 %) и хлоридного Мо (99,99 %) при аварийном повышении температуры до 700 °С и расплавлении локальных участков алюминиевой матрицы. Молибден различной чистоты использовался из соображений оптимизации технологии нанесения барьерного покрытия. Расплавление алюминия осуществляли в вакууме и под слоем рафинирующего флюса. Элементный состав слоев взаимодействия определяли с помощью микрорентгеноспектрального анализа. Фотографии микроструктуры диффузионных пар Мо–Al представлены на рис. 10.

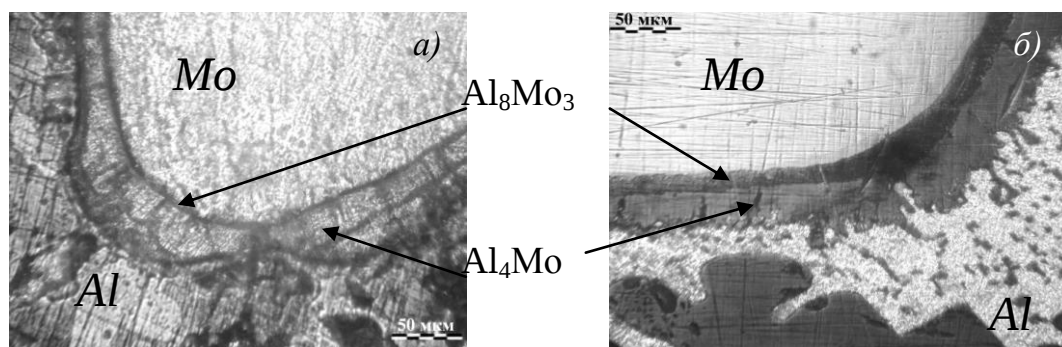


Рис. 10. Граница Мо–Al с использованием молибдена МЧВП, плавка в вакууме (а) и под флюсом (б)

На поверхности молибденового образца образуется интерметаллическое соединение Al_8Mo_3 толщиной слоя 8–10 мкм, затем идет слой Al_4Mo толщиной 20–50 мкм. Общая зона взаимодействия Al с Мо при 700 °С достигает 50–60 мкм. Установлено, что скорость взаимодействия от чистоты исходного молибдена не зависит. Микротвердость образцов Мо–Al, полученных при различных условиях, представлена в табл. 2.

Приведенные значения микротвердости позволяют заключить, что при вакуумной плавке микротвердость хлоридного Мо остается в 2,2 раза ниже H_{μ} молибдена марки МЧВП.

Таблица 2

Значения твердости для различных образцов молибдена
в алюминиевой матрице

Образец	Фаза	H_{μ} , ГПа	Образец	Фаза	H_{μ} , ГПа
Мо–Al, 700 °С, 1 ч, вакуум	99,99 % Мо	1,5±0,1	Мо–Al, 700 °С, 1 ч, флюс	99,99 % М о	2,7±0,3
	99,97 % Мо	3,2±0,2		99,97 % М о	3,2±0,3
	Al ₈ Mo ₃	–		Al ₈ Mo ₃	6,3±0,6
	Al ₄ Mo	5,9±0,4		Al ₄ Mo	5,9±0,6
	Al	0,2±0,01		Al	0,2±0,02

При плавке Al под защитным флюсом H_{μ} хлоридного молибдена увеличивается в 2 раза и достигает значений H_{μ} молибдена чистотой 99,97 %. Этот эффект можно объяснить поглощением хлоридным молибденом кислорода, азота и углерода в процессе плавки под флюсом. Значения H_{μ} в пределах границы взаимодействия Al–Мо составили 6 ГПа, что является следствием образования интерметаллидов.

Представлены результаты испытаний по выявлению влияния химически-активных продуктов деления (цезия и йода) на скорость взаимодействия в системе «молибденовое барьерное покрытие – алюминиевая матрица». Образцы хлоридного Мо (99,99 %) запрессовывали между двумя алюминиевыми таблетками и отжигали пары Мо–Al при 300 °С в течение 100 ч. Фотография микроструктуры Мо (99,99 %)–Al и распределение элементов по сечению зоны взаимодействия приведены на рис. 11.

