

На правах рукописи

Тимошин Игнат Сергеевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ
ТАБЛЕТИРОВАННОГО ОКСИДНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

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

Автор:

Москва 2011

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

Научный руководитель:	кандидат физико-математических наук, Хлунов Александр Витальевич
Научный консультант:	кандидат технических наук, Тенишев Андрей Вадимович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук, профессор Малыгин Василий Борисович, НИЯУ МИФИ, г. Москва
	кандидат технических наук, Михеев Евгений Николаевич, ОАО ВНИИНМ им. А.А. Бочвара, г. Москва
Ведущая организация:	ОАО «ВНИИХТ», г. Москва

Защита состоится: «19» октября 2011 г. в 15 час 00 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 «___» сентября 2011 г.

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

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



И.И. Чернов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

На протяжении более 50 лет диоксид урана является основным видом топлива для энергетических ядерных реакторов. В технологической схеме получения таблеток оксидного ядерного топлива одним из основных следует считать процесс спекания, который, если не принимать во внимание шлифование и приемочный контроль, является завершающей стадией компактирования ядерного топлива. Непрерывный поток работ по высокотемпературному спеканию застехиометрических оксидов и оксидов с добавками показывает, что разработанные технологические режимы приготовления изделий не всегда оптимальны как с позиции рентабельности производства, так и получения топливных таблеток с повышенными эксплуатационными характеристиками.

С позиции структурообразования, процесс спекания сопровождается: уплотнением, ростом прочности пористой заготовки, рекристаллизацией, слиянием пор и т.д. Кроме того, спеканию могут сопутствовать химические и фазовые превращения, гомогенизация, релаксация напряжений различного происхождения. Все перечисленные процессы являются термически активируемыми, взаимосвязанными и даже конкурирующими. Поэтому весьма важным представляется разработка методов непрерывного контроля за развитием структуры, и еще более важным – методов управления процессом, с целью формирования заданного структурно-фазового состояния.

Современный подход к спеканию с контролируемой скоростью и выбору критической скорости основан на анализе данных дилатометрических экспериментов с постоянными скоростями нагревания.

Процесс спекания, очевидно, будет широко использоваться и в дальнейшем для изготовления перспективных видов топлива с такими свойствами, которые позволят повысить эксплуатационные характеристики и снизить взаимодействие таблеток с оболочкой ТВЭЛ (ВТО). Для решения механического аспекта ВТО в качестве одного из вариантов предлагается использовать «пластичное» топливо. Его повышенная способность к деформации может быть обусловлена как определенным типом микроструктуры (мелкие равноосные зерна и распределенная на их границах пористость), так и введением в материал легирующих добавок, образующих легкоплавкие эвтектики на границе этих зерен. Для решения химического аспекта ВТО путем снижения выхода из топлива I и Cs предлагается увеличить размер зерен UO_2 или вводить легирующие добавки, например, Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 и др. По-видимому, изготовление методами спекания топливных таблеток с контролируемой микроструктурой и распределением легирующих добавок окажется наиболее удобным или даже единственно возможным вариантом. Необходимо отметить, что и современные способы легирования топливных таблеток так же являются далеко не оптимальными ввиду достаточно высокого уровня введения легирующих добавок (100 – 200 ppm) и высокой стоимости технологического этапа легирования.

В настоящее время одним из перспективных направлений снижения стоимости топливной составляющей реактора является разработка ТВЭЛов, рассчитанных на глубокое вы-

горание. Затраты на изготовление и эксплуатацию оксидного ядерного топлива в ВВЭР достигают минимума при глубине выгорания 40 ГВт·сут./тU, но если учесть затраты на обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами, то минимум топливной составляющей смещается в сторону глубоких выгораний, составляющих 80 – 100 ГВт·сут./т U. В этом случае структурно-фазовое состояние сердечника в процессе выгорания ядерного топлива может оказывать существенное влияние на характеристики работающего твэла.

Интерес к процессу спекания также не случаен, так как многие начальные характеристики оксидного ядерного топлива, такие как теплопроводность, модуль упругости, прочность и др., существенно зависят от объемной доли и характера пористости в материале, которые, в свою очередь, определяются технологией изготовления таблеток. В то же время характеристики пористости в топливных таблетках, приготовленных путем спекания, зависят от исходных параметров порошка, наличия, состава и количества связок и смазок, режимов прессования и собственно спекания. Причем эти факторы могут варьироваться в широком диапазоне. Таким образом, процесс спекания контролируется многими параметрами, что существенно усложняет его математическое описание. Возможно, для более точного описания процессов, происходящих в топливе при спекании, достаточно использовать полуэмпирические закономерности, полученные в ходе экспериментов, моделирующих промышленную технологию.

Свойства спеченных таблеток UO_2 строго регламентируются, поэтому для увеличения количества годной продукции и повышения ее качества при широкомасштабном производстве большое значение имеет разработка методов системного управления технологическими процессами. Кроме того, оценку и выбор оптимального режима для изготовления перспективных изделий в связи со значительным количеством определяющих спекание параметров также целесообразно проводить с помощью предварительного теоретического анализа этого процесса с последующим подтверждением выбранного режима экспериментальным путем.

Таким образом, одним из перспективных путей повышения эксплуатационных характеристик водо-водяных энергетических реакторов является дальнейшее совершенствование состава и структуры топливных таблеток на основе диоксида урана, а следовательно, совершенствование технологии спекания таблетированного ядерного топлива с добавлением легирующих добавок с целью получения заданной микроструктуры и характеристик, а также повышение рентабельности производства.

Целью работы явилось выявление закономерностей процесса спекания таблетированного оксидного ядерного топлива и оптимизация производственного процесса получения топливных таблеток с заданной структурой.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- проанализированы особенности производства топливных таблеток, изготовленных с использованием сухих связок («сухая» технология) и жидких пластифицирующих компонентов («мокрая» технология);
- проанализированы способы введения легирующих компонентов для достижения требуемой микроструктуры, в том числе с размером зерна более 25 мкм;
- разработан методический подход для исследования процесса спекания и идентификации газов, выделяющихся в процессе нагрева прессовок;
- проведены лабораторные исследования процесса спекания топливных компактов, изготовленных в производственных условиях;
- проведено производственное опробование рекомендованных режимов спекания;
- осуществлено производственное опробование изготовления топливных таблеток с крупным зерном путем введения хорошо растворимых соединений (добавок) алюминия и кремния.

Научная новизна работы:

- Впервые показано различие процесса спекания топливных таблеток, произведенных по «сухой» и «мокрой» технологиям изготовления пресспорошка (гранулята). Установлено, что начало спекания топливных таблеток, изготовленных по «сухой» технологии, характеризуется температурным интервалом 1100 – 1150 °С; для таблеток, изготовленных по «мокрой» технологии, начало спекания характеризуется температурой 950 °С.
- Проведено экспериментальное опробование производственных режимов спекания путем расчета скоростей нагрева между зонами в проходных печах. Сравнительный анализ характеристик топливных таблеток показал удовлетворительную сходимость результатов, полученных в лабораторных и производственных условиях.
- Впервые проведены исследования изменения размеров кристаллитов при изготовлении топливных таблеток и показано, что размер кристаллитов в порошке диоксида урана составляет 200-400 нм и не зависит от способа его получения и механической обработки, а также нагрева вплоть до температуры 1100 °С.
- Впервые на лабораторном оборудовании проведена оптимизация температурных режимов спекания топливных таблеток. Определены основные характеристики процесса спекания, наиболее значимо влияющие на свойства спеченной таблетки.
- Даны рекомендации по изменению температурных режимов спекания в производственных условиях. Увеличение температуры с 1-ой по 5-ую зону производственной печи на 100 °С и установление оптимальных скоростей нагрева 5 – 6 °С/мин позволило увеличить производительность печей на 30 – 40%.
- Впервые получена зависимость среднего размера зерна топливных таблеток от скорости нагрева.
- Впервые предложены способы улучшения микроструктуры топливных таблеток (в том числе с размером зерна более 25 мкм) путем значительного уменьшения количества легирующих добавок и оптимизации технологии введения добавок в топливный компакт.

