

На правах рукописи

Лунёв Артём Владимирович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГЛУБОКОГО
ВЫГОРАНИЯ В ОКСИДНОМ ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук**

Автор:



Москва 2014

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

Научный руководитель: кандидат технических наук, профессор
Баранов Виталий Георгиевич,
зав. НИЛ ОНИЛ-709 НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Лиханский Владимир Валентинович
начальник отдела ЦТФ и ВМ ФГУП ГНЦ РФ
«ТРИНИТИ», г. Троицк

кандидат физико-математических наук
Зазноба Виктор Анатольевич
зам. начальника отдела ФГУП НИИ НПО «Луч»,
г. Подольск

Ведущая организация: ОАО «НИИАР», г. Димитровград

Защита состоится « __ » _____ 2014 г. в __ часов __ минут на заседании
диссертационного 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 « __ » _____ 2014 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух экземплярах,
заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

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



Чернов И.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В соответствии с умеренным сценарием развития (прогноз World Nuclear Association) установленные атомные мощности к 2100 г должны возрасти до 2000 ГВт. Уже к 2030 г в Российской Федерации планируется введение 42 энергоблоков общей мощностью 40,6 ГВт, что составляет не менее 20 % от общей потребности в дополнительных генерируемых мощностях, причем установленная мощность (максимальный вариант с учетом экспорта) к 2030 г. должна составить 100 ГВт. Таким образом, сегмент ядерной энергетики в мире расширяется.

В Российской Федерации сделана ставка на развитие реакторов на быстрых нейтронах, однако их массовое распространение в качестве энергетических реакторов начнется не ранее 2030 г. Сейчас – и, вероятно, в перспективе до 40-х гг. – основа ядерной энергетики это реакторы на тепловых нейтронах, использующие диоксид урана в качестве ядерного топлива. В Российской Федерации и за рубежом этот тип реакторов, прежде всего, представлен корпусными энергетическими реакторами с водным замедлителем и водным теплоносителем (ВВЭР, PWR).

Одной из главных характеристик ядерного топливного цикла является глубина выгорания ядерного топлива при плановой выгрузке отработавших тепловыделяющих сборок из активной зоны. Глубина выгорания определяет величину суммарной энергии, которая может быть получена из единицы массы ядерного топлива до выгрузки. Начиная с 1990-х гг. по настоящее время прослеживается тенденция по увеличению глубины выгорания оксидного топлива ВВЭР. Так, если до 1998 г. предельная глубина выгорания топлива этих реакторов составляла 45 ГВт·сут/т U, то в настоящее время эта величина в некоторых топливных сборках возросла до 72 ГВт·сут/т U. Повышение выгорания приводит к заметному изменению структурно-фазового состояния и свойств оксидного топлива, что отражается на его работоспособности. В связи с этим особенно опасным является локальное повышение выгорания во внешнем кольцевом слое топливной таблетки, где образуется структура глубокого выгорания (СГВ), также называемая rim-структурой (rim – radiation induced microstructure, радиационно-индуцированная микроструктура).

Данная структура характеризуется наличием крупных газовых пузырьков и мелких кристаллитов. Первые упоминания о формировании такой структуры в топливе энергетических реакторов со средним выгоранием более 40 ГВт·сут/т U относятся к 50-м – 60-м годам прошлого века. За прошедшее с тех пор время получено большое количество экспериментальных данных о характеристиках rim-структуры в отработавшем топливе реакторов ВВЭР и PWR. Тем не менее, до сих пор не была построена

физически обоснованная модель формирования СГВ. Без такой модели невозможно прогнозировать изменение структурно-фазового состояния топлива при глубоком выгорании.

С другой стороны, при дальнейшем увеличении максимальной глубины выгорания оксидного топлива в реакторах на тепловых нейтронах из-за ускоренного накопления продуктов деления (в том числе газовых) и дефектов структуры в *rim*-зоне может наблюдаться значительное изменение эксплуатационных характеристик топлива. К числу возможных вредных последствий увеличения выгорания относятся: выход газовых продуктов деления под оболочку, механическое разрушение внешнего кольцевого слоя из-за повышенного распухания и увеличение температуры в центре топливной таблетки в результате снижения теплопроводности *rim*-слоя. Важность исследования механизмов формирования *rim*-структуры не ограничивается только обоснованием эксплуатационных режимов топлива реакторов на тепловых нейтронах, так как практически идентичная перестройка структуры происходит в топливе реакторов на быстрых нейтронах в местах повышенного содержания плутония.

В этой связи изучение механизмов формирования СГВ в оксидном ядерном топливе является актуальным направлением исследований.

Цель работы

Целью работы явилось определение возможных механизмов изменения микроструктуры в оксидном ядерном топливе при глубоком выгорании и построение физической модели начальной стадии формирования *rim*-зоны.

Научная новизна

1. Установлена связь между механизмами изменения микроструктуры оксидного ядерного топлива и характеристиками облучения в реакторе на тепловых нейтронах. Впервые обоснованы режимы ионного облучения для имитации среднего выгорания 40–60 ГВт·сут/т U в оксидном ядерном топливе и смоделированы эффекты глубокого выгорания путем ионного облучения образцов модельного ядерного топлива (МЯТ), содержащих имитаторы продуктов деления.

2. Впервые обнаружено, что облучение образцов МЯТ тяжелыми ионами высоких энергий приводит к формированию субзерен с размером 150–400 нм и активации диффузионных процессов. При облучении образцов в режиме максимальных каскадных повреждений (тяжелые ионы низкой энергии), либо в режиме имплантации максимального количества ионов инертных газов (легкие ионы низкой энергии) аналогичных результатов не наблюдалось, что свидетельствует о невозможности перестройки структуры лишь за счет накопления каскадных повреждений или внедренного газа.

3. Впервые получено соответствие значений размеров субзерен, плотности дислокаций и параметра решетки матрицы в облученном слое образцов МЯТ характеристикам гит-структуры оксидного топлива реакторов на тепловых нейтронах.

4. Предложена физическая модель упругого взаимодействия дислокаций в оксидном топливе глубокого выгорания. Показано, что в случае высокой скорости диффузионного переползания дислокаций при значениях плотности $\rho_D = (4-6) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ происходит упорядочение хаотического распределения дислокаций и образование периодической структуры. На основании сравнения результатов расчета и экспериментальных данных предложен основной (дислокационный) механизм формирования СГВ в оксидном топливе.

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследования позволяют определить совместное влияние повреждений материала топлива осколками деления и накопления газовых и твердых продуктов деления на структурно-фазовое состояние оксидного ядерного топлива при различном размере зерна спеченной таблетки и различной термической обработке. Полученные результаты дают возможность прогнозировать изменение структурно-фазового состояния внешнего кольцевого слоя таблетки ядерного топлива при глубоком выгорании и могут быть использованы ОАО «ТВЭЛ» для обоснования работоспособности топлива при увеличении максимальной глубины выгорания. Разработанная модель поведения дислокаций в оксидном топливе при глубоком выгорании может быть использована ФГУП ГНЦ РФ «ТРИНИТИ» и ТКЦ ИБРАЭ РАН при совершенствовании расчетных кодов для прогнозирования поведения топлива активной зоны ядерных реакторов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Отработанные режимы ионного облучения образцов модельного ядерного топлива для имитации радиационных повреждений и накопления продуктов деления на периферии таблетки оксидного топлива в процессе ее эксплуатации в реакторе на тепловых нейтронах вплоть до выгорания 80 ГВт·сут/тU.

2. Результаты исследования структурно-фазового состояния образцов, облученных ионами Xe^{24+} с энергией 1–90 МэВ в интервале флюенсов $(0,05-5) \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, Xe^{16+} с энергией 320 кэВ в интервале флюенсов $(0,5-100) \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$, He^+ с энергией 20 кэВ до флюенса $5,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$.

3. Результаты численного решения уравнений движения дислокаций в оксидном ядерном топливе с учетом их упругого взаимодействия, ускоренной облучением диффузии точечных дефектов, особенностей материала и экспериментальных данных по плотности дислокаций и размеру блоков когерентного рассеяния в образцах МЯТ.

4. Физическая модель полигонизации как начальной стадии формирования СГВ на периферии таблеток оксидного ядерного топлива в активной зоне реакторов на тепловых нейтронах.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Совпадение заданных и достигнутых значений параметров ионного облучения подтверждается использованием сертифицированной аппаратуры для контроля основных технических параметров, в том числе флюенса, ионного тока и однородности ионного пучка. Достоверность значений ряда характеристик структурно-фазового состояния в облученных и спеченных образцах подтверждается совпадением результатов нескольких методов анализа (растровая электронная (РЭМ) и атомно-силовая (АСМ) микроскопия, рентгеноструктурный анализ, микрорентгеноспектральный анализ – МРСА) при использовании сертифицированных установок и методик. Достоверность численного решения задачи динамики дислокаций подтверждается результатом проверок численной устойчивости решения и сравнением промежуточных результатов расчетов с положениями теории упругости и экспериментальными результатами.

