

На правах рукописи


Тарасов Борис Александрович

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОПЛИВО/МАТРИЦА
В ДИСПЕРСНЫХ ТВЭЛАХ С ВЫСОКОПЛОТНЫМ ТОПЛИВОМ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Автор:



Москва 2015

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

Научный руководитель: кандидат технических наук
Баранов Виталий Георгиевич,
НИЯУ МИФИ, г. Москва

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
Калыгин Владимир Валентинович,
ГНЦ РФ НИИАР, г. Димитровград

кандидат технических наук,
Биржевой Георгий Александрович,
ГНЦ РФ-ФЭИ, г. Обнинск

Ведущая организация: АО «ВНИИНМ им. А.А. Бочвара», г. Москва

Защита состоится: «23» декабря 2015 г. в 16 ч 30 мин 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 « 10 » ноября 2015 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



И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Развитие современного общества невозможно без использования ядерной энергии и продукции, производимой ядерной отраслью. Сегодня ядерные реакторы применяются не только для генерации энергии, но и для производства широкого спектра изотопной продукции, а также как высокоинтенсивные источники нейтронов для медицинских и научных целей.

В связи с этим, в настоящее время активно сооружаются и реконструируются исследовательские ядерные реакторы со средней и высокой плотностью потока нейтронов. В качестве ядерного топлива таких установок традиционно используется UO_2 , UAl_x , U_3Si_2 с высоким обогащением (до 95% по ^{235}U). Однако, в соответствии с программой нераспространения ядерного оружия в коммерческих реакторах необходимо использовать ядерное топливо с обогащением не более 20% ^{235}U (т.е. низко обогащенное урановое (НОУ) топливо).

Исследовательские реакторы эксплуатируются при больших удельных мощностях энерговыделения (соответственно и высоких скоростях деления) в активной зоне и высоких выгораниях (до 120–200 ГВт·сут/т U), что связано с необходимостью повышения плотности нейтронного потока и снижения эксплуатационных расходов. Для перехода на низкообогащенное топливо в рамках существующих геометрий активных зон без существенного снижения количества делящегося нуклида и плотности потока нейтронов было предложено использовать в качестве топлива высокоплотные композиции, представляющие собой частицы топливного материала, диспергированные в инертной матрице из конструкционного материала. Примером таких композиций могут служить сплавы U_6Fe , U_6Mn , U_3SiAl , U-Mo и U-Zr-Nb, диспергированные в алюминиевой матрице. Так, например, при использовании UO_2 в дисперсном топливе UO_2/Al содержание U составляет 3,0–3,5 г/см³, а в композиции U-9Mo/Al при такой же объемной доле топливной фазы содержание урана повышено в 2 раза, что позволяет снизить обогащение при тех же параметрах твэла, что и с керамическим топливом. Дисперсное топливо с алюминиевой матрицей обладает рядом положительных свойств: большая теплопроводность, высокое содержание делящегося изотопа в единице объема топлива, хорошие радиационные свойства. Уран-молибденовые сплавы считаются наиболее перспективными в качестве НОУ-топлива, так как их распухание

при облучении минимально по сравнению с такими плотными сплавами, как U_6Fe , U_6Mn , U_3SiAl .

Основным фактором, сдерживающим использование указанной композиции, является несовместимость между U-Mo гранулами и алюминиевой матрицей при высоких уровнях выгорания. Диффузионное взаимодействие топливных гранул с матрицей приводит к образованию интерметаллидных соединений, замещающих теплопроводную матрицу, и повышению температуры в центре твэла, сопровождающемуся увеличением газовыделения из топлива, появлению сквозной пористости, дополнительному распуханию твэлов, что в конечном итоге приводит к выходу твэла из строя. Из-за взаимодействия с алюминием U-Mo топливо имеет ограничения по условиям эксплуатации в реакторе, что требует поиска новых альтернативных решений в этом направлении.

Таким образом, выявление закономерностей взаимодействия топлива/матрица в дисперсных твэлах с высокоплотным металлическим топливом и алюминиевой матрицей является актуальным направлением исследований.

Цель работы

Целью данной работы явилось определение закономерностей взаимодействия топлива/матрица в дисперсных твэлах с высокоплотным уран-молибденовым топливом и установление влияния степени взаимодействия на разрушение твэлов, а так же поиск путей повышения совместимости топлива с матрицей.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

– Выявлены закономерности взаимодействия топлива/матрица в дисперсных твэлах с высокоплотным уран-молибденовым топливом и установлена связь между степенью взаимодействия топлива с матрицей и разрушением твэлов при глубоких выгораниях.

– Создана модель оценки предельного выгорания дисперсных твэлов на основе уран-молибденового топлива, диспергированного в алюминиевой матрице.

– Обоснована перспективность применения сплавов на основе системы алюминий-бериллий в качестве матрицы дисперсных твэлов с уран-молибденовым топливом.

– Исследовано влияние бериллия на диффузионную кинетику роста слоя взаимодействия между сплавами алюминий-бериллий и уран-молибден в широком интервале температур и концентраций.

Научная новизна работы

Определены основные факторы изменения структурно-фазового состояния дисперсного ядерного топлива U-Mo/Al в процессе диффузионного взаимодействия топливо/матрица. Предложена модель, связывающая образование слоя взаимодействия и разрушения топливного элемента из-за катастрофического распухания, в соответствие с которой впервые разработан комплексный подход к снижению взаимодействия топливо/матрица и повышению максимально достижимой глубины выгорания такого топлива. Показано, что процессы, приводящие к росту слоя взаимодействия под облучением, тесно связаны с термически-активируемой реакционной диффузией в системе U-Mo/Al, что позволяет прогнозировать кинетику образования и роста слоя взаимодействия в твэле под облучением на основании вне реакторных диффузионных экспериментов.

Впервые предложен механизм, объясняющий накопление продуктов деления на границе слой продуктов взаимодействия - матрица за счет возникновения растягивающих напряжений, меняющихся по радиусу слоя взаимодействия. Создана математическая модель, впервые позволившая описать процесс разрушения твэла за счет образования и выхода газообразных продуктов деления из топливных частиц в матрицу, с помощью которой оценено влияние технологических факторов (диаметра и объемной доли топливных частиц) и температуры на максимальную глубину выгорания топлива.

Впервые экспериментально показано, что легирование алюминия бериллием в количестве от 2 до 8 мас.% приводит к значительному снижению скорости роста слоя взаимодействия с уран-молибденовыми сплавами, а при относительно низких температурах – к полному подавлению образования этого слоя.