Научная и практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследований позволяют:

- оценивать основные параметры спекания топливных таблеток с различным составом, геометрией, свойствами исходных порошков и пресспорошков, технологией прессования и введения легирующих компонентов;
 - проводить имитацию режимов спекания в производственных проходных печах и использовать предложенное экспериментальное оборудование для имитации технологического процесса на аналогичном оборудовании;
 - исключить необходимость проведения дорогостоящих работ по отработке технологических режимов спекания в производственных условиях;
 - значительно увеличить производительность печей спекания топливных таблеток, изготовленных по «сухой» технологии без потери качества;
 - значительно сократить технологические этапы получения топливных таблеток с крупным зерном.
- получен акт об использовании результатов диссертации на ОАО «МСЗ».

Основные положения, выносимые на защиту:

Результаты определения параметров спекания топливных таблеток, изготовленных по «сухой» и «мокрой» технологиям, полученные путем дилатометрических измерений при различных скоростях нагрева и постоянном значении высокотемпературной изотермической выдержки прессованных компактов.

Результаты определения состава выделяющихся газов из топливных таблеток, изготовленных по «сухой» и «мокрой» технологиям, полученные путем проведения термогравиметрического и масс-спектрометрического анализов прессованных компактов, при имитации температурного профиля спекания, соответствующего производственному режиму изготовления топливных таблеток.

Рекомендации по оптимизации температурных режимов спекания с уменьшением общего времени спекания без потери качества топливных таблеток, изготовленных по «сухой» технологии.

Способы получения топливных таблеток с заданной структурой, в том числе и со средним размером зерна более 30 мкм, за счет введения растворимых легирующих добавок на основе Al и Si на стадии получения пресспорошка, при значительном (3 – 5 раз) сокращении их количества, а также сокращении технологических этапов.

Способ получения топливных таблеток диоксида урана с увеличенным размером зерна без использования легирующих добавок путем установления оптимальных скоростей нагрева прессованного компакта при спекании.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 120 страницах, содержит 89 рисунков, 14 таблиц и список цитируемой литературы из 74 наименований.

Апробация работы:

Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах, совещаниях и конференциях: Научная сессия МИФИ-2009 (г. Москва); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2010 (г. Москва); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011 (г. Москва); Молодежная конференция «Эксперимент-2010», ОКБМ, (г. Нижний Новгород); XIX Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта – 06-12.09.2010), Научно-техническая конференция ОАО «ТВЭЛ» «Ядерное топливо нового поколения для АЭС. Результаты разработки, опыт эксплуатации и направления развития» (г. Москва 2010 г.), Международный молодежный научный форум «Ядерное будущее», Москва 2011 г. (Сертификат Лауреата Международной молодежной научной конференции), Международный молодежный научный конгресс "Атомное содружество – партнерство во имя будущего" (г. Москва-2011), 9th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support», (Болгария-2011, Бургас).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 работ, включая 4 статьи в реферируемых научных журналах, получено 3 патента на изобретения, подано 1 рационализаторское предложение.

.

Основное содержание работы

Во введении обусловлена актуальность работы, сформулированы цель и решаемые задачи, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту.

При рассмотрении технологических аспектов производства порошка, пресспорошка и топливных таблеток диоксида урана отмечено, влияние технологических режимом получения порошка диоксида урана на свойства получаемой продукции. Рассмотрены факторы, влияющие на спекаемость порошка и виды дефектов, получаемых в зависимости от характеристик порошка и пресспорошка диоксида урана. Отмечено, что удельную поверхность и прочность частиц порошка UO_2 следует считать определяющими при выборе способа и режимов получения пресспорошка. Физико-химические, технологические, химические свойства порошков диоксида урана существенно влияют на его способность к спеканию и прессованию.

Проведен анализ технологических аспектов при получении пресспорошка по «мокрой» технологии и гранулята при использовании «сухой» технологии изготовления прес-

спорошка. Показано, что «сухую» технологию получения гранулята с применением тонкого измельчения порошка UO_2 и дальнейшим его уплотнением и прессованием следует считать наиболее перспективной.

Проведен анализ современных теорий и механизмов спекания диоксида урана, согласно которым на начальной стадии спекания в области контакта кристаллитов друг с другом происходит быстрый рост перемычки между частицами путем диффузии, пластического течения и возможно, переноса в газовой фазе. Отмечается, что образование перемычек сопровождается небольшой усадкой, связанной с уменьшением размера образующихся кристаллитов, находящихся в контакте друг с другом.

На промежуточной стадии спекания происходит основная усадка прессовки. Область контакта зерен, используя геометрическую терминологию, обычно описывают как двух- или трехгранные углы. Поры на промежуточной стадии расположены в области контакта границ зерен и связаны друг с другом, образуя каналы, расположенные вдоль ребер зерен. Поры на этой стадии процесса спекания считают цилиндрическими по форме. Такой выбор геометрической формы пор и их месторасположения относительно зерен в прессовке упрощает математическое описание процесса их зарастания и его качественный анализ. В то же время экспериментально установлено, что форма частиц в прессовке варьируется, следовательно, образованные в местах состыковки кристаллитов поры отличаются от цилиндров.

Усадка прессовки происходит за счет уменьшения поперечного сечения цилиндрических пор. Постепенно поры становятся нестабильными и схлопываются, образуя отдельные замкнутые пустоты.

В ходе развития заключительной стадии спекания изолированные поры уменьшаются в размерах до тех пор, пока давление газа внутри них не сравняется с капиллярным давлением, что называется критическим размером. Когда все поры, расположенные на многогранных углах, уменьшаются до критического размера спекаемый образец достигает предельной плотности.

В поликристаллическом теле, которым является порошковая прессовка на промежуточной и финальной стадиях спекания, происходит рекристаллизация, сопровождающаяся движением границ зерен. Движущая сила этого процесса имеет ту же природу, что и движущая сила спекания – границы зерен перемещаются, стремясь уменьшить свою поверхность, и соответственно, связанную с ней поверхностную энергию.

Таким образом, анализ литературы показал, что в настоящее время не решены экспериментальные задачи оптимизации процесса спекания топливных таблеток, изготовленных по различным технологиям, различной номенклатуры.

Технология получения топливных компактов является многоступенчатым процессом, при котором исходный продукт – порошок UO_2 претерпевает неоднократные воздействия: уплотнение порошка в «шашку», дробление и протир через сетку 0,63 мм с получением пресспорошка («мокрая» таблеточная технология); получение гранулята после обработки в каскаде мельниц («сухая» таблеточная технология); нагрев и спекание топливных компактов. Такое многообразие механических и термических воздействий должны отразиться как

на структуре промежуточных продуктов технологической цепочки производства, так и на структуре топливного компакта.

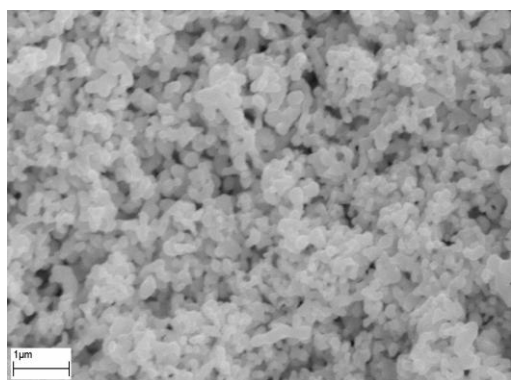
По мнению некоторых авторов физика роста зерна в топливных компактах UO_2 в присутствии легирующих элементов (наиболее распространенные добавки – оксиды алюминия и кремния) заключается в следующем: процесс спекания происходит в присутствии жидкой фазы, которая формируется на границе зерен основной матрицы, образуя двойную эвтектику $\text{UO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ или тройную эвтектику $\text{UO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$.