Личный вклад автора

Все результаты анализа структурно-фазового состояния образцов модельного ядерного топлива (исследования в АСМ и РЭМ, анализ элементного состава с помощью МРСА, рентгеноструктурный анализ) получены при непосредственном участии автора. Подготовка образцов к облучению и анализу, выбор и обоснование режимов и способов облучения, а также проведение численного решения задачи динамики дислокаций проведены лично автором.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях: Nuclear Materials (NuMat) Conference 2012 (г. Осака, Япония, 2012 г.); Научно-техническая конференция (НТК–2012) ОАО «ТВЭЛ» (г. Москва, 2012 г.); Школа-конференция молодых ученых и специалистов «Материалы перспективных реакторных установок: разработка и применение» (г. Звенигород, 2012 г.); Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2012 и НИЯУ МИФИ – 2013 (г. Москва, 2012 и 2013 гг.); X Российская конференция по реакторному материаловедению (г. Димитровград, 2013 г.); 10th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support (г. Сандански, Болгария, 2013 г.); 11-я Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва, 2013 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 работ, включая 2 работы в журналах из перечня ВАК РФ, выпущено 3 научно-технических отчета (номер гос. регистрации 01201157654, учетные номера 1/233, 4–709/354, 6–709/434).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав и выводов. Диссертационная работа изложена на 114 страницах, содержит 53 рисунка, 12 таблиц, 107 библиографических названий.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы данные об особенностях СГВ в топливе реакторов на тепловых и быстрых нейтронах. Рассмотрены изменения микроструктуры таблеток в топливе на основе диоксида урана и смешанного оксида урана и плутония. Приведены характеристики зерен, газовых пузырьков, рассмотрена зависимость этих характеристик от локального выгорания. Рассмотрены и систематизированы результаты основных экспериментов по ионному облучению образцов на основе диоксида урана. Проведен анализ основных гипотез и теоретических подходов к описанию формирования СГВ в оксидном ядерном топливе. На основе проведенного анализа выделены следующие основные сценарии формирования СГВ.

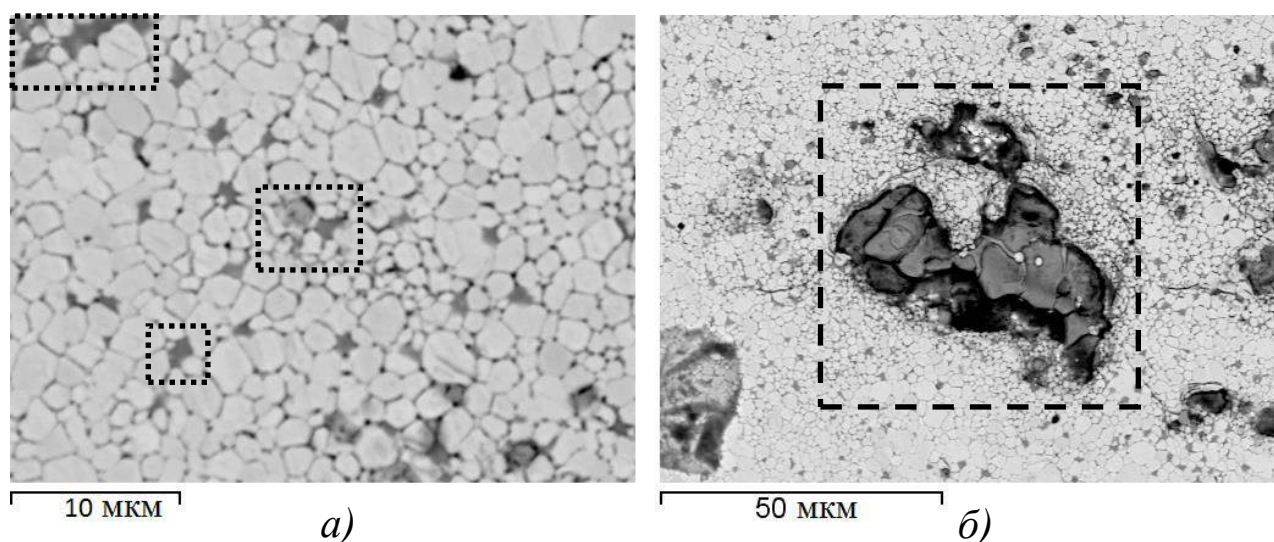
- **Дислокационный сценарий:** сюда можно отнести модели радиационной рекристаллизации и полигонизации. В первом случае формирующиеся на ранних стадиях облучения дислокационные ячейки с размером 30–70 нм служат потенциальными зародышами рекристаллизации, приводящие к формированию субмикронных зерен. Во втором случае в результате действия радиационных источников происходит медленное накопление дислокаций и точечных дефектов, приводящее к возникновению неустойчивости распределения дислокаций при глубоких выгораниях и формированию кристаллитов субмикронных размеров.

- **Пузырьковый сценарий:** накопление газовых продуктов деления в вакансионных порах увеличивает давление на их стенки выше предела текучести диоксида урана, что влечет за собой активацию источников дислокаций в зоне пластического течения. Рост плотности дислокаций и перенапряжение стенок газонаполненных пор приводит к полигонизации в зонах матрицы вблизи пузырьков. Чем больше концентрация и размер пузырьков, тем больший объем охватывает полигонизация.

- **Трековый сценарий:** в области термических пиков происходит возврат и рекристаллизация. Чем выше скорость делений, тем большее число треков перекрывается и тем больший объем охватывает рекристаллизация.

Во второй главе описана серия экспериментов по ионному облучению образцов МЯТ. Проведено обоснование режимов ионного облучения для воспроизведения некоторых характеристик структуры глубокого выгорания, а также для выявления наиболее значимых факторов изменения структуры в оксидном ядерном топливе при облучении. Приведены основные результаты исследования структурно-фазового состояния спеченных, облученных и отожженных образцов.

Для учета изменения химического состава ядерного топлива тепловых реакторов в эксперименте были использованы образцы МЯТ, в состав которых входили имитаторы продуктов деления (ИПД). При этом содержание ИПД в образцах соответствовало выгоранию 120 ГВт·сут/т U, что близко к локальному выгоранию в *rim*-зоне оксидного ядерного топлива. Изготовление образцов МЯТ проводилось в ИРМиТ ГНЦ РФ–ФЭИ. Спеченные образцы имели трехфазный состав: твердый раствор ИПД в UO_2 , перовскитная фаза типа ABO_3 и металлическая фаза. На рисунке 1 приведена типичная структура спеченных образцов МЯТ после полировки и травления.



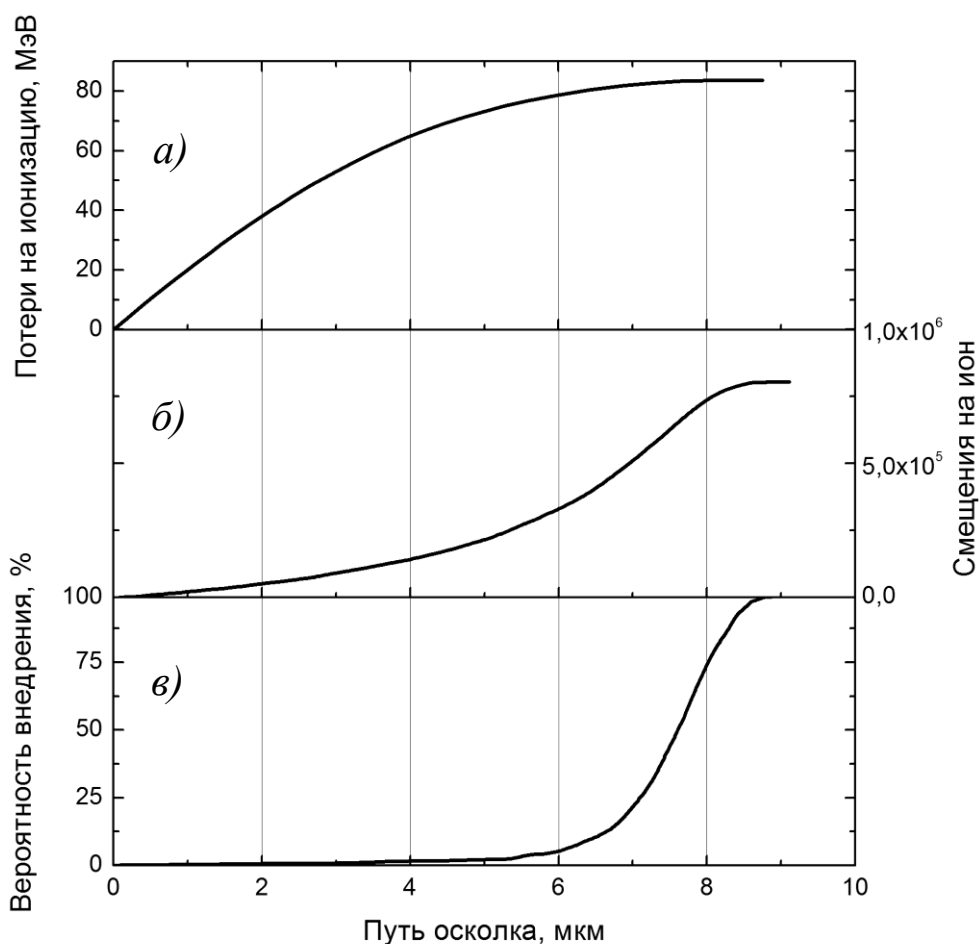
a – зерна матрицы и перовскитная фаза $(\text{Ba}_{1-z}\text{Sr}_z)(\text{Zr}_{1-n}\text{U}_n)\text{O}_3$ в виде осадка на границах зерен; *б* – металлическая фаза, состоящая из Mo, Ru и Zr