Научная и практическая значимость работы заключаются в том, что результаты исследования позволяют следующее.

- Прогнозировать поведение дисперсных твэлов при взаимодействии уран-молибденового топлива с алюминиевой матрицей.

- Предложенные в работе сплавы системы Al-Be для матриц дисперсного топлива могут, в перспективе, повысить рабочие характеристики таких твэлов за счет повышения совместимости дисперсных частиц топлива с матрицей.
- Применение таких сплавов, обладающих большей пластичностью, по сравнению с применяемыми сплавами Al-Si, позволит упростить технологию производства твэлов, увеличить предельно допустимые рабочие выгорания, а так же надежность твэлов в целом.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Выявленные закономерности скорости роста слоя взаимодействия U-Mo топлива с легированной алюминиевой матрицей во вне реакторных диффузионных экспериментах и установленные корреляции их с результатами реакторных испытаний.
2. Результаты расчета напряженного состояния слоя взаимодействия топлива с матрицей и выявленный механизм выхода продуктов деления на поверхность слой продуктов взаимодействия – матрица.
3. Разработанная модель определения максимально возможного выгорания для дисперсных твэлов, связанная с технологическими параметрами (диаметр и объемная доля топливных частиц, максимальная температура твэла).
4. Результаты определения констант скорости взаимодействия в системах U-Mo/Al, U-Mo/Al-Be при разных содержаниях молибдена и бериллия, а также физико-химических свойств алюминий-бериллиевых сплавов.
5. Предложенный комплексный подход к повышению совместимости уран-молибденового металлического топлива с алюминиевой матрицей.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Полученные результаты подтверждаются применением общепризнанных экспериментальных методик и современного сертифицированного высокоточного аналитического оборудования. Достоверность применяемой методики проведения диффузионных испытаний подтверждена тем, что полученные значения константы скорости роста слоя взаимодействия согласуются с опубликованными экспериментальными данными для системы U-Mo/Al.

Личный вклад автора

Основной объем экспериментальных и теоретических результатов в части проведения диффузионных испытаний сплавов, выявления особенностей взаимодействия топлива и алюминий-бериллиевых сплавов, а так же расчетов, представленных в работе, получены лично автором. Соискатель принимал участие в постановке задач, в подготовке публикаций и докладов на конференциях.

Апробация работы

Основные положения работы представлены и обсуждены на следующих научных конференциях и семинарах: X Российская конференция по реакторному материаловедению (г. Дмитровград, 2013 г.); Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва, 2013 г., 2014 г.); Международная школа с элементами научной школы для молодежи (г. Тольятти, 2013 г.); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012, НИЯУ МИФИ-2013, НИЯУ МИФИ-2014, НИЯУ МИФИ-2015 (г. Москва, 2012, 2013, 2014 и 2015 гг.); Diffusion, Stress and Segregation (DSSR-2012, г. Черкассы, Украина, 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.); Международная конференция Nuclear Materials (NUMAT-2014 г., Тампа, США); Международная конференция Диффузия в материалах (DIMAT-2014, г. Мюнстер, Германия); 6-й межотраслевой семинар по дисперсным твэлам (Москва, 2014 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 работ в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций и семинаров, из них 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 118 страницах, содержит 63 рисунков, 11 таблиц, состоит из введения, трех глав и выводов, списка цитируемой литературы из 76 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований закономерностей взаимодействия топливо/матрица в дисперсных твэлах с высокоплотным металлическим топливом и алюминиевой матрицей, сформулированы цель работы и решаемые задачи, указана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен литературный обзор по задачам, решаемым в диссертации. Основное внимание уделено работам, посвященным результатам послереакторных испытаний дисперсных твэлов с уран-молибденовым топливом, а так же вопросам, связанным с повышением совместимости топлива с матрицей твэла.

Проведенный анализ показал, что с учетом новейших требований к топливу исследовательских реакторов и реакторов малой мощности недостаточно изучены закономерности взаимодействия топлива и матрицы в присутствии продуктов деления, приводящих к разрушению твэлов при высоких выгораниях.

На основе опубликованных данных показано, что основной причиной, приводящей к разрушению дисперсных твэлов с уран-молибденовым топливом и алюминиевой матрицей, является взаимодействие топливо-матрица, поэтому поиск путей подавления этого взаимодействия путем легирования матрицы представляется целесообразным с научно-технической точки зрения и привлекательно с экономических позиций.

Во второй главе изложен метод оценки предельно-возможного выгорания дисперсного твэла с уран-молибденовым топливом и алюминиевой матрицей. Данное предельное выгорание должно зависеть от кинетики образования слоя взаимодействия, а так же технологических параметров твэла (размер топливных частиц, объемная доля топлива) и условий облучения (температура, выгорание).

Накопление ГПД в топливной частице приводит только к равномерному распуханию всей системы и частично компенсируется пластической деформацией матрицы. Однако, выход газа из топливной частицы в пластичную матрицу или на поверхность раздела топливо/матрица будет вызывать образование и рост газонаполненных пузырей. Дальнейший рост пузырей приводит к их слиянию и образованию газонаполненных пустот и разрывов в алюминиевой матрице. Слиянию пузырей способствует соприкосновение слоев взаимодействия от соседних частиц. Повышение давления газа в образовавшейся

полости вызывает пластическую деформацию и образование вздутия по механизму, аналогичному образованию блистеров.

Выход газа из топливной частицы в матрицу (или в слой взаимодействия) при рабочих температурах, характерных для дисперсного топлива, возможен только по механизму отдачи, когда осколок деления вылетает из топлива и останавливается в матрице или в слое взаимодействия.

Однако, при проведении количественных оценок, учитывающих наличие слоя взаимодействия, необходимо принимать в расчет как накопление ГПД при делении урана в самом слое взаимодействия, так и эффект, связанный с перераспределением ГПД в слое взаимодействия.

Для описания кинетики роста слоя взаимодействия в дисперсных твэлах с U-Mo/Al топливом был определен коэффициент радиационно-стимулированной скорости роста слоя взаимодействия в этой системе. Для анализа использовались результаты облучений пластинчатых твэлов, проведенных в ИРМЕ, некоторые результаты, полученные в рамках программы RERTR, результаты эксперимента КОМО-4 со стержневыми твэлами, а так же испытания пластинчатых твэлов в реакторе МИР.