Движущая сила процесса спекания в присутствии жидкой фазы так же, как в случае твердофазного спекания, обусловлена стремлением системы к равновесию, отвечающему минимуму поверхностной энергии Гиббса. Однако в отличие от твердофазного спекания высокая скорость диффузии компонентов в расплаве приводит к ускорению объемного уплотнения вследствие более активного массопереноса. Образующаяся жидкость «обволакивает» поверхности частиц по одному из двух механизмов: поверхностной диффузии, либо растекания. При этом кинетику роста зерна можно условно разделить на три стадии: перегруппировка твердых частиц (кристаллитов); перераспределение вещества по механизму "растворение-осаждение"; консолидация отдельных частиц в единое пористое тело, в котором отсутствует жидкость и преобладают замкнутые поры. На рис.1 приведено изменение внутренней структуры образцов от исходного порошка диоксида урана до спеченной таблетки.

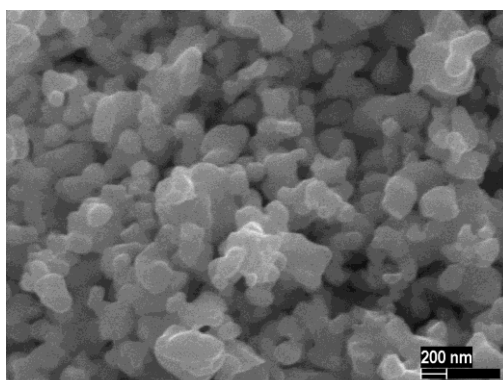
Проведенный анализ показал, что основным технологическим этапом, при котором происходит рост зерна, является процесс нагрева и изотермическая выдержка. Обработка исходного порошка диоксида урана не влияет на размер зерна (размер кристаллитов от исходного порошка к «сырой» прессовке не изменяется).

При нагреве до 1100 °С наблюдается начало образования «шейки» между кристаллитами и дальнейшее их слияние. Размер образующихся кристаллитов составляет 500–600 нм. При нагреве до 1600 °С размер зерна составляет 1–2 мкм, т.е. начало роста зерна происходит до достижения максимальной температуры изотермической выдержки.

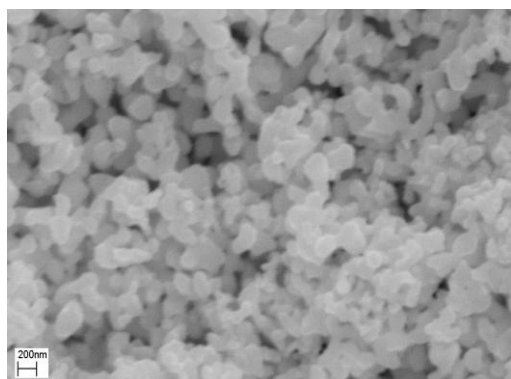
Рассмотрены два типа пористости: внутригранульная, т.е. пористость, которая определяется минимальным размером кристаллитов и количеством связей между кристаллитами; межгранульная, т.е. пористость, которая определяется насыпными характеристиками порошка. Внутригранульная пористость не меняется по мере обработки исходного порошка, прессования и нагревания «сырого» компакта до температуры 1000 – 1100 °С. Сделано предположение, что именно этот тип пористости определяет потенциальную спекаемость порошка и рост зерен. Чем выше внутригранульная пористость, т.е. меньше размер кристаллитов, следовательно, выше удельная поверхность порошка, тем порошок более активен к спеканию.



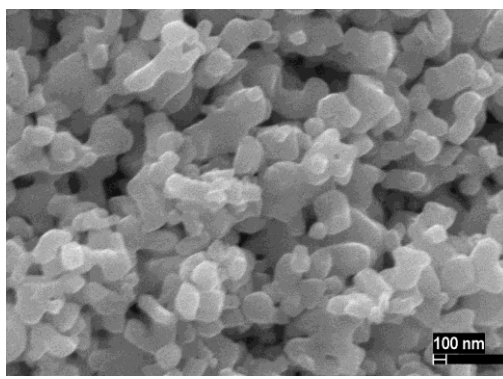
1



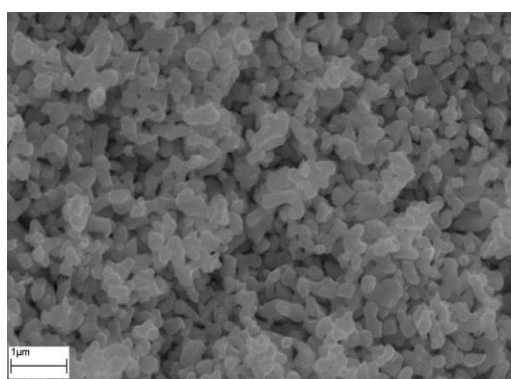
5



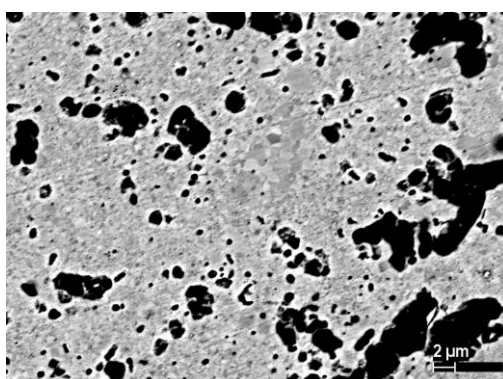
2



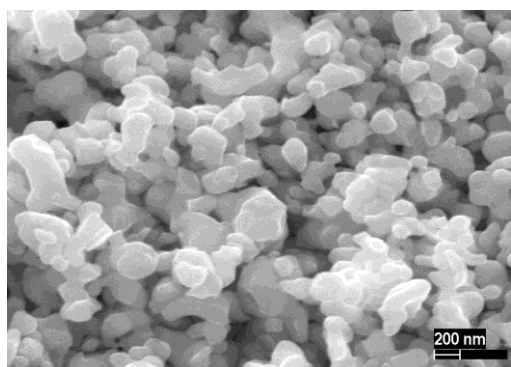
6



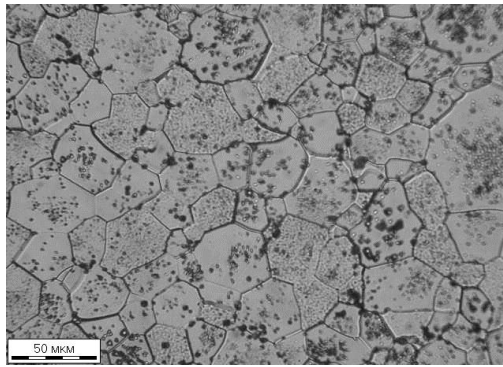
3



7



4



8

Рис. 1. Фрактография поверхности UO_2 : 1 – порошка; 2 – пресспорошка; 3 – «сырой» таблетки; 4 – «сырой» таблетки, нагретой до 550°C ; 5 – «сырой» таблетки, нагретой до 700°C ; 6 – «сырой» таблетки, нагретой до 1100°C ; 7 – «сырой» таблетки, нагретой до 1600°C , 8 – спеченной таблетки.

Данное утверждение подтверждается результатами теста (методика № 323.000.452 МВИс) на спекаемость порошков, полученных одинаковым способом, но с различной удельной поверхностью. Данный тип пор следует рассматривать как «дефектность» структуры прессованного компакта, которая влияет на процессы спекания и роста зерен.

Межгранульная пористость, определяемая насыпными характеристиками порошка, меняется в процессе обработке исходного порошка и отличается для порошков, получаемых различными методами. Размер такой пористости составляет 3 –20 мкм. Межгранульная пористость также влияет на «спекаемость» порошка, что подтверждается результатами тестирования. Часть такой пористости при спекании «залечивается», однако большие поры, очевидно, останутся в спеченной структуре таблетки. При достижении температуры 1600 °С наблюдаются поры размером 20 –25 мкм, а в спеченной структуре их размер не более 1-2 мкм. Так как часть межгранульной пористости не исчезает при спекании, то этот тип пористости также играет важную роль в формировании зеренной структуры спеченного компакта.