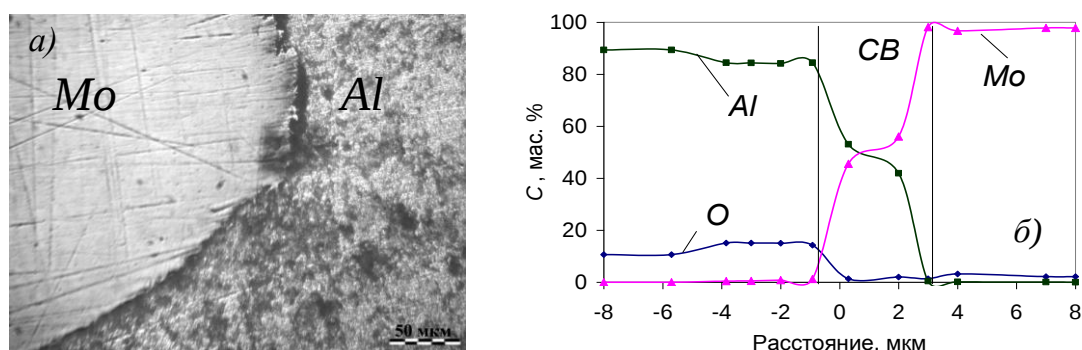


Рис. 11. Микроструктура образца Мо (99,99 %)–Al, отожженного при 300 °С в течение 100 ч (а), и распределение элементов Al, Мо, О по сечению зоны взаимодействия (б)

Из рис. 11, б видно, что при 300 °С и 100 ч слой взаимодействия составляет ~3 мкм. Отмечено наличие взаимной диффузии молибдена и алюминия – концентрация Мо на участках, находящихся на расстоянии ~2 мкм от границы Al–Мо, составляет 0,84 мас. %. Концентрация алюминия на расстоянии ~1 мкм от границы Мо–Al составила 53,1 мас. %, молибдена – 45,6 мас. %. Такой концентрации элементов отвечает формула Al_4Mo . Концентрация алюминия и молибдена на расстоянии ~3 мкм от границы (в сторону молибдена) составила 41,97 и 56,04 мас. %, соответственно. Указанному соотношению соответствует соединение Al_8Mo_3 .

Проведены термические испытания в системе Мо и Al при наличии CsI. На образец хлоридного Мо (99,99 %) наносили спиртовой раствор CsI, после чего запрессовывали между двумя алюминиевыми таблетками. Отжигали диффузионные пары Мо–CsI–Al при 300 °С в течение 100 ч. Фотография микроструктуры Мо–CsI–Al и распределение элементов в зоне взаимодействия приведены на рис. 12.

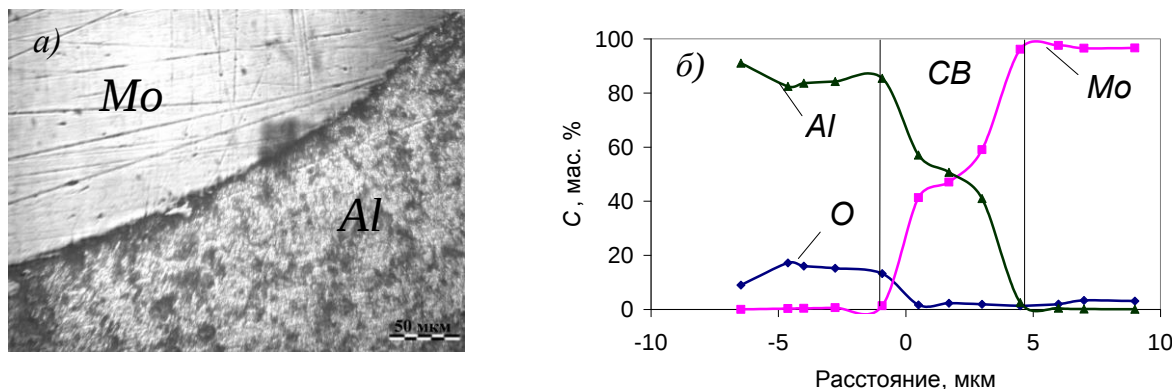


Рис. 12. Микроструктура образца Мо (99,99 %)-(CsI)-Al, отожженного при 300 °С в течение 100 ч (а), и распределение элементов О, Al, Мо по сечению зоны образца (б)