Рисунок 1 – Структура спеченных таблеток $\text{UO}_2 + 11$ мас. % ИПД. Пунктиром выделены перовскитная и металлическая фазы

Для проведения модельного эксперимента с целью проверки сценариев образования СГВ необходимо установить соответствие условий реакторного и ионного облучений.

Рассмотрены механизмы взаимодействия осколка деления с материалом. Большую часть повреждений в оксидном топливе создают многозарядные тяжелые ионы с

начальной кинетической энергией $\sim 70\text{--}100$ МэВ – осколки деления. Расчет показал, что 92 % энергии осколка деления (83 МэВ при энергии осколка 90 МэВ) расходуется на ионизацию материала (рисунок 2, *а*). Когда кинетическая энергия осколка падает до ~ 500 кэВ, ядерный механизм торможения становится преобладающим, за счет чего значительно возрастает плотность каскадов смещений. Если доля энергетических потерь на каскадные повреждения при энергии осколка 10 МэВ составляет всего 27 %, то уже при энергии осколка 1 МэВ эта доля возрастает до 58 %. До 70 % смещений в материале топлива произведены осколками деления с проективным пробегом более 6 мкм (рисунок 2, *б*). При этом остановка 50 % осколков деления происходит в среднем при достижении проективного пробега 7,5 мкм (рисунок 2, *в*).



а – неупругие потери энергии иона в материале топлива; *б* – количество смещений атомов урана материала одним осколком деления; *в* – вероятность остановки осколка деления в материале

Рисунок 2 – Характеристика взаимодействия осколка деления (Xe, энергия 90 МэВ) с материалом оксидного топлива. Использован расчет в программе SRIM–2013

Приведенные простые оценки показывают, что зоны ядерного и электронного торможений, а также зона имплантации относятся к разным частям траектории осколка, а соответствующие процессы характеризуются параметрами, зависящими от мгновенной энергии иона. Это наблюдение было использовано при выборе режимов ионного облучения.

Радиационное воздействие на оксидное топливо в активной зоне ядерного реактора характеризуется следующими факторами: генерация дефектов, локальный нагрев материала и внедрение продуктов деления. Для моделирования внедрения продуктов деления были использованы добавки ИПД на этапе изготовления образцов МЯТ, а также имплантация ионов инертных газов на этапе облучения образцов МЯТ. Таким образом, проведено моделирование как твердых, так и газообразных продуктов деления.

Выбор режима облучения сводится к выбору массы, энергии и флюенса ионов. Согласно принципу полного факторного эксперимента, выбор этих параметров должен осуществляться так, чтобы каждый фактор принимал только два значения (верхнее и нижнее). Для количества факторов $n = 3$ возможные комбинации факторов и вероятные последствия облучения приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы облучения образцов МЯТ

	Низкое значение флюенса	Высокое значение флюенса
Низкие энергии, тяжелые ионы	Каскадные повреждения	Каскадные повреждения, газовые пузырьки (Режим 2)
Высокие энергии, тяжелые ионы	Тепловые пики, в меньшей степени – каскадные по- вреждения (Режим 1)	Смешанное действие кас- кадных повреждений, теп- ловых пиков и газовых пу- зырьков
Низкие энергии, легкие ионы	Ионная имплантация	Газовые пузырьки (Режим 3)
Высокие энергии, легкие ионы	Тепловые пики	Тепловые пики, газовые пузырьки

Из приведенных в таблице 1 комбинаций лишь выбор трех из них позволяет корректно осуществить проверку сценариев образования СГВ. Естественно обозначить ионы с массой $\sim 90\text{--}130$ а.е.м (типичная масса осколка) и энергией $\sim 70\text{--}90$ МэВ (типичная энергия осколка) в качестве «тяжелых» ионов с «высокой» энергией. Тогда

«высокое» значение флюенса соответствует достижению радиационных эффектов при выгорании более 40 ГВт·сут/т (вероятная пороговая глубина среднего по таблетке выгорания при формировании rim -зоны). Для облучения выбраны ксенон (как наиболее вероятный газовый продукт деления) и гелий (как наиболее легкий инертный газ).

Для облучения образцов ионами низких энергий использовался источник электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР). Действие ЭЦР-источника основано на получении плазмы из газовых ионов, ионизированных до различного заряда. Инжектируя данную плазму через масс-сепаратор выделяют ионы с заданной величиной m/Z (m – масса иона, Z – его заряд) и ускоряют их до энергии $U \cdot Z$ кэВ (U – ускоряющий потенциал, Z – заряд). Согласно отработанным режимам формирования плазмы многозарядных ионов определена относительная эффективность получения ионов того или иного заряда. Для ионов Хе максимальное количество в плазме приходится на зарядовые состояния $+16e$ и $+24e$. При сравнительно небольшом ускоряющем потенциале 20 кВ достигается энергия пучков He^{16+} (He^{24+}) 320 кэВ (480 кэВ).

Для облучения образцов ионами высоких энергий использовались изохронные циклотроны ИЦ–100 и У–400 в ЛЯР им. Г.Н. Флёрва (ОИЯИ, г. Дубна). Получаемый на выходе из ЭЦР-источника интенсивный пучок многозарядных ионов He^{24+} с энергией 480 кэВ инжектировался в вакуумную камеру циклотрона. Проходя между полюсами сверхпроводящих магнитов пучок ионов искривлялся под действием периодического магнитного поля, а в момент прохождения между дуантами ускорялся электрическим полем. Энергия ускоренного пучка ионов составляла 160 МэВ. После прохождения дополнительных фильтров энергия снижалась до 90 МэВ.

На рисунке 3 приведены основные характеристики взаимодействия потока ионов с материалом оксидного топлива (ионы He^{16+} с энергией 320 кэВ ($20 \text{ кВ} \cdot 16e = 320 \text{ кэВ}$), ионы He^{24+} с энергией 90 МэВ и ионы He^+ с энергией 20 кэВ).