Использовалось предположение, что кинетика роста слоя взаимодействия лимитируется диффузией с учетом вклада радиационно-стимулированной диффузии. Тогда кинетика роста слоя взаимодействия:

$$l^2 = K_{therm} \cdot t + K_{irr} \cdot t, \quad (1)$$

где l – толщина слоя взаимодействия, K – константа скорости роста, t – время. Время облучения в данном случае определяется как $t = F/\dot{f}$, где F – плотность делений (дел/см³), \dot{f} – скорость делений (дел/см³·с).

В случае роста слоя взаимодействия необходимо учитывать радиационное ускорение всех диффузионных процессов. Поэтому поиск K_{irr} проведен в виде:

$$K_{irr} = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot \dot{f}^n, \quad (2)$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель, Q – энергия активации, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, n – показатель степени.

Основной сложностью для определения константы скорости взаимодействия является учет скорости делений. Различные физические модели дают значения показателя степени n от 0,25 до 1, что приводит к расхождению

K_0 на 20 порядков. После анализа опубликованных экспериментальных данных оказалось, что минимальная погрешность аппроксимации наблюдается при значении $n = 0,4$.

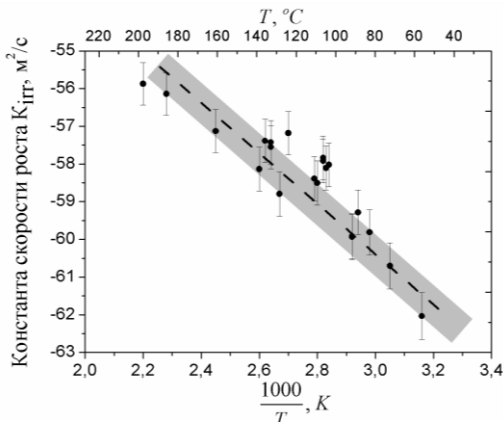


Рисунок 1 – Зависимость константы скорости роста K от обратной температуры

Используя полученное значение n было получено выражение для K_{irr} . Полученные результаты приведены на рисунке 1. В приведенных координатах экспериментальные точки ложатся на прямую с небольшим разбросом.

Кинетику роста слоя взаимодействия в топливе $U-(7\div 10 \text{ мас.}\%)Mo/Al$ в условиях низкотемпературного реакторного облучения можно аппроксимировать формулой:

$$l^2 = K_{irr} \cdot t,$$

$$K = 2,3_{\pm 0,2} \cdot 10^{-19} \cdot \exp\left(-\frac{47 \pm 5 \text{ кДж / моль}}{RT}\right) \cdot \dot{f}^{-0,4}, \text{ м}^2/\text{с}. \quad (3)$$

Объяснить зависимость константы скорости роста слоя взаимодействия от $\dot{f}^{-0,4}$ можно в предположении о преобладающей роли механизма рекомбинации дефектов.

Так же было получено значение K_{term} для γ -фазных сплавов $U-(7\div 10 \text{ мас.}\%)Mo/Al$, которая описывается усредненной зависимостью:

$$l^2 = K_{term} \cdot t, \quad K = 6_{\pm 2} \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{100 \text{ кДж / моль}}{RT}\right), \text{ м}^2/\text{с}. \quad (4)$$

На основании полученных результатов показано, что константа скорости роста СВ при температурах порядка 300 °С и выше становится сравнимой при реакторных и вне реакторных испытаниях (рисунок 2). Это хорошо коррелирует с общеизвестным фактом, что при температурах $T \geq 0,25T_{ин}$ вклад радиационно-стимулированных процессов в диффузию становится малым по сравнению с термическим. Причем увеличение скорости деления на порядок

(с $1 \cdot 10^{14}$ дел./см³·с до $10 \cdot 10^{14}$ дел./см³·с) сдвигает температуру перехода к термической диффузии на 80 °С.

Полученные результаты позволили обосновать применимость вне реакторных диффузионных экспериментов к моделированию поведения дисперсных твэлов с металлическим топливом для прогнозирования кинетики роста слоя взаимодействия.

Одним из явлений, не получивших до сих пор физического объяснения, является экспериментально обнаруживаемый факт накопления продуктов газовых и химически-активных продуктов деления (Xe, Zr, J, Te, Cs) на границе слой взаимодействия/матрица. В работе сделано предположение, что причиной, которая может приводить к подобной картине, является напряженное состояние слоя взаимодействия, что может способствовать миграции атомов продуктов деления, обладающих большим атомным радиусом в области с растягивающими напряжениями. Несбалансированные потоки, различные парциальные объемы диффундирующих атомов, а в случае реактивной диффузии также отличие молярного объема продуктов реакции от объема исходных компонентов – причины, которые могут приводить к появлению локальных напряжений при диффузии.

Для определения напряженного состояния, возникающего в диффузионной зоне вокруг топливной частицы, были составлены дифференциальные уравнения для диффузионных потоков и соответствующих изменений состава. Эти уравнения были дополнены уравнениями, описывающими напряжения, возникающие из-за несбалансированных потоков при реактивной диффузии, разности молярных объемов образующихся соединений, а также релаксации этих напряжений за счет пластического течения.

В качестве основы для расчета была использована модель Эрделя-Шмица, разработанная для описания процесса окисления сферических наночастиц.

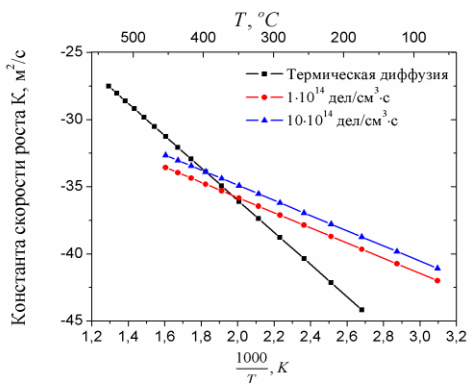


Рисунок 2 – Зависимость константы скорости роста СВ для сплавов U-(7±10 мас.%)Mo/Al при вне реакторных отжигах и при облучении

Для определения изменения во времени концентрационного профиля и напряжений была решена система дифференциальных уравнений. Численное решение проводилось методом конечных элементов. Был проведен расчет напряженного состояния в тройном сферическом слое со следующими параметрами – сфера из U-Mo радиусом 35 мкм окружена слоем интерметаллида UAl_3 толщиной 10 мкм, внешний слой состоит из алюминия и имеет толщину 40 мкм.

Первоначально было проведено изотропное увеличение объема интерметаллидной фазы на 10 %, то есть $\varepsilon^{SF} = 0,1$, после чего была проведена релаксация возникших напряжений путем вязкого течения внутри интерметаллического слоя.