Полученные результаты показывают, что толщина зоны взаимодействия при 300 °С за 100 ч диффузионной пары Мо (99,99 %)-CsI-Al составляет ~6 мкм. Как и в случае испытания Мо (99,99 %)-Al без CsI наблюдается взаимная диффузия молибдена и алюминия, концентрация Мо на участках, находящихся на расстоянии ~2–3 мкм от границы Al–Мо составляет ~0,62 мас. %. Концентрация алюминия на расстоянии ~1 мкм от границы Мо–Al составила 50,67 мас. %, молибдена – 47,06 мас. %. Такой концентрации элементов наиболее близко отвечает формула Al_4Mo . Концентрация алюминия и молибдена на расстоянии ~3 мкм от границы (в сторону молиб-

дена) составила 40,99 и 59,01 мас. %, соответственно. Указанному соотношению соответствует соединение Al_8Mo_3 .

Основываясь на полученных результатах термических испытаний пары Mo (99,99 %)–Al при отсутствии или при наличии Cs и I можно сделать выводы, что имитаторы химически-активных продуктов деления при 300 °С ускоряют взаимодействие в системе Mo–Al. Однослойное барьерное покрытие из чистого молибдена может защитить топливную гранулу от взаимодействия с Al матрицей. Молибден обладает хорошей теплопроводностью в диапазоне рабочих температур 150–200 °С, а толщина барьерного покрытия составит 2–3 мкм, что не создаст больших градиентов температуры на границе «топливная гранула – барьерный слой – алюминиевая матрица». Что бы избежать взаимодействия барьерного покрытия и алюминиевой матрицы в случае локального повышения температуры выше 300 °С и при технологических операциях с топливными гранулами предлагается использовать двухслойное барьерное покрытие, в котором первый слой выполнен из Mo, а второй – из Al_2O_3 или AlN. Можно отметить, что технология нанесения керамических покрытий Al_2O_3 и AlN является промышленно отработанной, указанные покрытия устойчивы в контакте с молибденом вплоть до 1800 °С, и имеют теплопроводность 40 и 20 Вт/(м·К) при 300 К, соответственно, что близко к теплопроводности сплава U–Mo.

Основные выводы

По результатам проведенных расчетных и экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Впервые на основе термодинамических расчетов показано, что из различных перспективных покрытий (оксиды, нитриды, карбиды, металлы) наиболее оптимальным является молибден, а добавление 0,5 мас. % теллура в топливную композицию приводит к стабилизации структуры гранулы при выгорании до 200 ГВт·сут/т U из-за образования конденсированной фазы – раствора теллуридов.
2. Впервые рассчитан изотопный состав уран-молибденового топлива при глубине выгорания до 200 ГВт·сут/т U путем адаптации программы SCALE для расчета нейтронно-физических характеристик тепловыделяющих сборок исследовательских реакторов.
3. Разработана методика создания образцов модельного ядерного топлива на основе U–Mo и показана возможность введения в них химически-

активных продуктов деления посредством насыщения образцов цезием и йодом в процессе термической диссоциации йодида цезия. Содержание ИПД, в том числе йода и цезия соответствует расчетному содержанию указанных элементов при выгорании 120 ГВт·сут/т U.

4. Созданы образцы МЯТ, которые по своему составу близки к реальной выгоревшей высокоплотной композиции, что подтверждается данными оптической металлографии, микрорентгеноспектрального анализа, рентгеновского фазового анализа.
5. Для корректной оценки температуры последующих термических испытаний измерены теплофизические характеристики сплава U–10 мас. % Mo в диапазоне 25–1100 °C и установлено, что минимальная температура термических испытаний должна составлять 300 °C.
6. Впервые показано, что зона взаимодействия диффузионных пар алюминий – (U–Mo), содержащий Cs, I при выдержке 100 ч при 300 °C в 2 раза выше и достигает 30–40 мкм.
7. Доказано отсутствие взаимодействия молибденового барьерного слоя с модельным U–Mo топливом, что подтверждено термическими испытаниями при 300 °C в течение 100 ч, а для исключения взаимодействия Al с Mo при локальном повышении температуры выше 300 °C предлагается нанесение дополнительного слоя из Al_2O_3 или AlN.