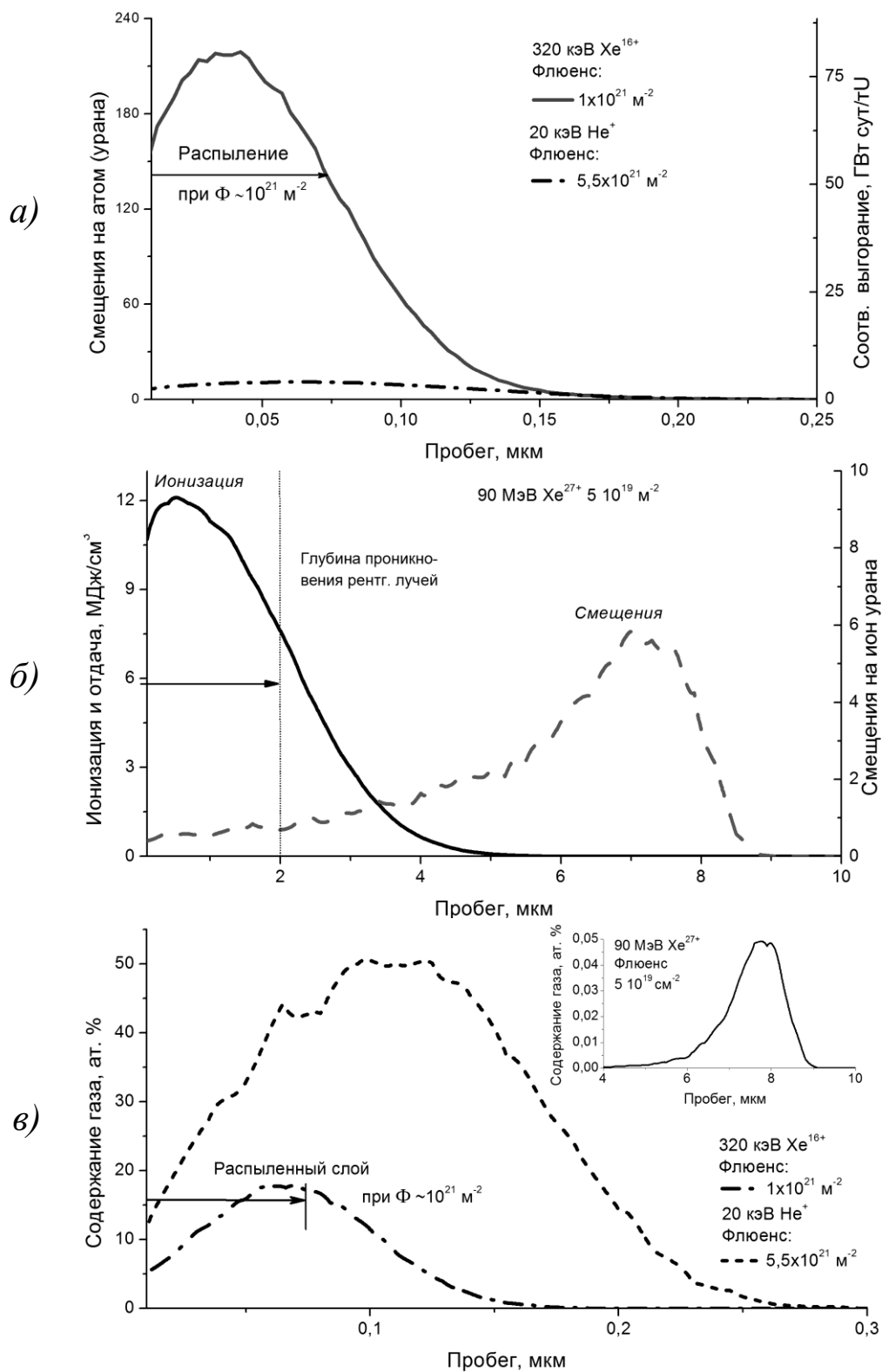
В соответствии с расчетом выбраны режимы облучения:

Режим 1: He^{24+} (131 а.е.м), энергия ~ 90 МэВ, предельный флюенс $5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$.

Режим 2: He^{16+} (131 а.е.м), энергия ~ 320 кэВ, предельный флюенс $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$.

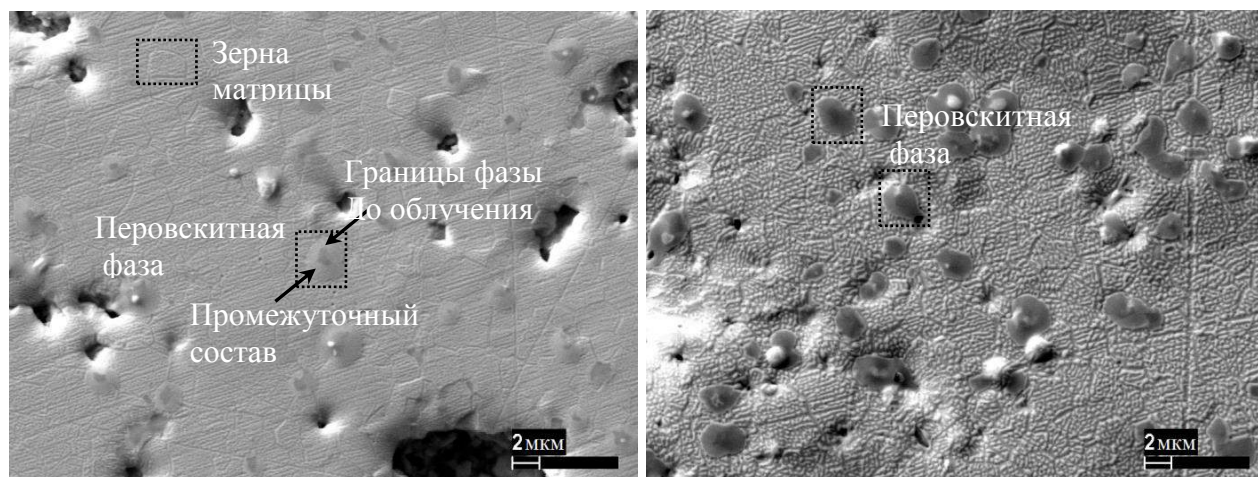
Режим 3: He^+ (4 а.е.м), энергия ~ 20 кэВ, предельный флюенс $5,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$.

Первичный структурный анализ показал наличие качественных изменений в зеренной структуре образцов, облученных ионами высоких энергий (Режим 1), а именно – обнаружено появление мелких кристаллитов при достижении флюенса ионов He^{24+} $\Phi = 5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ (рисунок 4). При исследовании структуры облученной поверхности образца с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) обнаружены крупные темные включения и размытые темные пятна со светлой окантовкой (рисунок 4, а).



а – доза повреждений (ионы Xe^{16+} и He^+ с энергией 320 кэВ и 20 кэВ); *б* – доля ионизационных потерь и доза повреждений (ионы Xe^{24+} с энергией 90 МэВ); *в* – содержание внедренного газа (ионы Xe^{16+} , Xe^{24+} и He^+ с энергией 320 кэВ, 90 МэВ и 20 кэВ)

Рисунок 3 – Прогноз взаимодействия ионов с матрицей на основе диоксида урана в оксидном топливе. Расчет в программе SRIM-2013



а)

б)

а – на границе зоны облучения (минимальная энергия ионов); *б* – в центре зоны облучения (максимальная энергия ионов)

Рисунок 4 – РЭМ снимки образцов МЯТ, облученных ионами ксенона высоких энергий. Флюенс ионов $\Phi = 5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$

С помощью МРСА определен состав этих частиц (таблица 2). При сравнении составов частиц с составом перовскитной фазы оказалось, что частицы содержат те же химические элементы примерно в том же соотношении, что и в необлученных образцах, хотя количественное содержание элементов менялось при увеличении энергии ионов, облучающих данный участок образца. По результатам МРСА можно за-

Таблица 2 – Результаты элементного анализа частиц перовскитной фазы в образцах МЯТ до и после облучения (указаны стандартные отклонения величины состава от среднего значения)

Состояние таблеток	Состав, мас. %					
	U	Ba	Zr	O	Sr	Ce
Необлученные	26±7	33±3	21±4	16,3±0,8	2,1±0,8	0,25±0,25
Облученные, энергия ионов ~ 90 МэВ	45±5	22±3	13,0±1,2	16,3±0,3	1,34±0,08	1,05±0,05
Облученные, энергия ионов ~1–10 МэВ	53±7	15±5	11±3	16,3±0,8	1,1±0,4	1,35±0,15

ключить, что во время облучения активно происходила диффузия отдельных компонентов матрицы и перовскитной фазы. Структурный анализ поверхности образцов, облученных ионами Xe^{16+} до флюенса $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$, не выявил ни следов измельчения зерен, ни каких-либо изменений состава перовскитной фазы. Отдельные зерна выступают над другими, а тело таких зерен покрыто незначительной рябью. При облучении образцов до высоких флюенсов ионов ксенона содержание внедренного газа было достаточным, чтобы зафиксировать его с помощью МРСА и составляло 2–3 мас. %.

Расчеты показали (см. рисунок 2), что для тяжелых ионов высоких энергий электронный канал передачи энергии работает на порядок эффективнее канала передачи энергии решетке. Таким образом, ионное перемешивание в тепловых пиках, вероятно, ускоряет диффузию и может явиться причиной зависимости изменения состава от энергии падающих ионов.

Анализ микроструктуры образцов, облученных ионами He^+ с энергией 20 кэВ до флюенса $\Phi = 5,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$, показал наличие крупных гелиевых блистеров со средним диаметром $\sim 0,8\text{--}1,0 \text{ мкм}$.