После увеличения толщины слоя в нем образуются большие растягивающие напряжения, в то время как во внутренней частице и внешнем слое – сжимающие напряжения. Однако, после процесса релаксации во внутренней частице остаются сжимающие напряжения, в то время как в слое интерметаллида и внешнем алюминиевом слое появляются растягивающие напряжения, достигающие 35 МПа (~0,5 предела текучести).

В соответствии с полученными результатами предложен следующий механизм выхода ГПД на границу СВ/матрица – диффузия газовых продуктов деления в топливе происходит путем образования и перемещения комплексов, состоящих из одной или нескольких вакансий и атома инертного газа, имеющего большой радиус. При росте слоя взаимодействия в нем развиваются растягивающие напряжения, являющиеся стимулом для диффузии вакансионно-газовых комплексов в области с наибольшими растягивающими напряжениями, т.е. на границу раздела СВ/матрица.

На основе полученной кинетики роста слоя взаимодействия, а так же используя предложенный механизм выхода ГПД на границу СВ/матрица, разработана аналитическая модель, позволяющая предсказывать максимальное выгорание, при достижении которого возможно разрушение дисперсного твэла с U-Mo/Al топливом, обусловленное выходом газовых продуктов деления на границу топливо-матрица.

Разрушение топливного элемента проанализировано путем определения необходимого количества газовых продуктов деления, выделяющихся на границу топливо/матрица, необходимых для разрушения сферической оболочки из матричного материала. Для твэлов, эксплуатирующихся при низких температурах, когда миграция атомов ГПД по диффузионному механизму практически не происходит, основным механизмом, определяющим выход продук-

тов деления из частицы, будет выход по механизму отдачи. Количество газа будет зависеть от выгорания, диаметра топливных частиц, а так же объемной доли топлива.

Предполагалось, что весь газ, вышедший из топливной частицы, скапливается на границе топливо/матрица. Тогда, воспользовавшись уравнением состояния реального газа, можно определить давление, создаваемое данным количеством газа.

В таком случае задача сводится к определению критерия разрушения сферической оболочки, нагруженной внутренним давлением газа. Считается, что разрушение происходит тогда, когда оболочка испытывает пластическую деформацию. Таким образом получена система уравнений, необходимых для определения выгорания, при котором произойдет разрушение твэла:

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{2}{3} Y \ln \frac{1}{V_f}; \\ P = 14,7RT \left[\frac{n_{Xe}}{V - n_{Xe} b_{Xe}} + \frac{n_{Kr}}{V - n_{Kr} b_{Kr}} \right]; \\ V = \frac{4}{3} \pi (a^3 - a_0^3); \\ a = a_0 \left\{ 1 + \frac{Y}{E} \left[(1 - \nu) \frac{1}{V_f} - \frac{2}{3} (1 - 2\nu) \ln \frac{1}{V_f} \right] \right\}; \\ n_{Xe}^f = 0,865 \frac{\pi}{3} a_0^3 NBu \left[1 - \left(1 - \frac{\bar{R}}{a_0} \right)^3 \right]; \quad n_{Kr}^f = 0,135 \frac{\pi}{3} a_0^3 NBu \left[1 - \left(1 - \frac{\bar{R}}{a_0} \right)^3 \right], \end{array} \right. \quad (5)$$

где P - общее давление газа, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, b - постоянная Ван дер Вальса и V - внутренний объем сферической оболочки, n_{Xe} , n_{Kr} - общее количество молей газа, покидающего топливную частицу и внедряющегося в матрицу, f - доля ГПД, образующихся в частице и способных вылететь из нее, Y - критерий течения Мизеса, ν - коэффициент Пуассона, E - модуль Юнга, a - расстояние от центра топливной частицы; a_0 - радиус топливной частицы, n_{Xe}^f , n_{Kr}^f - количество Xe и Kr, образующихся в частице при заданном выгорании Bu , \bar{R} - величина

среднего пробега осколка в материале матрицы; V_f – объемная доля топлива в твэле.

Результаты расчетов по приведенной схеме для различных технологических параметров (размер топливных частиц, объемная доля топлива и температура облучения) приведены на рисунках 3 и 4.

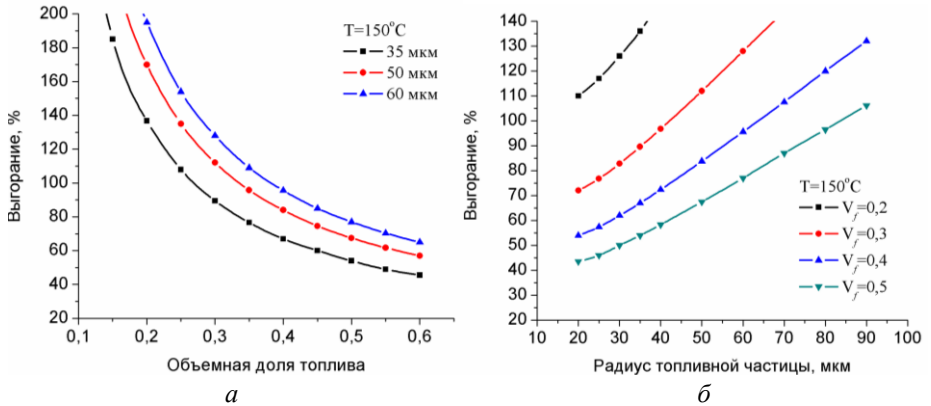


Рисунок 3 – Зависимость максимального выгорания от объемной доли топливных частиц (а) и от размера топливных частиц для различных объемных долей топлива (б)

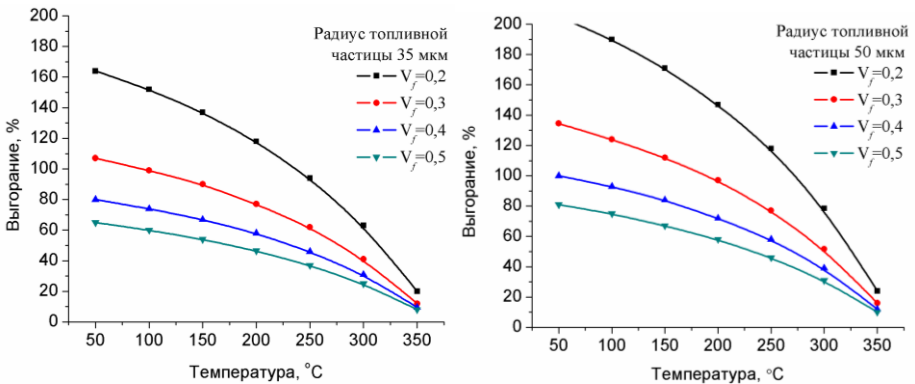


Рисунок 4 – Зависимость максимального выгорания от температуры облучения для топливных частиц радиусом 35 и 50 мкм.