При спекании межгранульная пористость является «стоком» для внутригранульных пор (дефектов), однако в большом количестве межгранульная пористость играет отрицательную роль при росте зерна.

Управление плотностью и размером зерна в настоящее время осуществляется либо с помощью легирования, либо увеличением общего времени и температуры спекания (увеличение цикла балки производственных печей), что в любом случае введет к усложнению технологии и ее удорожанию. Это, в свою очередь, даже при отработанной технологии, может привести к возникновению брака (так как вводятся дополнительные технологические этапы легирования) и ухудшению качества изделия.

Управление пористостью спеченных таблеток осуществляется за счет введения порообразователя или закиси-окиси урана. Последний вариант более предпочтителен, так как при этом есть возможность возвратить в полный производственный цикл бракованные спеченные таблетки. Отметим, что U_3O_8 изготавливают окислением бракованных спеченных таблеток (либо с предварительным дроблением) при температурах 450 –500 °С. Введение же порообразователя априори нежелательно как с позиции дополнительной технологической операции, так и с позиции введения органических компонентов в таблетку, в частности, углеродосодержащих материалов. Этап гомогенизации шихты зависит не только от размеров исходных материалов, но и от аппаратурно-технологического оформления установки смешения и гомогенизации. Таким образом, наиболее экономически выгодным следует считать способы создания заданной (управляемой) межгранульной пористости на этапе получения пресспорошка. К таким способам следует отнести высокоскоростную обработку исходного порошка UO_2 с дальнейшим уплотнением шихты, что можно рассматривать как наиболее перспективный путь управления структурой и плотностью спеченных компактов.

Для исследования кинетики изменения размеров «сырых» таблеток в процессе спекания использован dilatометр *DIL 402 C* фирмы «*Netzsch*» (Германия). Установка позволя-

ет проводить измерения изменения длины образца при нагреве и изотермических выдержках. Максимальная температура нагрева составляет 1600 °С.

Для определения изменения массы и выхода газов и паров из «сырых» таблеток в процессе спекания использована установка *STA-409 CD* фирмы «*Netzsch*» (Германия). Установка позволяет проводить анализ выделения газов из образца в режиме реального времени с помощью квадрупольного масс-спектрометра и отслеживать изменение массы образца в процессе проведения эксперимента (термогравиметрия) с помощью микровесов, встроенных в измерительный блок, с разрешением ± 5 мкг.

Для исследования влияния скорости нагрева на кинетику усадки прессовок UO_2 при спекании «сырых» таблеток, произведенных по «сухой» и «мокрой» технологиям, был выбран интервал скоростей нагрева 1–8 °С/мин. При этом время изотермической выдержки при максимальной температуре (1600 °С) составило более 7 часов. По мере уменьшения скорости нагрева таблеток момент начала спекания сдвигается в область более низких температур, т.е. спекание начинается раньше. Из полученных данных следует, что влияние скоростей нагрева на момент начала усадки для таблеток, произведенных по «сухой» технологии, более выражено, чем для таблеток, произведенных по «мокрой» технологии. При этом, рассматривая интервал скоростей нагрева 1–8 °С/мин, можно отметить, что температура, соответствующая началу усадки для «сухих» таблеток составляет 1000–1100 °С, а для «мокрых» – около 900 °С. На рис. 2 представлена зависимость изменения размера зерна при спекании топливных таблеток с различными скоростями нагрева. Видно, что оптимальной скоростью нагрева с позиции роста зерна следует считать 5–6 °С/мин.



Рис. 2. Зависимость размера зерна топливных таблеток в зависимости от скорости нагрева:

1 – «сухая» технология, 2 – «мокрая» технология.

Термогравиметрические исследования проведены на топливных таблетках, изготовленных по «сухой» технологии при скоростях нагрева 2, 4 и 8 °С/мин. Таблетки нагревали с постоянной скоростью до температуры 1600 °С. На рис. 3 представлены полученные ре-

зультаты, из которых следует, что кинетика удаления связующих компонентов не зависит от скорости нагрева и полностью определяется температурой.

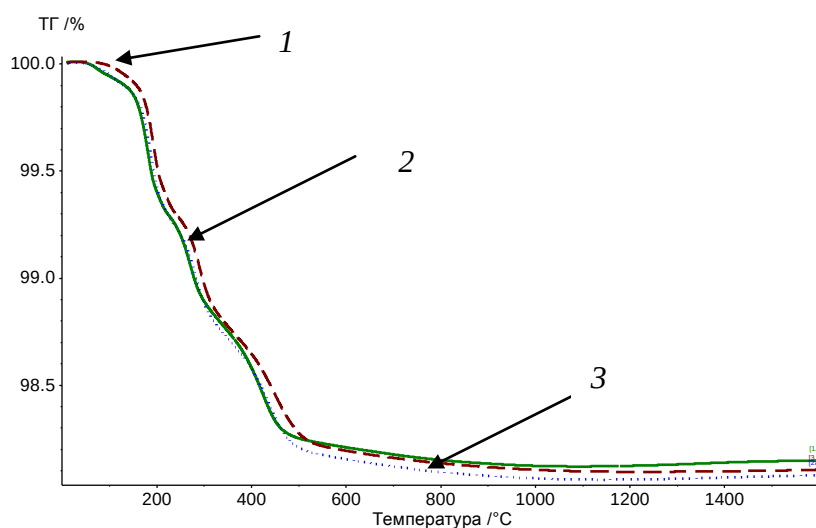


Рис. 3. Зависимость изменения массы прессованного компакта от температуры («сухая» технология): 1 – 2; 2 – 4; 3 – 8 °C/мин.

При решении задач оптимизации производственных режимов спекания, первоначально проведена имитация производственного режима спекания топливных таблеток, изготовленных по «мокрой» и «сухой» технологиям, на лабораторном оборудовании. Проведена серия экспериментов по имитации производственных режимов на высокотемпературном dilatометре с установлением температурных и временных показателей процесса спекания.

Основная потеря массы топливных таблеток, изготовленных по «мокрой» технологии, происходит до температуры 350–400 °C, при этом топливная таблетка «теряет» порядка 1 % своей массы (рис. 4).

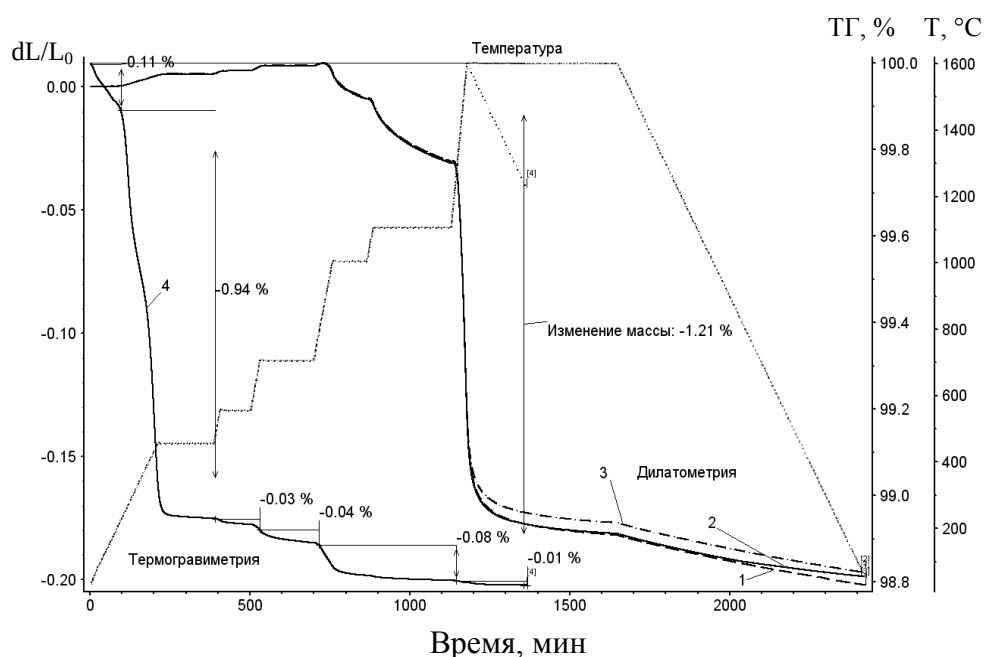


Рис. 4. Дилатометрический и термогравиметрический анализ топливной таблетки, произведенной по «мокрой» технологии.