Детальный анализ микроструктуры зерен образцов, облученных ионами ксенона высоких энергий, показал ряд особенностей (рисунок 5). Границы зерен в частицах перовскитной фазы не обнаружены. На изображениях, полученных с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ), эти частицы похожи на области затвердевшего расплава, окруженного матричной фазой. В то же время отчетливо видны границы зерен матрицы. При сохранении исходных границ зерен в теле зерна наблюдается форми

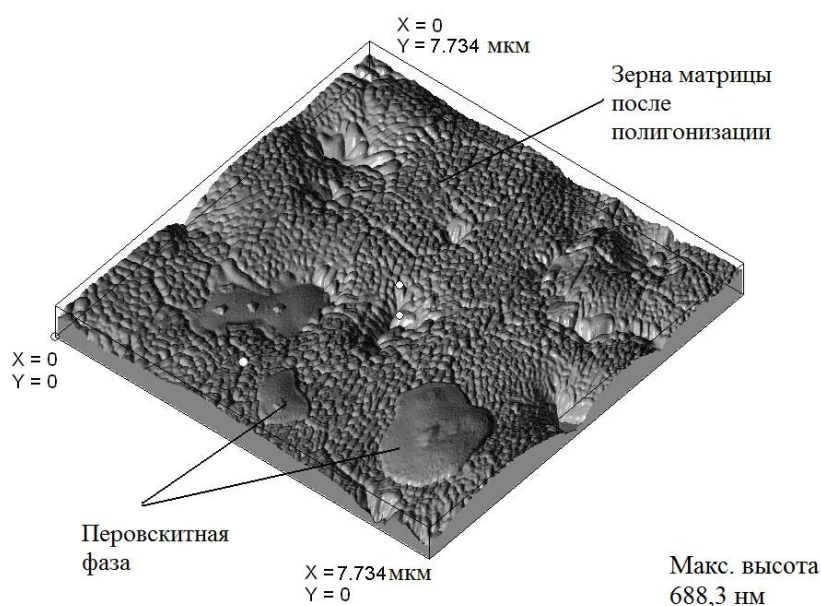


Рисунок 5 – АСМ снимки образцов МЯТ. Облучение ионами Xe^{27+} с энергией 90 МэВ до флюенса $\Phi = 5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$. Центр зоны облучения (энергия ионов $\sim 90 \text{ МэВ}$)

сти от энергии падающих ионов в интервале 1–90 МэВ изменялся от ~350–400 нм в центральной области таблетки до ~180–200 нм на периферии облученной зоны.

Анализ спектральных линий облученных образцов МЯТ показал, что наиболее заметные изменения произошли с рентгеновским спектром образцов, облученных ионами ксенона высоких энергий. Эти изменения заключаются как в уширении, так и в угловом смещении отдельных линий. Двойные пики, характерные для отражений (200) и (400) части рентгеновского спектра, относящейся к матричной фазе (твердый раствор ИПД в UO_2) спеченных таблеток МЯТ, заметно искажаются при облучении ионами ксенона высоких энергий. Облучение ионами ксенона низких энергий не приводит к сильному изменению первоначальной формы спектральных линий. Тем не менее, при таком облучении появляются дополнительные линии при более низких углах дифракции.

Измерения параметра кристаллической решетки матричного твердого раствора проводили по четырем линиям рентгеновского спектра (531), (600), (533) и (622) с использованием метода экстраполяции данных по четырем регистрируемым отражениям (рисунок 6). Оценку размера блоков когерентного рассеяния (БКР), микроискажений и плотности дислокаций (рисунок 7) проводили с использованием гармонического анализа отражений двух порядков (111) и (222) или (200) и (400). Использование узкого пучка (диаметром $\approx 0,1$ мм) позволило проанализировать неоднородность спеченных таблеток по их сечению.

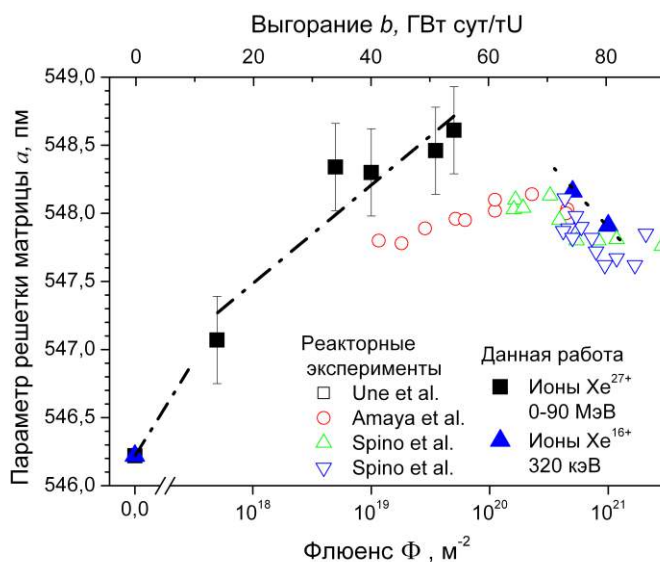
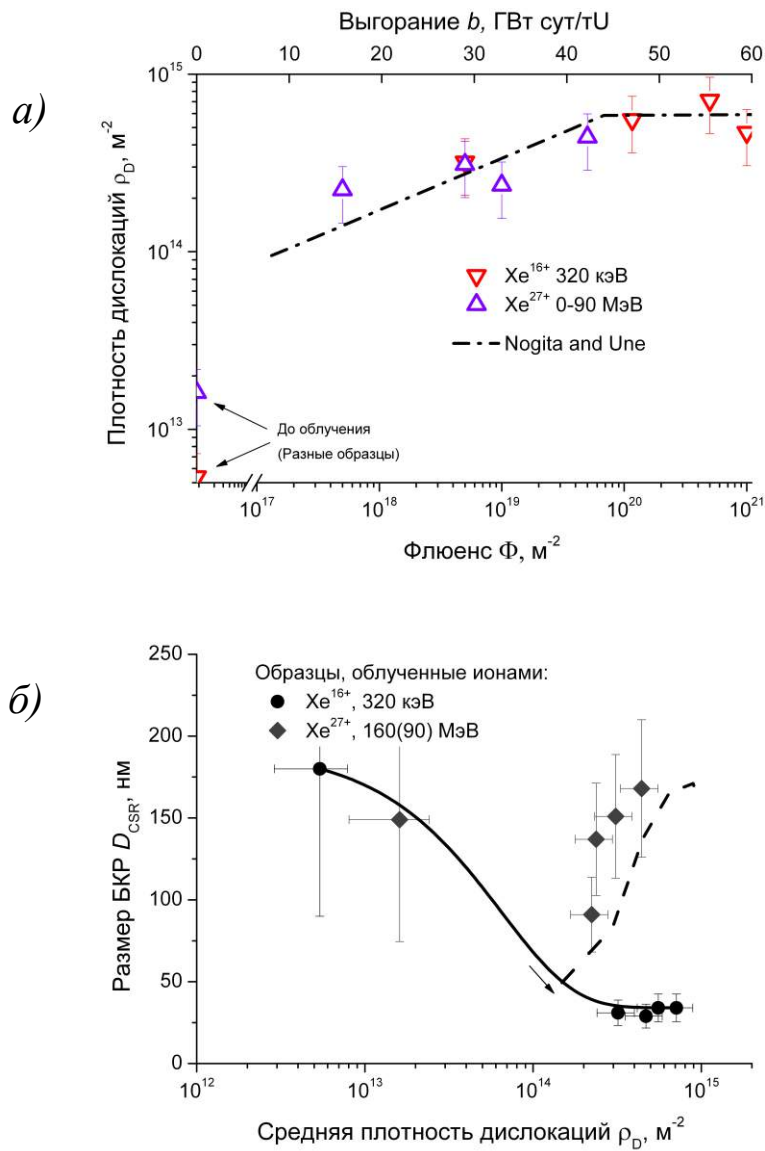


Рисунок 6 – Изменение параметра решетки a твердого раствора ИПД в UO_2 при облучении образца ионами ксенона



a – зависимость плотности дислокаций ρ_D от флюенса; b – зависимость размера БКР

D_{CSR} от плотности дислокаций

Рисунок 7 – Характеристики структурного состояния образцов, облученных ионами ксенона различных энергий

Значения параметра решетки и плотности дислокаций получены при обработке рентгеновского спектра от всей облученной зоны (широкий пучок). Локальные измерения узким пучком показывают, что для каждой таблетки, облученной профилированным потоком ионов, параметр решетки a матричного твердого раствора несколько выше в центре таблетки (максимальная энергия ионов) и ниже на периферии, а локальные значения плотности дислокаций отличаются от среднего значения.