Приведены зависимости для различных объемных долей топлива

Из полученных результатов видно, что наибольшее влияние на стабильность дисперсного топлива оказывает температура. Повышение температуры с 100 до 300 °С приводит к снижению предельного выгорания более чем в 2 раза. Так же большое влияние на стабильность твэла оказывает размер частиц, так как от него зависит доля ГПД, выделяющихся в матрицу. Увеличение среднего размера частиц в 2 раза позволяет повысить предельное выгорание в 1,5 раза.

В третьей главе рассмотрено влияние легирования бериллием алюминиевой матрицы на образование и рост слоя взаимодействия с U-Mo сплавами. Легирование алюминиевой матрицы элементами, обладающими высокой диффузионной подвижностью в алюминии и образующие с ураном стабильные интерметаллиды, способствует снижению скорости роста СВ за счет образования барьерного слоя из интерметаллида, являющегося диффузионным барьером для алюминия.

Рассмотрены основные эффекты, к которым приводит введение бериллия в алюминий (в количестве 2–8 мас. %) на взаимодействия его с уран-молибденовыми сплавами.

Сплавы урана с различным содержанием молибдена (6, 8, 10, 12 мас. %) выплавляли в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Шихту составляли из высокочистого обедненного металлического урана (99,98%) и электролитического молибдена.

Диффузионные отжиги проводили в трубчатой печи СУОЛ при температурах от 400 до 600 °С, длительность выдержки составляла от 94 до 285 ч.

Металлографию и определение элементного состава зон взаимодействия и распределения элементов Al, U, Mo проводили методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) в электронном микроскопе JEOL 6010L. Температуропроводность сплавов измеряли на установке Netzsch LFA по методу лазерной вспышки в интервале температур от комнатной до 500 °С. Механические свойства сплавов алюминия с бериллием определяли при кратковременных испытаниях на растяжение плоских образцов на разрывной машине Р-0,05.

Кинетика роста слоя взаимодействия описывалась параболическим законом $X^n = K \cdot t$, где X – толщина слоя взаимодействия, t – время отжига, K – константа скорости роста.

Обнаружено, что при температуре 500 °С скорость взаимодействия между сплавами U-Mo и Al-Be максимальна по сравнению со скоростью вза-

имодействия при 450 °С и 550 °С. Данная зависимость связана с кинетикой распада γ -фазы в сплавах U-Мо.

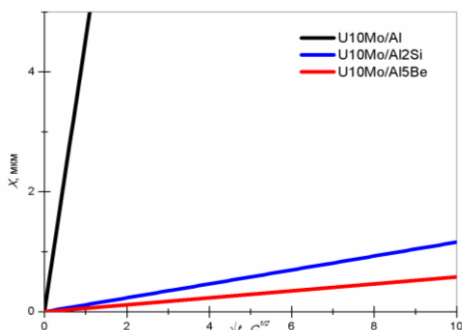


Рисунок 5 – Сравнение кинетики роста слоя взаимодействия диффузионных пар при 550 °С

с U-10Мо/Al-Be, U-12Мо/ Al-Be при различных температурах показало, что значения константы скорости роста слоя взаимодействия для композиций U-10Мо/Al-Be и U-12Мо/Al-Be на порядок ниже, что приводит к значительному снижению скорости роста слоя взаимодействия (рисунок 5).

В зоне взаимодействия U-10Мо/Al-Be можно выделить два слоя – первичный и вторичный, имеющих разную структуру и состав. Микроскопический анализ слоя взаимодействия в

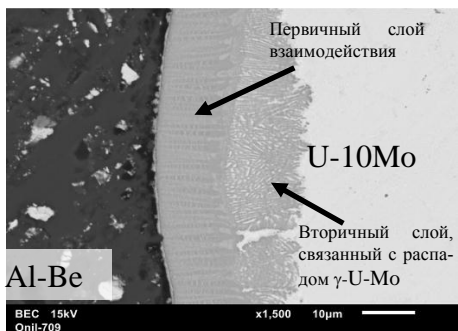


Рисунок 6 – Микроструктура СВ (отжиг в течение 192 ч. при 500 °С)

равномерный и однородный слой. В дальнейшем, после того как начинается про-

Сравнение полученных результатов с литературными данными показало, что для сплава Al-Be скорость взаимодействия ниже, чем при использовании алюминия и алюминий-кремниевых сплавов. Если для U-Мо/Al значение константы скорости роста составляет порядка 10^{-10} - 10^{-12} м²/с, то для композиции U-Мо/Al-Be – 10^{-14} - 10^{-15} м²/с во всех интервалах исследованных температур. Сравнение констант скорости роста слоя взаимодействия U-10Мо/AlSi и U-12Мо/AlSi

некоторых диффузионных парах показал, что первичный слой образуется при реакционной диффузии до начала распада γ -фазы. После распада γ -фазы образуется вторичный слой с явно прослеживаемой наследственной структурой эвтектоида (рисунок 6).

Первоначально взаимодействие идет за счет диффузии алюминия по телу зерен γ -U-Мо, в результате чего наблюдается равномерный и однородный слой. В дальнейшем, после того как начинается про-

цесс распада γ -фазы, рост слоя происходит за счет диффузии алюминия по α -фазным пластинкам эвтектоида, в результате чего наблюдается процесс ускорения взаимодействия сплавов U-Mo с алюминием. Толщина первичного слоя составляет ~ 10 мкм вне зависимости от содержания бериллия в алюминиевом сплаве и времени отжига, а толщина вторичного слоя линейно снижается с увеличением содержания бериллия в алюминиевом сплаве. Причиной этого может быть снижение диффузионной подвижности алюминия в продуктах взаимодействия при увеличении содержания бериллия.

В композициях с низким содержанием молибдена при 450 °C наблюдается неоднородная структура слоя взаимодействия за счет вклада реакционной диффузии в структуре $\alpha+\delta$. В композиции с 12% Mo слой взаимодействия однородный.

С увеличением времени отжига кроме однородного слоя появляется разветвленная структура со стороны СВ/U-Mo, что свидетельствует о начавшемся процессе распада γ -U-12Mo. Слой взаимодействия характеризуется явной неравномерностью со стороны границы СВ/Al-Be.