Как показывают результаты масс-спектрометрии, в этом температурном интервале происходит выделение CO_2 , CO , H_2O (рис. 5, 6). Эта совокупность данных дает основания полагать, что в интервале температур 350–400 °С происходит основное удаление связки. Далее до температуры начала спекания (950 °С) идет процесс термического расширения, сопровождающийся незначительным выделением CO_2 и CO . При температуре 950 °С и выше в процессе изотермической выдержки при 1050 °С начинается интенсивный процесс спекания (начало процесса усадки), сопровождающийся убылью массы таблетки. Есть основания полагать, что при температурах 950–1000 °С происходит восстановление застехиометрического диоксида урана до значений, близких к стехиометрическому составу, поскольку к этому моменту удаление связки должно завершиться. Дальнейший нагрев увеличивает скорость усадки таблетки, однако процесс восстановления уже завершен и изменение массы не фиксируется. При нагреве до максимальной температуры изотермической выдержки происходит резкое увеличение скорости спекания.

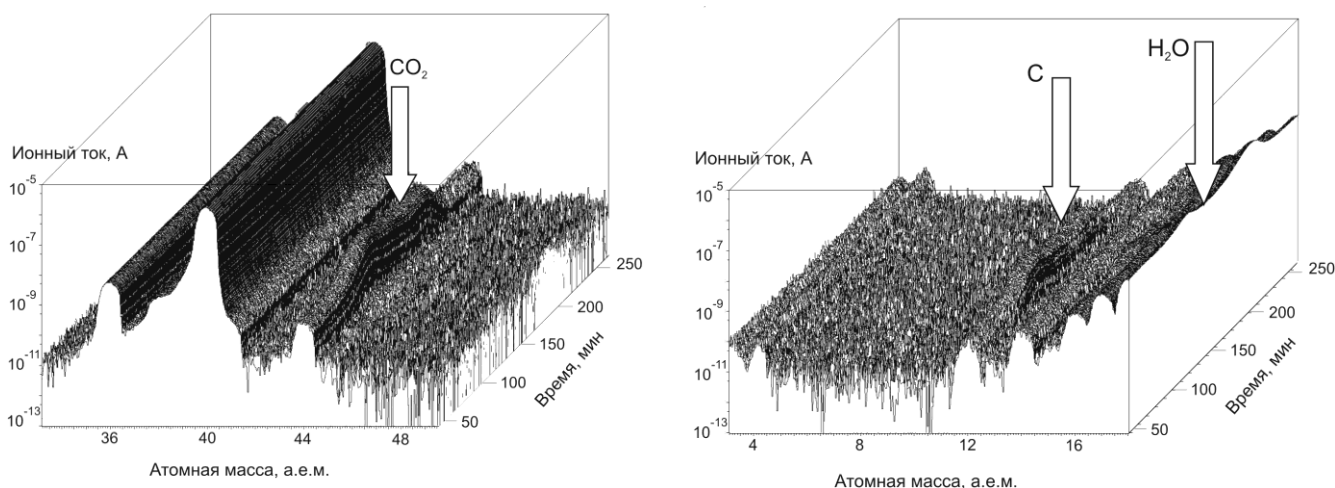


Рис. 5. Анализ выделяющихся газов при спекании компактов, изготовленных по «мокрой» технологии. Стрелкой обозначен пик, соответствующий выделению CO_2 , C (как компоненту CO и CO_2) и H_2O .

Аналогичные исследования проведены для «сырого» компакта, изготовленного по «сухой» технологии. Основная потеря массы так же происходит до температуры 350–400 °С, но потеря массы составляет 1,2 % (рис. 6, 7). При дальнейшем нагреве до температуры начала спекания (1100–1200 °С) идет процесс термического расширения, сопровождающийся незначительным выделением CO_2 и CO . Потеря массы таблеток, изготовленных по «сухой» технологии, при температуре 950 °С больше потери массы для таблеток, изготовленных по «мокрой» технологии. Прежде всего, это связано с тем, что при изготовлении таблеток по «сухой» технологии добавляли U_3O_8 . Поэтому потеря массы в этом интервале, вероятно, происходит вследствие восстановления закиси-окиси урана до застехиометрического диоксида урана и восстановления UO_{2+x} до стехиометрического состава. Интенсивный процесс спекания происходит при более высоких температурах вплоть до 1600 °С.

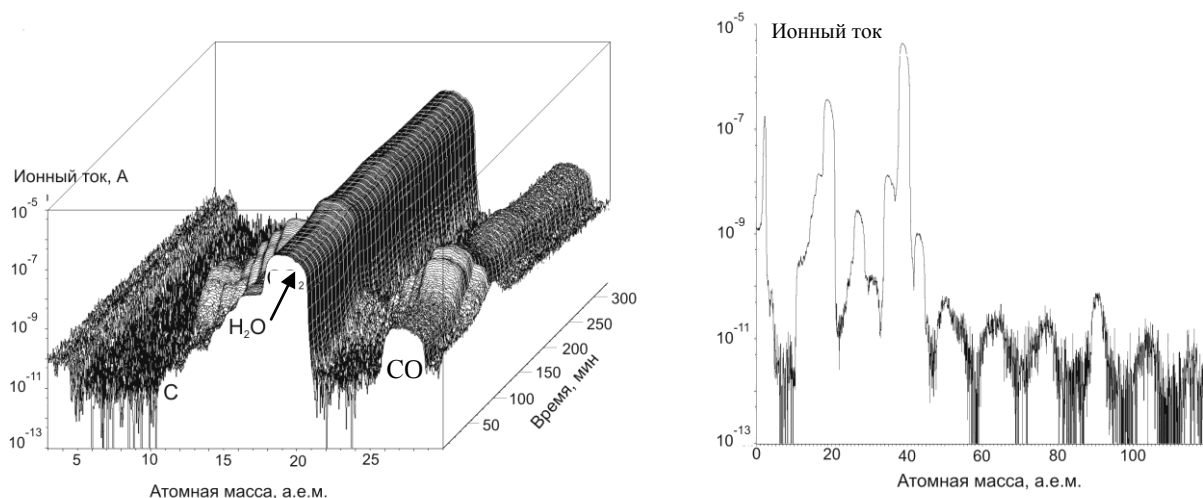


Рис. 6. Анализ выделяющихся газов при спекании компактов, изготовленных «сухой» технологии.

На рис. 7 видна еще одна ступень на термогравиметрической кривой при последнем повышении температуры до 1600 °С. Подобной ступени для «мокрых» таблеток не наблюдалось. Вероятно, что эта ступень также вызвана довосстановлением диоксида урана до стехиометрического состава.