Разброс значений параметра решетки (см. рисунок 7, a) связан с неравномерным распределением повреждений по сечению образца, вызвавшим локальные изменения a . В образцах, облученных ионами высоких (и, вероятно, низких) энергий ве-

личина a испытывает непрерывный рост при увеличении флюенса Φ до $5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$. Этот рост связан с накоплением точечных дефектов в решетке диоксида урана. При высоких флюенсах ($\Phi = 5 \cdot 10^{20} - 1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$) ионов Xe^{16+} с энергией 320 кэВ параметр решетки уменьшается, что может быть связано с достижением насыщения концентрации дефектов. Следует отметить, что это заключение основывается на малом количестве экспериментальных точек, однако такое же снижение параметра решетки при достижении критической глубины выгорания наблюдается и в топливе реакторов PWR.

Результаты измерений размеров БКР D_{CSR} (см. рисунок 7, б) могут быть использованы для оценки среднего расстояния между дислокациями. При облучении ионами низких энергий D_{CSR} достигает насыщения на отметке ~ 20 нм и не зависит от дальнейшего увеличения плотности дислокаций ρ_D . Это означает, что движение дислокаций затруднено в образцах, облученных ионами низких энергий. С другой стороны, в случае облучения ионами высоких энергий происходит одновременное увеличение D_{CSR} и ρ_D (см. рисунок 7, б). Это означает, что пространственная конфигурация дислокаций зависит от режима облучения. Значение D_{CSR} при флюенсе ионов Xe^{24+} $\Phi = 5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$ близко к размеру кристаллитов d , определенному с помощью АСМ. Это свидетельствует о полигонизации в таблетках МЯТ, облученных ионами ксенона высоких энергий.

Поскольку наиболее важные результаты, отражающие характер процесса перестройки структуры в таблетках МЯТ, получены всего лишь на одном образце, необходимо было проверить воспроизводимость результатов. Также необходимо было проверить зависимость структурных изменений от размера зерна. Так как типичный размер зерна в спеченных таблетках оксидного топлива составляет 20–40 мкм, несколько образцов МЯТ были отожжены для увеличения исходного размера зерна (~ 2 мкм). При этом отжигались уже облученные образцы, что позволило дополнительно исследовать возврат свойств в исходное состояние. После отжига образцы были облучены согласно режиму 1.

Для предотвращения окисления при нагреве до высоких температур отжиг был проведен в защитной атмосфере гелия. Температура отжига составила 2000 °С, а время выдержки – несколько минут. По сравнению со свежеспеченными таблетками отожженные образцы МЯТ имели больший размер зерна (~ 7 мкм). После второго отжига при тех же условиях размер зерна увеличился до ~ 10 –20 мкм.

Проведен рентгеноструктурный анализ облученных (ионы Xe^{16+} , энергия 320 кэВ, флюенс $\Phi = 5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$) образцов после отжига. Плотность дислокаций ρ_D уменьшилась на порядок и составила $(1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$, что в пределах эксперимен-

тальной ошибки совпадает с плотностью дислокаций спеченных образцов $(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$. Параметр решетки a твердого раствора на основе UO_2 снизился до 546,43 пм. Различия между параметром решетки отожженных и спеченных образцов может быть связано с диффузионными процессами изменения состава твердого раствора, наблюдаемыми как при облучении, так и при отжиге.

Результаты анализа структурно-фазового состояния облученных образцов показали, что одинаковые структурные изменения после облучения ионами ксенона высоких энергий наблюдаются как в отожженных (крупнозернистых) образцах, так и в спеченных (мелкозернистых) образцах без дополнительной термообработки. Зерна матричной фазы равномерно разделены на большое количество субзерен, при этом исходные границы сохраняются.

В третьей главе описан один из способов определения состояния дислокационной системы в оксидном топливе. Приведено решение уравнений дислокационной динамики. На основе полученного решения сделано заключение об условии образования субзерен и рассчитаны их характеристики.

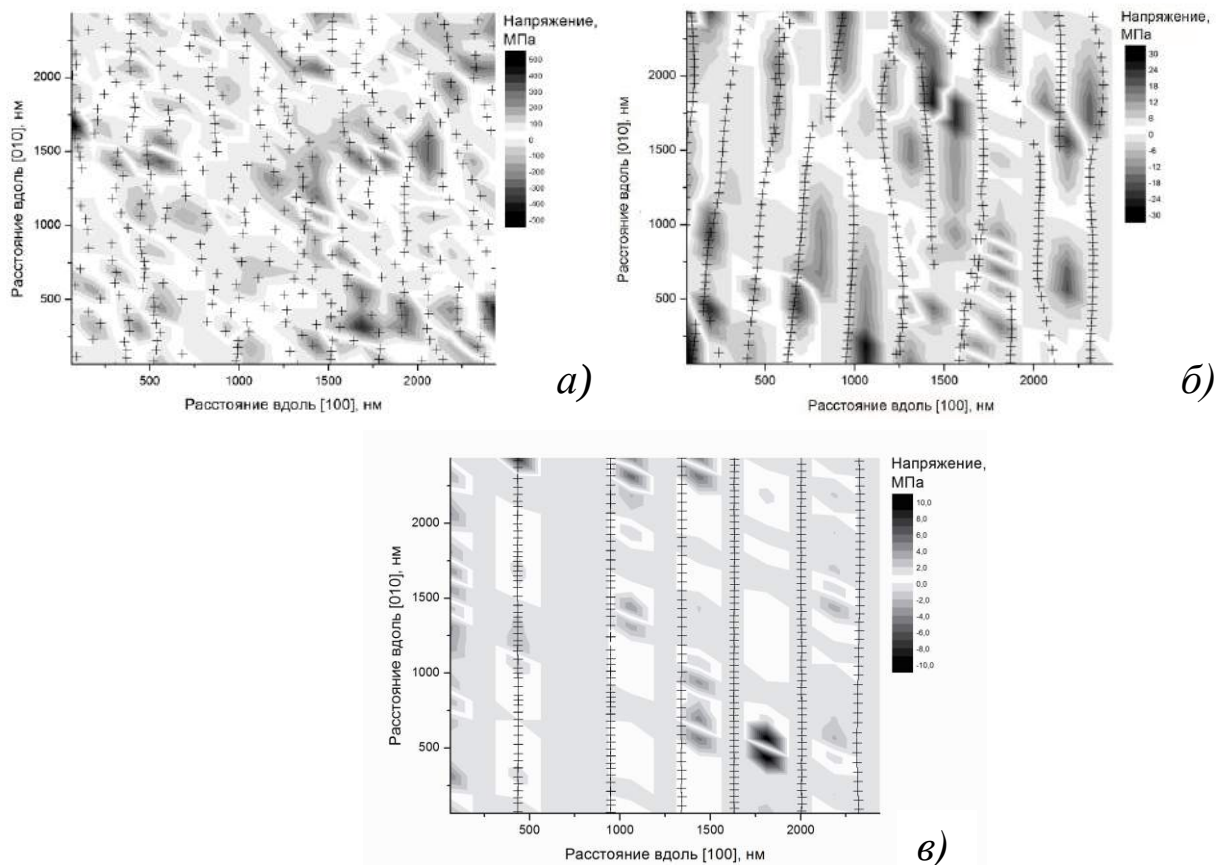
В нулевом приближении рассмотрен упрощенный случай, когда все дислокации становятся подвижными в некоторый начальный момент времени $t = 0$. Критическое напряжение сдвига в таком случае можно задать следующими образом:

$$\sigma_p(t) = \begin{cases} \sigma_y / 2, & t < 0 \\ 0, & t \geq 0. \end{cases}$$

Пусть вектор Бюргерса $\mathbf{b}$ всех дислокаций одинаков. С течением времени в системе взаимодействующих дислокаций, не подверженных внешнему воздействию, установится равновесие. Равновесное распределение дислокаций будет также основным состоянием любой системы дислокаций, взаимодействующих с внешним полем.

Здесь и далее в качестве единицы времени используется величина $t_d = (1 - \nu) / \rho_D b^2 \mu M$. Численное решение уравнений динамики при указанных условиях показывает, что начальное хаотическое распределение дислокаций (рисунок 8, *a*) неустойчиво, так как поля напряжений дислокаций не компенсируют друг друга. Релаксация напряжений приводит к достижению стационарного состояния через промежуток времени $t/t_d = 10\text{--}100$ (рисунок 8, *б–в*).