Характер структуры СВ в процессе отжига при 550 °C имеет вид, схожий со слоем взаимодействия, образующегося при 450 °C. Однако при 550 °C более четко выражена слоистая структура зоны взаимодействия. Первичный слой наблюдается уже при содержании молибдена 8 мас.% в сплаве, что не наблюдалось при 450 °C. Также следует отметить отсутствие или малое количество «островков» непрореагировавшего раствора. При отжиге в течение 120 ч. вторичный слой обнаружен во всех диффузионных парах.

Из полученных результатов следует, что при температуре 450 °C за время диффузионных отжигов гамма-фаза во всех сплавах полностью распалась. При 500 °C все сплавы также распались полностью, кроме сплава U-12Mo, в котором только начинается процесс распада. Увеличение температуры до 550 °C приводит к тому, что сплавы U-10Mo и U-12Mo не распадаются на всем протяжении отжига, сплав U-8Mo начинает распадаться после 120 ч. Гамма-фаза в сплаве U-6Mo полностью распадается уже при самом коротком отжиге. Типичные микроструктуры, характерные для диффузионных пар, где произошел распад γ -фазы и диффузионных пар, в которых U-Mo сплавы оставались однофазными, приведены на рисунке 7.

Для определения влияния распада на кинетику и механизм роста слоя взаимодействия были проведены отжиги с предварительно отожженным сплавом U-Mo, в котором γ -фаза распалась полностью. Сравнение микроструктур с предварительным отжигом и без него показало, что для образца

при температуре 450 °С отожженого в течение 95 ч. первичный слой не наблюдается, взаимодействие идет только с сохранением структуры эвтектоида.

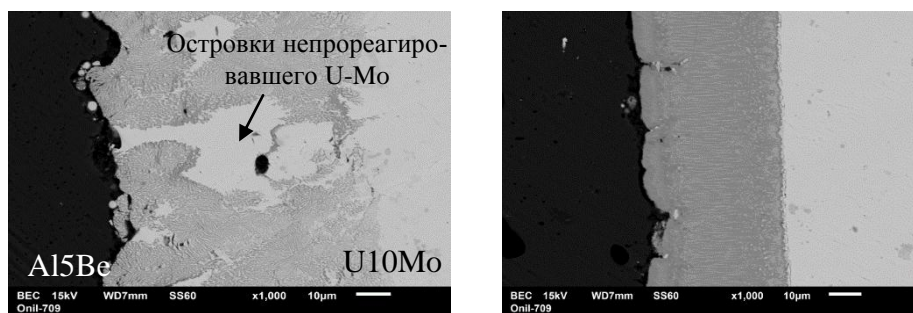


Рисунок 7 – Микроструктура слоя взаимодействия диффузионной пары $(\alpha+\delta)$ -U-10Mo/Al-5Be (сплав U-Мо предварительно отожжен при 500 °С в течение 96 ч): а) отжиг при 450 °С в течение 95 ч; б) отжиг при 550 °С в течение 96 ч

Наличие бериллия, обладающего большой диффузионной подвижностью в матрице, приводит к образованию защитного слоя из бериллида урана, замедляющего взаимодействие топлива с матрицей.

В случае взаимодействия с чистым алюминием и сплавами алюминий-кремний образуются три слоя с различными фазовыми составами. Легирование же алюминия бериллием приводит к тому, что диффузионный слой становится однородным и равномерным в образцах U-Мо/Al-Be.

В некоторых случаях наблюдалось растрескивание и отслоение по границе матрица/слой взаимодействия. При отжиге композиции U-6Mo/Al-Be в течение 285 ч при температуре 500 °С слой взаимодействия полностью растрескался. Образование трещин по слою приводит к неравномерному его росту, так как трещины блокируют диффузионные процессы. После отжига композиции U-12Mo/Al-Be при 500 °С заметных трещин в слое не обнаружено, однако границы матрица/СВ/топливо неравномерные, что наиболее характерно для композиции с содержанием 12 мас.% Мо. В свою очередь выделения чистого бериллия препятствуют диффузии алюминия в зону взаимодействия с ураном, в результате чего наблюдается неравномерность по толщине слоя взаимодействия вблизи и на границе Al-Be/U-Мо.

Металлографическое исследование образцов показало, что образование слоя взаимодействия в системе U-Мо/Al-Be сопровождается большим вкла-

дом диффузии алюминия по границам зерен. Это приводит к появлению «островков» непрореагировавшего сплава U-Mo в слое взаимодействия и образованию бериллида UBe_{13} .

В диффузионных парах с использованием Al-Be-сплавов отсутствует зона, свободная от выделений бериллия, наблюдающиеся в случае сплавов Al-Si. Данные, полученные методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией, подтверждают, что бериллий концентрируется, в основном, на внешней поверхности слоя взаимодействия.

Для определения фазового состава слоя взаимодействия был применен подход модельных сплавов – после определения состава соответствующей области диффузионной зоны с помощью МРСА, выплавлялся сплав данного состава. После выплавки сплавы гомогенизировались и отжигались при температуре диффузионных экспериментов (500 - 600 °C) в атмосфере аргона в течение 48 ч, после чего закаливались.

По результатам фазового анализа сплава UMo_8Al_{40} сделан вывод о том, что слой взаимодействия в системе U-Mo/Al состоит из следующих фаз: UAl_3 , $UMo_{2-x}Al_{20+x}$, $U_6Mo_{4+x}Al_{43-x}$. Причем фаза $U_6Mo_{4+x}Al_{43-x}$ при плавлении распадается на фазы $UMo_{2-x}Al_{20+x}$ и UAl_3 (по данным РФА литых сплавов).

Наличие Si в слое взаимодействия подавляет образования соединения $U_6Mo_{4+x}Al_{43-x}$. Кремний входит в состав интерметаллида UAl_3 , замещая алюминий (до 10 ат.%). Это приводит к тому, что в соединении $U(Al,Si)_3$ оказывается способен растворяться молибден, не растворимый при обычных условиях в интерметаллиде UAl_3 (до 3 ат.%). Таким образом в системе U-Mo/Al-Si слой взаимодействия имеет следующий фазовый состав: $(U,Mo)(Al,Si)_3 + UMo_{2-x}Al_{20+x} + UAl_4$. Фаза UAl_4 могла образоваться из UAl_3 и остаточного Al при отжиге сплавов.

Легирование алюминия Be приводит, по аналогии с Si, к подавлению образования фазы $U_6Mo_{4+x}Al_{43-x}$. По результатам МРСА и изменению параметров решетки была обнаружена растворимость Al в соединении UBe_{13} в количестве до 5 ат.%. Однако, по сравнению с Si, наличие Be оказывает более сильное стабилизирующее влияние на интерметаллид UAl_3 , подавляя его взаимодействие с Al и превращение в менее стабильное соединение UAl_4 . Структура сплавов – имитаторов слоя взаимодействия, легированных Be состоит из $U(Be,Al)_{13}$, UAl_3 и эвтектики на основе двух фаз - $UMo_{2-x}Al_{20+x}$ и UAl_3 .