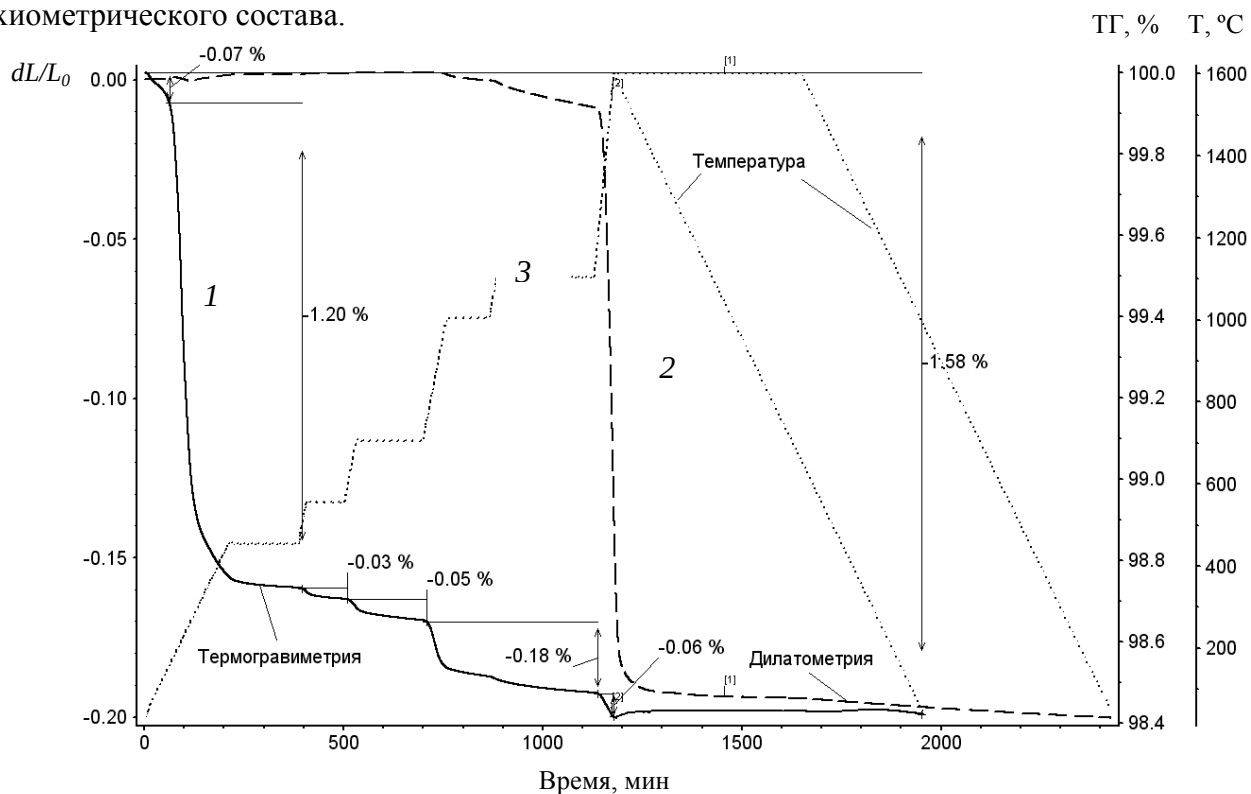


Рис. 7. Дилатометрический и термогравиметрический анализ процесса спекания топливной таблетки, произведенной по «сухой» технологии: 1 – термогравиметрия; 2 – дилатометрия; 3 – температура.

При поиске критических значений цикла балки для производственных проходных печей с использованием лабораторного оборудования проведен ряд исследований процесса спекания при различных режимах нагрева топливных таблеток, полученных по «сухой» технологии. На рис. 8 и в табл. 1 представлены результаты этих исследований.

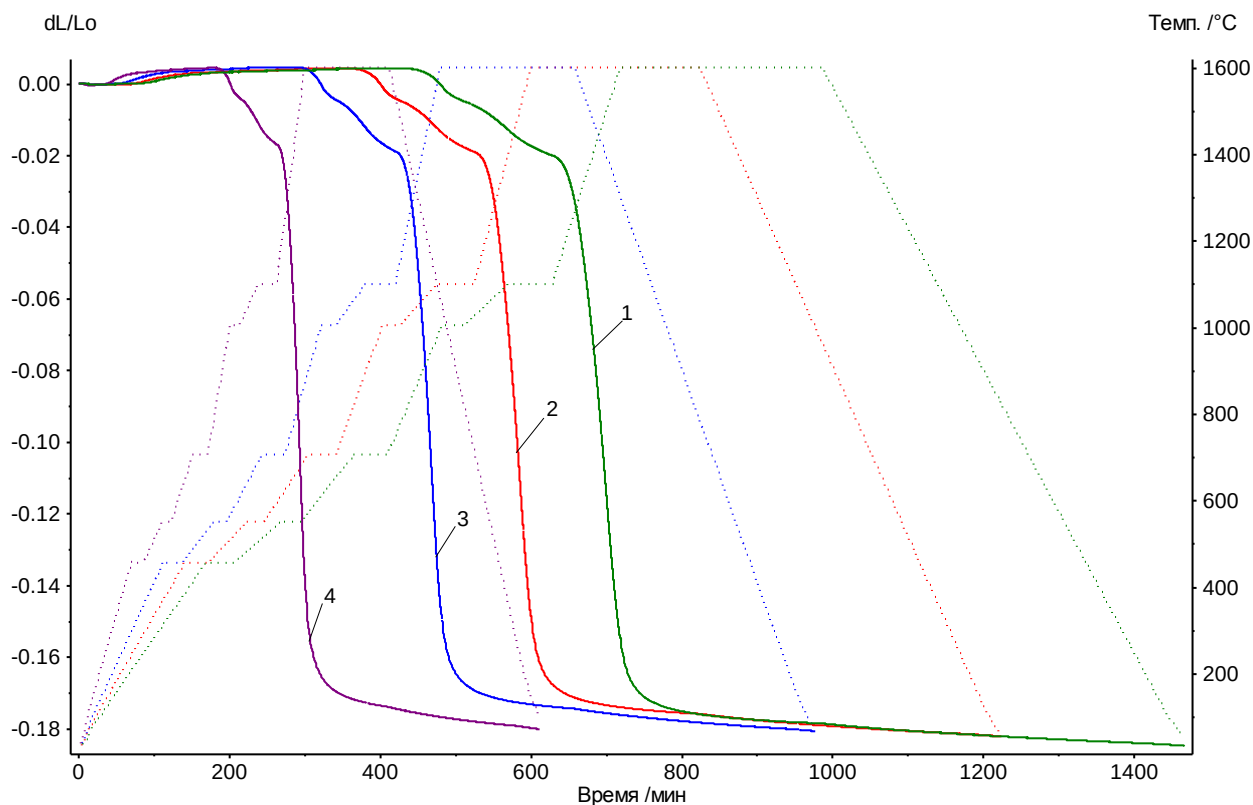


Рис. 8. Сравнение зависимости изменения усадки от времени при спекании UO_2 при имитации режимов спекания ОАО «МСЗ» с циклом балки, мин: 1– 12; 2 – 10; 3 – 8; 4 – 5.

Таблица 1

Технологические характеристики спеченных таблеток.

Оборудование	Цикл балки, мин	Спеченная плотность, г/см ³	Дефекты	Размер зерна, мкм.
<i>Dil 402 C</i>	12	10,50	нет	12–13
	10	10,46	нет	14
	8	10,51	нет	10
	5	10,36	Трещины 30–40 мкм, большое количество пор.	9
ОАО «МСЗ»	12	10,60	нет	16–17

Из результатов керамографии следует, что значительное изменение микроструктуры (и спеченной плотности) происходит при имитации цикла балки 5 мин (рис. 9). При циклах балки 12, 10 и 8 мин микроструктура топливных таблеток практически одинаковая – характеризуется размером зерна 10–14 мкм, мелкой пористостью, отсутствием видимых дефектов. Основными дефектами, вызванными повышенными скоростями нагрева при цикле балки 5 мин, является высокая пористость с размером пор 10–20 мкм и наличие трещин длиной 20–30 мкм по всему объему таблетки.