На рисунке 9 приведена зависимость расстояния между дислокационными стенками в оксидном топливе от плотности дислокаций. Рассчитанный период d дислокационной структуры обратно пропорционален корню дислокационной плотности $d \sim \rho_D^{-1/2}$. Изменение $\mathbf{b}$ (или системы скольжения) не приводит к качественным разли-



a – флуктуации напряжения ($t/t_d = 0,01$); *б* – начало формирования стенок ($t/t_d = 4,5$);
в – минимум амплитуды флуктуаций напряжения, стенки устойчивы ($t/t_d = 15$)
 Рисунок 8 – Упорядочение хаотического распределения дислокаций ($\rho_D = 0,6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$)

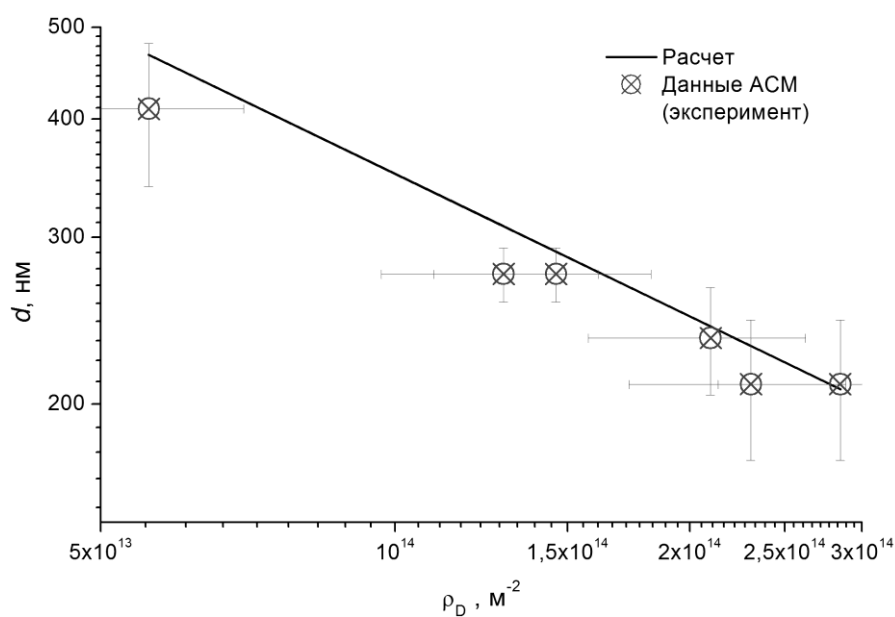


Рисунок 9 – Зависимость характерного размера d периодических дислокационных структур в диоксиде урана от плотности дислокаций ρ_D . Приведено сравнение с размером субзерен в облученных образцах МЯТ

чиям при расчете, поэтому приведенные результаты справедливы для любых систем скольжения.

В следующем приближении рассмотрен случай, когда всем дислокациям требуется преодолеть барьер $\sigma_y / 2$ для активации скольжения, так что движение дислокаций ограничено флуктуациями внутреннего напряжения. Приведено решение задачи для случая нулевого суммарного вектора Бюргерса.

Перемещение дислокаций происходит при конкуренции нескольких процессов: рекомбинации, размножения, скольжения и переползания. Решение уравнений движения показывает, что при значениях параметров, характерных для оксидного топлива глубокого выгорания, происходит рост плотности дислокаций. Увеличивается амплитуда и частота флуктуаций напряжения, а также среднее значение внутренних напряжений в ячейке. Таким образом, когда начальная плотность дислокаций достаточно высока, достигается критическое напряжение σ_p . После начальной стадии рекомбинации среднее напряжение становится ниже σ_p , но локальные флуктуации по-прежнему очень существенны. Таким образом, дислокации, расположенные в области низкого напряжения, становятся неподвижными, в то время как остальные образуют скопления, так что в отдельных местах напряжения становятся выше напряжения активации источников Франка-Рида σ_{FR} .

Серия расчетов проводилась при различной начальной плотности дислокаций в интервале 10^{13} – 10^{15} м⁻². При увеличении начальной плотности дислокаций выше $4 \cdot 10^{14}$ м⁻² обнаружен рост мгновенной плотности дислокаций, сопровождающийся формированием дислокационных ячеек (рисунок 10).

При передвижении дислокаций изменяется поле напряжений. Так как дислокации стремятся компенсировать собственные упругие поля, они выстраиваются перпендикулярно вектору $\mathbf{b}$ и становятся неподвижными (напряжение падает ниже σ_p). Однако из-за того, что источники Франка-Рида были активными, когда случилась эта перестройка структуры, происходит рождение еще большего числа дислокаций. Когда напряжения снова превышают σ_{FR} , большее количество дислокаций перемещается к стенке.

Таким образом, происходит процесс динамической полигонизации, так как положения дислокационных стенок и период дислокационных структур не изменяется. Процесс полигонизации происходит спонтанно и продолжается до тех пор, пока весь объем расчетной ячейки не будет разделен на дислокационные ячейки. Рекомбинация определяет верхний предел изменения плотности дислокаций при активных источниках (рисунок 11). После начального этапа рекомбинации наступает насыщение ρ_D как

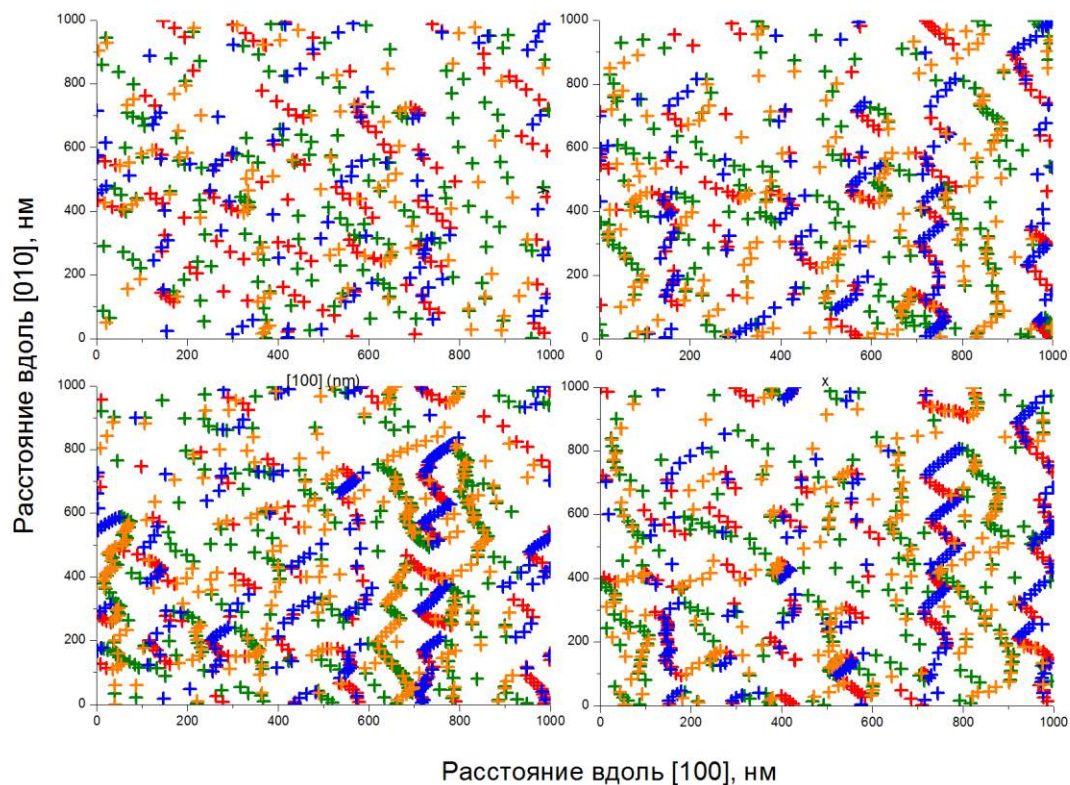


Рисунок 10 – Начало образования дислокационных ячеек (разным цветом обозначены различные направления вектора Бюргерса $\mathbf{b} = a/2\langle 110 \rangle$)

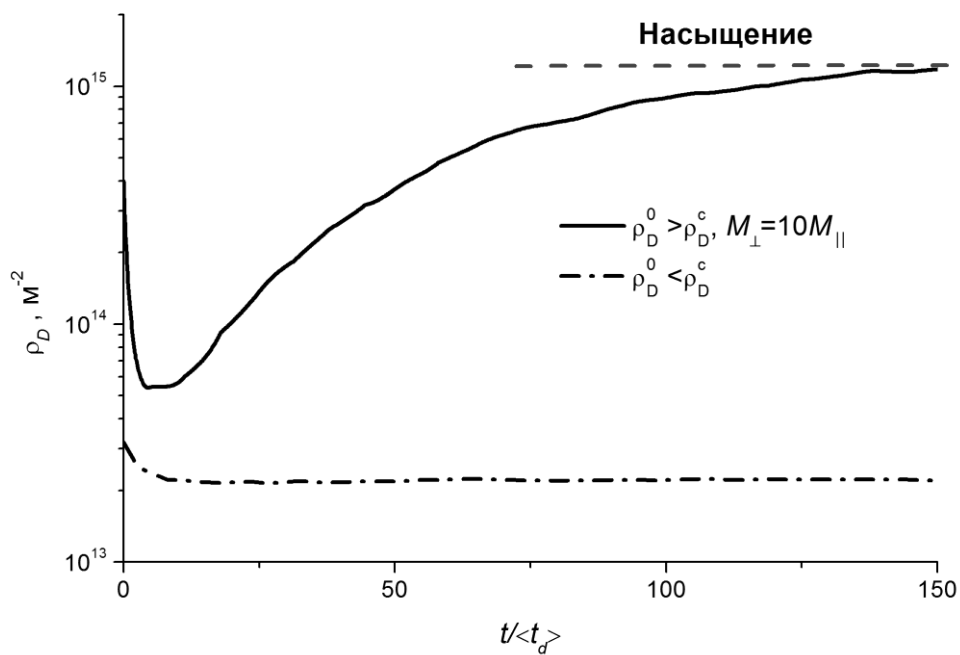


Рисунок 11 – Изменение плотности дислокаций ρ_D в зависимости от времени при различных значениях начальной плотности дислокаций ρ_D^0