Влияние распада γ -фазы на диффузионный рост слоя взаимодействия изучено на примере γ -сплавов UMo различных составов. Увеличение содержания молибдена в сплаве U-Mo приводит к снижению взаимодействия в си-

стеме U-Мо/Al-Be, так как γ -фаза более стабильна при данных температурах, что подтверждается микроструктурой отожженных U-Мо-сплавов (рисунок 8).

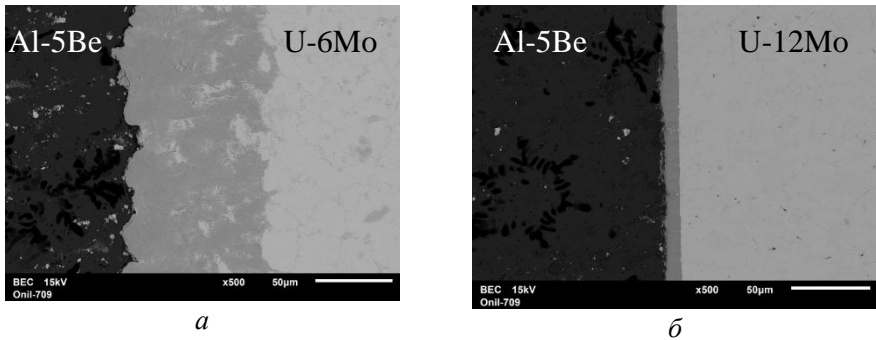


Рисунок 8 – Микроструктура слоя взаимодействия диффузионной пары отожженной при 450 °С в течение 94 ч: а) U-6Мо/Al-5Be; б) U-12Мо/Al-5Be

С увеличением содержания молибдена в U-Мо-сплавах диффузионный слой при температуре 450 °С уменьшается. Минимальная толщина слоя взаимодействия наблюдается в композиции с содержанием молибдена в количестве 12 мас. % при всех временах выдержки. С увеличением содержания молибдена слой становится более однородным.

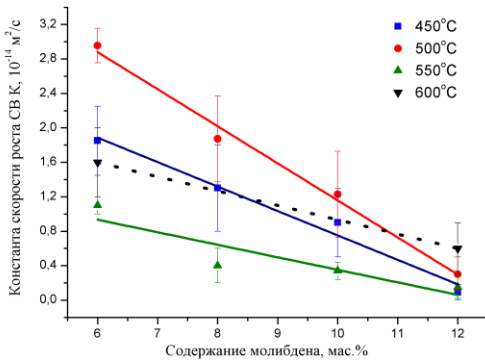


Рисунок 9 – Зависимость константы скорости роста слоя взаимодействия от содержания молибдена

Увеличение содержание молибдена в сплавах системы U-Мо приводит к уменьшению слоя взаимодействия при 500 °С.

Отжиг диффузионных пар UMo/Al5Be при температуре 400 °С проводили в течение 120, 208 и 285 ч, при этом видимого взаимодействия даже после выдержки 285 ч не отмечено. Для сравнения, при отжиге диффузионных пар U-Мо/Al при 400 °С в течение 285 ч толщина СВ составляет 1300 мкм.

Отжиги, проведенные при 600 °С, показали, что толщина слоя взаимодействия линейно зависит от содержания молибдена в сплаве. По по-

лученным экспериментальным результатам константа скорости роста слоя взаимодействия уменьшается линейно при увеличении содержания молибдена в сплаве U-Mo при всех температурах испытаний (рисунок 9).

Можно сделать два утверждения о причине этой зависимости: 1) увеличение стабильности γ -фазы в сплаве U-Mo при увеличении содержания молибдена приводит к подавлению роста вторичного слоя, что уменьшает общую толщину СВ; 2) уменьшение коэффициента диффузии при увеличении содержания молибдена.

В работе были определены так же теплопроводность и механические свойства сплавов Al-Be и Al-Si для проведения сравнительного анализа применимости данных сплавов для материалов матриц дисперсного топлива.

Как было показано в главе 2, повышение предельного выгорания дисперсных твэлов с уран-молибденовым топливом и алюминиевой матрицей связано, в основном, со скоростью взаимодействия топливо-матрица, которое в свою очередь определяется не только физико-химическими параметрами взаимодействия, но так же и максимальной температурой в твэле. Так же катастрофическое распухание можно замедлить путем повышения прочности материала матрицы.

Полученные зависимости температуропроводности сплавов алюминия с бериллием и кремнием (<10 мас.% легирующего элемента) приведены на рисунке 10.

Из полученных данных следует, что легирование алюминия бериллием снижает его температуропроводность слабее, чем при введении кремния. Это объясняется тем, что бериллий имеет более высокую теплопроводность по сравнению с кремнием.

В случае алюминий-бериллиевых сплавов теплопроводность в интервале содержания бериллия 2 - 8 мас.% и температурах меньше 200 °С составляет 200 - 230 Вт/м·К, для силуминов, в соответствующих условиях, теплопроводность составляет 150 - 100 Вт/м·К. Простой расчет для случая цилиндрического твэла диаметром 6 мм (как в эксперименте HANARO) и

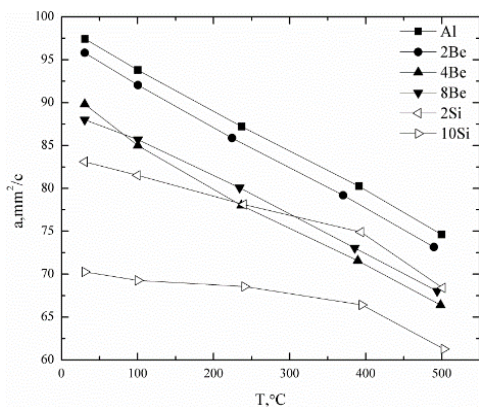


Рисунок 10 – Зависимость температуропроводности сплавов систем Al-Be и Al-Si от температуры

температуры теплоносителя 90 °С показывает, что уменьшение теплопроводности матрицы с 200 Вт/(м·К) до 100 Вт/(м·К) приводит к увеличению температуры центра твэла на 30 - 40 °С, что может привести к снижению максимального выгорания на 20 - 30 %.