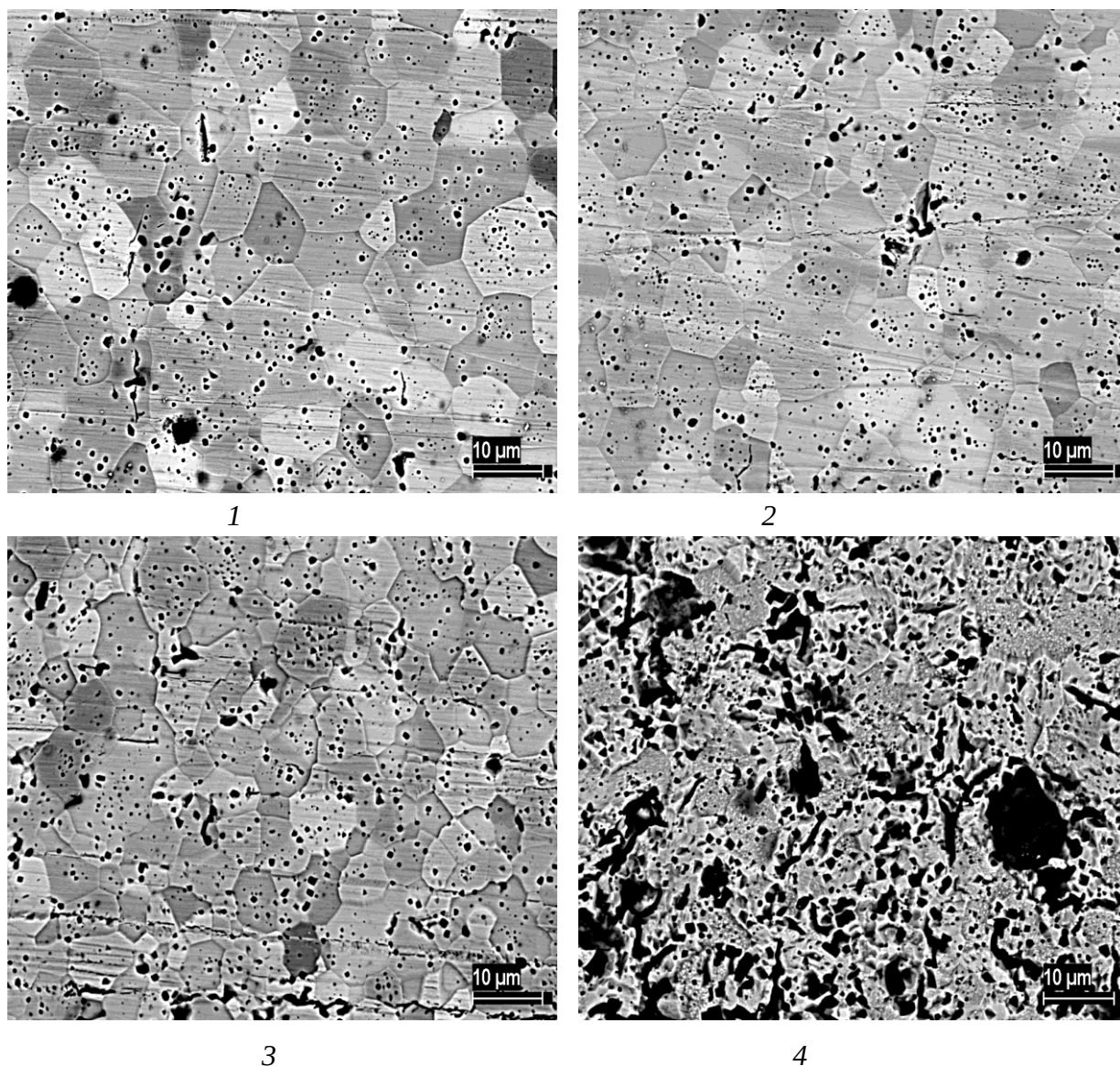


Рис. 9. Микроструктура топливных таблеток, при имитации производственных режимов спекания при цикле балки: 1 – 12; 2 – 10; 3 – 8; 4 – 5 мин.

Следующим этапом лабораторной оптимизации режима спекания, полученного при имитации в производственной печи (режим 1), стало исследование по изменению температур изотермических выдержек при постоянном значении цикла балки 12 мин (рис. 10). Видно, что увеличение температур с первой по третью зоны на 100 °С (режим 2) не оказывает влияние на изменение усадки при спекании, увеличение с четвертой по пятую зоны на 200 °С (режим 3) несколько увеличивает скорость усадки, однако при этом конечная величина усадки остается не изменой. Плотности полученных таблеток по режимам 1, 2 и 3 составляют 10,48–10,52 г/см³.

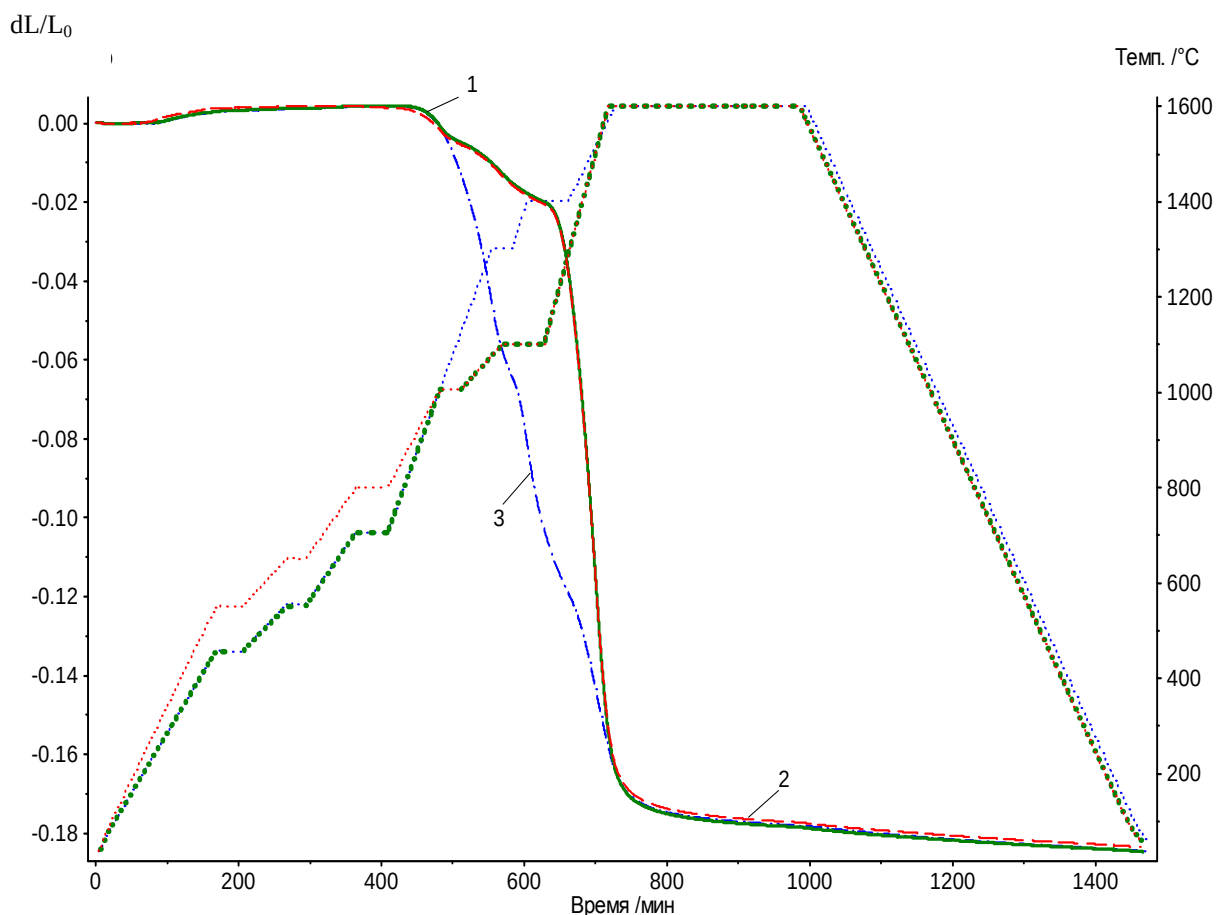


Рис. 10. Сравнение зависимости изменения усадки от времени при спекании UO_2 : 1 – цикл балки 12 мин (имитации режимов спекания ОАО «МСЗ»); 2 – цикл балки 12 мин (увеличение температур с первой по третью зону на $100\text{ }^\circ\text{C}$); 3 – цикл балки 12 мин (увеличение температур с четвертой по пятую зону на $200\text{ }^\circ\text{C}$).

На рис. 11 представлена микроструктура топливных таблеток, спеченных по режимам 1, 2 и 3.