следствие уменьшения флуктуаций напряжения либо после роста мгновенной плотности дислокаций (высокая начальная плотность дислокаций ρ_D^0), либо сразу же после уничтожения избыточной плотности дислокаций (низкая начальная плотность дислокаций ρ_D^0).

При низкой плотности дислокаций градиенты напряжений недостаточны, чтобы обеспечить скорость размножения, которая могла бы конкурировать с рекомбинацией. После достижения критической плотности дислокаций ($\rho_D^c \approx 4 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$) процессы размножения и рекомбинация компенсируют друг друга, при этом флуктуации напряжений и плотности сохраняются (квазистационарное состояние).

Стоит отметить, что образование дислокационных ячеек происходит только при определенном соотношении $M_{\parallel}/M_{\perp}$. В случае, если $M_{\parallel}/M_{\perp} \gg 1$, формирование упорядоченных структур невозможно даже при $\rho_D^0 > \rho_D^c$, так как упорядочению мешает размножение и рекомбинация дислокаций. Такая ситуация, по-видимому, реализуется при высоких температурах. Оптимальным для формирования структуры из дислокационных ячеек является соотношение $10^{-2} < M_{\parallel}/M_{\perp} < 10^2$.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что облучение образцов модельного ядерного топлива с имитаторами продуктов деления в зависимости от выбора режима облучения приводит к следующим последствиям.

Режим 1 (ионы Xe^{24+} с энергией 0–90 МэВ, флюенс до $5 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$) – появление кристаллитов с размерами 150–400 нм внутри исходных зерен при флюенсе $(3,5–5) \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$; увеличение плотности дислокаций в среднем до $\sim 4 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ при флюенсе $5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$; увеличение параметра решетки твердого раствора ИПД в UO_2 в среднем до 548,5 пм; взаимная атермическая диффузия компонентов матричной и перовскитной фазы.

Режим 2 (ионы Xe^{16+} с энергией 320 кэВ и флюенсом до $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$) – увеличение плотности дислокаций до $\sim 7 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ и параметра решетки твердого раствора ИПД в UO_2 до 547,8 пм при флюенсе $1 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$. травление исходных границ зерен при флюенсе выше $5 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-2}$.

Режим 3 (ионы He^+ , энергия 20 кэВ, предельный флюенс $5,5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-2}$) – образование гелиевых блистеров и ионная имплантация.

При этом формирование субмикронных кристаллитов и ускорение диффузионных процессов, а также немонотонный характер изменения размера БКР в зависимости от флюенса при ионном облучении обнаружены впервые.

2. Впервые установлено, что взаимодействие и передвижение дислокаций в образцах МЯТ отличается в зависимости от режима облучения. Показано, что размер блоков когерентного рассеяния (среднее расстояние между дислокациями) при облучении в режиме 1 изменяется немонотонно с ростом флюенса, в то время как в режиме 2 непрерывно уменьшается, а плотность дислокаций при этом непрерывно растет как при облучении в режиме 1, так и в режиме 2.

3. Разработана феноменологическая модель взаимодействия дислокаций в облученном диоксиде уране. Показано, что, что рост плотности хаотически расположенных дислокаций выше $(4-6) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ при отличии скорости скольжения и переползания дислокаций не более, чем на два порядка, приводит к появлению значительной неоднородности внутренних напряжений системы, созданных взаимодействием упругих полей дислокаций. Обнаружено, что взаимодействующие дислокации, передвигаясь путем скольжения и диффузионного переползания, значительно ускоренного благодаря атермической диффузии, стремятся образовать систему из дислокационных стенок (границ субзерен). Впервые показано, что результаты расчета расстояния между стенками дислокаций при плотностях дислокаций в интервале $10^{14}-10^{15} \text{ м}^{-2}$ совпадают со значениями размером субзерен в облученных образцах МЯТ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Baranov V.G., Lunev A.V., Tenishev A.V., Khlunov A.V. Interaction of dislocations in UO_2 during high burn-up structure formation // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 444. – P. 129–137.

2. Baranov V.G., Lunev A.V., Tenishev A.V. et al. An attempt to reproduce high burn-up structure by ion irradiation of SIMFUEL // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 452. – P. 147–157.

3. Baranov V.G., Isaenkova M.G., Lunev A.V. et al. Experimental modeling of high burn-up structure in SIMFUEL with ion irradiation // In: Proceedings of 10th International conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support. Sandanski (Bulgaria). 7-14 Sep 2013. – INIS-BG–1611. – 2013. – V. 44(49). – 7 p. URL: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:44122456 (Дата обращения 16.06.2014).

4. Baranov V.G., Lunev A.V., Tenishev A.V., Khlunov A.V. Theoretical investigation of high burn-up structure formation in oxide nuclear fuel // In: Proceedings of 10th In-

ternational conference on WWER fuel performance, modelling and experimental support. Sandanski (Bulgaria). 7–14 Sep 2013. – INIS-BG–1610. – 2013. V. 44(49). – 12 p. URL: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:44122455 (Дата обращения 16.06.2014).

5. Баранов В.Г., Лунёв А.В., Исаенкова М.Г. и др. Имитация структуры глубокого выгорания в модельном ядерном топливе // В сб. тез. докл. X Российской конференции по реакторному материаловедению. – Димитровград: ОАО «ГНЦ НИИАР», 2013. – С. 174 – 176.

6. Баранов В.Г., Лунёв А.В., Тенишев А.В., Хлунов А.В. Изменение структуры модельного оксидного ядерного топлива при облучении ионами ксенона с энергией до 160 МэВ // В сб. тез. докл. Научно-технической конференции ОАО «ТВЭЛ» Ядерное топливо нового поколения для АЭС. – М.: ОАО «ВНИИНМ», 2012. – С. 68.

7. Баранов В.Г., Лунёв А.В., Тенишев А.В., Хлунов А.В. Особенности распределения дислокаций в диоксиде урана при глубоких выгораниях // В сб. тез. докл. Научной сессии НИЯУ МИФИ-2013. Т.1 Инновационные ядерные технологии. Высокие технологии в медицине. – М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 8.

8. Баранов В.Г., Исаенкова М.Г., Крымская О.А. и др. Радиационные механизмы изменения структурно-фазового состояния оксидного ядерного топлива // В сб. тез. докл. Научной сессии НИЯУ МИФИ-2013. Т.1 Инновационные ядерные технологии. Высокие технологии в медицине. – М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 7 – 8.

9. Хлунов А.В., Баранов В.Г., Лунёв А.В., Тенишев А.В. Ядерное топливо будущих реакторов // В сб. трудов конф. Материалы перспективных реакторных установок: разработка и применение. Звенигород, 29 октября - 2 ноября 2012: ISBN 978-5-7262-1759-8. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – С. 86-100.

10. Баранов В.Г., Исаенкова М.Г., Крымская О.А. и др. Изменение структурного состояния диоксида урана при облучении // В сб. трудов конф. Материалы перспективных реакторных установок: разработка и применение. Звенигород, 29 октября – 2 ноября 2012: ISBN 978-5-7262-1759-8. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. С. 122.

11. Баранов В.Г., Лунёв А.В., Тенишев А.В., Хлунов А.В. Взаимодействие дислокаций в диоксиде урана при облучении // В сб. аннот. 11-й Курчатовской молодежной научной школы – М.: НИЦ «КИ», 2013. – С. 29.

12. Баранов В.Г., Лунёв А.В., Тенишев А.В., Хлунов А.В. Упорядоченные дислокационные структуры в диоксиде урана при глубоких выгораниях // В сб. аннот. Научной сессии МИФИ - 2012. Т.1. – М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – С.148.