Измерение механических свойств, проведенное на плоских образцах, изготовленных из прокатанных сплавов, проводилось с целью определения влияния легирования бериллием и кремнием на прочность сплавов. Полученные результаты показывают значительное упрочнение алюминия при легировании его кремнием и бериллием. Для всех сплавов, легированных бериллием, наблюдаются более высокие значения прочности, чем для силуминов, содержащих такое же количество легирующей добавки.

Следует отметить, что пластичность сплавов алюминий-бериллий, определенная по величине максимального сужения, так же превосходила пластичность силуминов, что позволяет прогнозировать более высокую технологичность данных сплавов при изготовлении дисперсных твэлов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Показано, что основной причиной, приводящей к разрушению дисперсных твэлов с уран-молибденовым топливом и алюминиевой матрицей является физико-химическое взаимодействие. При этом установлено, что основным преобладающим фактором, определяющим максимальное выгорание твэла до разрушения, является величина максимальной температуры. Анализ путей и способов по снижению взаимодействия показал, что наиболее целесообразным является легирование материала топливной гранулы и матрицы, а для увеличения максимального выгорания твэла необходимо не только снизить скорость взаимодействия топлива с матрицей, но и сохранить теплопроводность последней на высоком уровне.
2. На основании анализа физико-химических свойств элементов-аналогов кремния сделано предположение, что наиболее целесообразным способом снижения взаимодействия топливо/матрица может являться легирование матрицы бериллием. Анализ и сравнение результатов послереакторных исследований облученных твэлов и результатов вне реакторных диффузионных испытаний позволил обосновать возможность моделирования процессов взаимодействия топливо/матрица во вне реакторных условиях.
3. На основании созданных моделей предложен механизм разрушения твэла под действием ГПД, выделяющихся из топливной частицы на границу

топливо/матрица. Впервые объяснено накопление продуктов деления на границе топливо/матрица по механизму диффузии в поле напряжений. На основании расчетов показано, что для обеспечения максимального выгорания в дисперсном топливе U-Мо/сплав Al необходимо увеличение размеров топливных частиц до 200 – 250 мкм и снижение максимальной температуры твэла до 100 °С путем повышения теплопроводности матрицы.

4. Диффузионные испытания сплавов уран-молибден с алюминий-бериллиевыми сплавами показали, что легирование алюминия бериллием в количестве 2–8 мас.% приводит к значительному снижению скорости роста слоя взаимодействия в области температур 450 – 600 °С, а при температурах меньше 400 °С взаимодействие U-Мо топлива с Al-Be матрицей отсутствует.
5. Полученные величины температуропроводности и прочности алюминий-бериллиевых сплавов показали их перспективность по сравнению с применяемыми силуминами. Использование Al-Be сплавов позволит не только снизить скорость взаимодействия U-Мо топлива с Al-Be матрицей, но и понизить максимальную температуру твэла.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Влияние легирования алюминия на кинетику взаимодействия с уран-молибденовыми сплавами / Никитин С.Н., Тарасов Б.А., Шорников Д.П. и др. // Вектор науки ТГУ. 2013. №3. С. 83 – 86.
2. Влияние содержания молибдена на кинетику взаимодействия компонентов в дисперсном ядерном топливе / Никитин С.Н., Тарасов Б.А., Шорников Д.П. и др. // Вестник Национального Ядерного Университета «МИФИ». 2014. Т. 3. №14. С. 437 – 440.
3. Nikitin S.N, Tarasov B.A., Shornikov D.P. Interaction between U-Mo alloys and alloys Al-Be // Physics Procedia. 2015. V. 72. P. 370-373.
4. Оптимизация технологии изготовления уран-молибденового модельного ядерного топлива / Баранов В.Г., Тарасов Б.А., Шорников Д.П. и др. // Сб. аннотаций докладов Научной сессии НИЯУ МИФИ – 2010. Москва, Том II. С. 138 – 141.
5. Изготовление модельного ядерного топлива на основе системы уран-молибден / Кузьмин Р.С., Шорников Д.П., Тарасов Б.А. и др. // Сб. аннотаций докладов 8-я Курчатовская молодежная научная школа, М.: РНЦ Курчатовский институт, 2010, С. 35 – 36.

6. Баранов В.Г., Шорников Д.П., Тарасов Б.А. Выявление особенностей взаимодействия уран-молибденового модельного ядерного топлива с алюминиевой матрицей // Сб. Межотраслевая научно-техническая конференция «Исследовательскому комплексу ИВВ-2М - 45 лет», Заречный, ИРМ, 2011, С. 45 – 46.
7. Тарасов Б.А., Шорников Д.П. Модельный подход для оценки физико-химического взаимодействия между металлическим ядерным топливом и оболочкой // Сб. аннотаций докладов 9-я Курчатовская молодежная научная школа, М.: РНЦ Курчатовский институт, 2011, С. 18.
8. Тарасов Б.А., Шорников Д.П., Хлунов А.В. Реакционная диффузия в системе U-Мо/Al // Сб. аннотаций докладов Научной сессии НИЯУ МИФИ-2012», М.: НИЯУ МИФИ, 2012, С. 40 – 41.
9. Исследование взаимной диффузии в перспективной топливной композиции U-Мо-Al / Тарасов Б.А., Никитин С.Н., Шорников Д.П., и др. // Материалы перспективных реакторных установок: Разработка и применение: Материалы школы конференции для молодых ученых и специалистов. М.: НИЯУ МИФИ, 2012, С. 148 – 149.
10. The reaction Diffusion in U-Mo-Al system / Tarasov V.A. , Shomikov D.P., Nikitin S.N. et al. // DSSR, Germany, 2012, P. 171 – 174.
11. Влияние легирования алюминиевой матрицы на кинетику диффузионного взаимодействия в дисперсных твэлах с уран-молибденовым топливом / Баранов В.Г., Тарасов Б.А., Шорников Д.П., и др. // X – Российская конференция по реакторному материаловедению, Димитровград, 2013, С. 73.
12. Влияние распада γ -УМо на взаимодействие компонентов в дисперсном ядерном топливе / Никитин С. Н., Тарасов Б. А., Шорников Д. П., и др. // В сб. научных трудов 3 Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», Томск, Изд-во Томского политехнического университета, 2014, С. 131 – 133.
13. Влияние легирования бериллием алюминиевой матрицы на характер и кинетику ее взаимодействия с уран-молибденовыми сплавами / Никитин С. Н., Тарасов Б. А., Шорников Д. П., и др. // Ядерная физика и инжиниринг, 2014, том 5, № 7 – 8, С. 600 – 605.