Основные публикации по теме диссертации

1. В.Г. Баранов, В.В. Нечаев, Б.В. Продувалов, Д.П. Шорников. Особенности взаимодействия топливной композиции уран-молибден-продукты деления с алюминиевой матрицей при наличии барьерных покрытий. // Перспективные материалы, 2009, №1, с. 23–30.
2. В.Г. Баранов, В.В. Нечаев, Б.В. Продувалов, Д.П. Шорников. Моделирование взаимодействия уран-молибденового топлива с алюминиевой матрицей при глубоком выгорании. // Атомная энергия, 2010, т. 108, вып. 5, с. 288–293.
3. D.P. Shornikov. Distinctive Features of Interaction of the U-Mo Fuel Composition Fission Products and the Al Matrix with Barrier Coating. // In: Proc. of the 12th International Conference on Research Reactor Fuel Management. Hamburg, 2008, P. 26–29.

4. В.Г. Баранов, В.В. Нечаев, Б.В. Продувалов, Д.П. Шорников. Механизм взаимодействия системы (U-Mo)-Al. // Научная сессия МИФИ-2009. Сб. научных трудов. Москва, 2009, т. 2, с. 197–200.
5. В.Г. Баранов, Ю.Г. Годин, Б.В. Продувалов, А.В. Светлов, А.В. Тенишев, Г.В. Тихомиров, Д.П. Шорников. Изотопный состав и структура оксидного и уран-молибденового топлива с низким обогащением для исследовательского реактора ИРТ-1 при выгорании 42 МВт·сут/кг U. // Научная сессия МИФИ-2007, Сб. научных трудов. Москва, 2007, т. 9, с.94–95.
6. Д.П. Шорников. Анализ изотопного состава и нейтронных потоков оксидного и U-Mo-топлива с низким обогащением для исследовательского реактора ИРТ-1 при средних уровнях выгорания 42 МВт·сут/кг U. // 11-я Московская международная телекоммуникационная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь и наука», Сб. научных трудов. Москва, 2007, с. 107–108.
7. В.Г. Баранов, В.В. Нечаев, Б.В. Продувалов, А.В. Светлов, А.В. Тенишев, Д.П. Шорников. Особенности взаимодействия молибденового барьерного покрытия дисперсного уран-молибденового ядерного топлива с алюминиевой матрицей. // Научная сессия МИФИ-2008. Сб. научных трудов. Москва, 2008, т. 9, с. 116–117.
8. В.Г. Баранов, В.В. Нечаев, Б.В. Продувалов, Д.П. Шорников. Термодинамический расчет состава U-Mo топлива при высоких выгораниях. // Научная сессия МИФИ-2009. Сб. научных трудов. Москва, 2009, т. 2, с. 80.
9. В.Г. Баранов, В.В. Нечаев, Б.В. Продувалов, Д.П. Шорников. Механизм взаимодействия системы (U-Mo)-Al. // Научная сессия МИФИ-2009. Сб. аннотаций докладов. Москва, 2009, т. 2, с. 80.
10. В.Г. Баранов, В.В. Нечаев, А.В. Хлунов, Д.П. Шорников. Особенности взаимодействия топливной композиции UO_2 с алюминиевой матрицей. // Научная сессия НИЯУ МИФИ–2010. Сб. аннотаций докладов. Москва, 2010, т. 2, с. 80.
11. В.Г. Баранов, Б.В. Продувалов, Б.А. Тарасов, Д.П. Шорников. Оптимизация технологии изготовления уран-молибденового модельного ядерного топлива. // Научная сессия НИЯУ МИФИ–2010. Сб. научных трудов. Москва, 2010, т. 2, с. 138–141.