Технологические рекомендации, выданные на основе лабораторных исследований, заключаются в следующем.

1. Оптимальна скорость нагрева должна быть $5\text{--}6\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$.
2. Целесообразно увеличить температуру 4-ой и 5-ой зоны до $1200\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$.
3. Увеличить температуру 1-ой и 2-ой зоны до $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$.

Данные рекомендации внедрены на ОАО «МСЗ» в производственный цикл получения таблетированного топлива, изготовленного по «сухой» технологии. Путем сокращения цикла балки с 20 до 12 мин на 30-40% увеличена производительность печи ВТУ, при спекании топливных таблеток, изготовленных по «сухой» технологии с требованиями по размеру зерна более 25 мкм . Полученные топливные таблетки полностью удовлетворяют требованиям действующих ТУ.

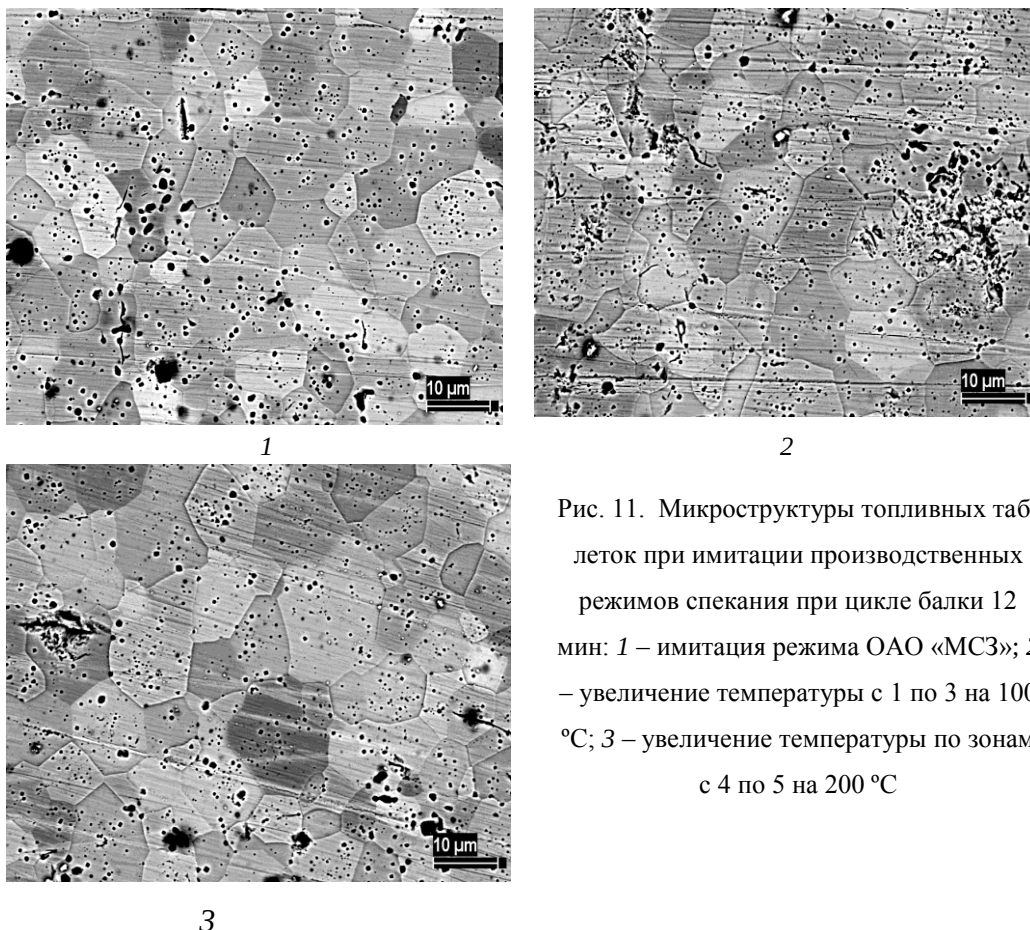


Рис. 11. Микроструктуры топливных таблеток при имитации производственных режимов спекания при цикле балки 12 мин: 1 – имитация режима ОАО «МСЗ»; 2 – увеличение температуры с 1 по 3 на 100 °С; 3 – увеличение температуры по зонам с 4 по 5 на 200 °С

При использовании «мокрой» технологии изготовления пресспорошка, оптимизации режимов спекания недостаточно для сокращения общего времени спекания. Основная проблема заключается в стабильности получения заданной микроструктуры, в частности размера зерна, даже при использовании длительных циклов спекания. Это обусловлено неравномерностью распределения легирующих микродобавок в макро- и микрообъемах таблеток в связи с их относительно низкой дисперсности (средний размер частиц в основном превышает 50 мкм). Данная неравномерность закладывается на стадии приготовления шихты, несколько уменьшается при ее гранулировании, значительно понижается в процессе спекания, но полностью не устраняется даже по его окончании.

Также к недостаткам используемых способов активирования для получения заданной микроструктуры керамического топлива относится их сложность, обусловленная необходимостью проведения целого ряда дополнительных операций при подготовке легирующих оксидов, к которым в общем случае относятся высокотемпературная прокатка отдельных оксидов, их предварительное совместное спекание, тонкое измельчение, выделение из помолотых рабочих фракций и т.п.

Отличительная особенность разработанного способа (подано рационализаторское предложение на ОАО «МСЗ») состоит в том, что активизирующие рост зерна добавки вво-

дятся в диоксид урана не в твердофазном (порошок), а в жидкофазном состоянии - в виде водных растворов соединений, содержащих легирующие элементы. При растворении добавок их размер уменьшается до предельно минимальной величины - до размера молекул. В случае жидкофазного введения добавок в процессе приготовления шихты при контакте порошка диоксида урана с содержащими их водными растворами, происходит пропитывание порошка растворами с глубоким проникновением растворов внутрь частиц и растеканием по всей поверхности порошка с образованием на ней очень тонких адсорбционных слоев. При этом достигается высокая степень равномерности распределения жидкой фазы по всему объему шихты, практически не зависящая от концентрации в ней растворенных добавок. На этапах получения пресс-порошка и прессования таблеток уровень равномерности распределения жидкой фазы еще более повышается. Далее на стадии спекания таблеток добавки в таблетке претерпевают следующие физико-химические изменения на разных этапах режима спекания. При температуре 100...200⁰С происходит удаление из таблетки влаги, в том числе адсорбированной и химически связанной, и кристаллизация и осаждение на поверхности диоксида урана солей нитрата алюминия и силиката натрия. В диапазоне температур 500...700⁰С эти кластеры претерпевают химические изменения и превращаются в кластеры оксидов алюминия и кремния еще меньших размеров с одновременным выделением в газовую среду летучих окислов и кислорода. В результате во всем объеме таблетки еще далеко до начала ее спекания устанавливается такая высокая степень микрообъемного распределения оксидов алюминия и кремния.

Таким образом, разработанный способ обеспечивает целый ряд преимуществ:

- резкое (от 3 до 5 раз) раз уменьшение количеств добавок при изготовлении таблеток с фиксированным размером зерна;
- повышение стабильности микроструктуры таблеток с одновременным уменьшением разброса зерен по размерам;
- возможность сокращения времени и понижения температуры спекания таблеток при сохранении их свойств;
- повышение ядерной чистоты топлива.

Разработанный способ исключает необходимость в проведении трудоемких операций по подготовке легирующих добавок (прокалка оксида алюминия, измельчение оксидов алюминия и кремния, выделение из помолов рабочих фракций) и аппаратного оформления операции их введения в порошок диоксида урана. Все это заменено простым растворением в воде расчетных количеств солей, содержащих легирующий элемент, и введением этих растворов либо напрямую в диоксид урана либо в «жидкий» пластификатор в случае «мокрой» схемы приготовления пресс-порошка. При массовом производстве топлива по

«мокрой» технологии добавки, целесообразно вводить в дисциллированную воду, которую использовать затем для приготовления модифицированного (с добавками) пластификатора.

На рис. 12, 13 представлены полученные результаты.

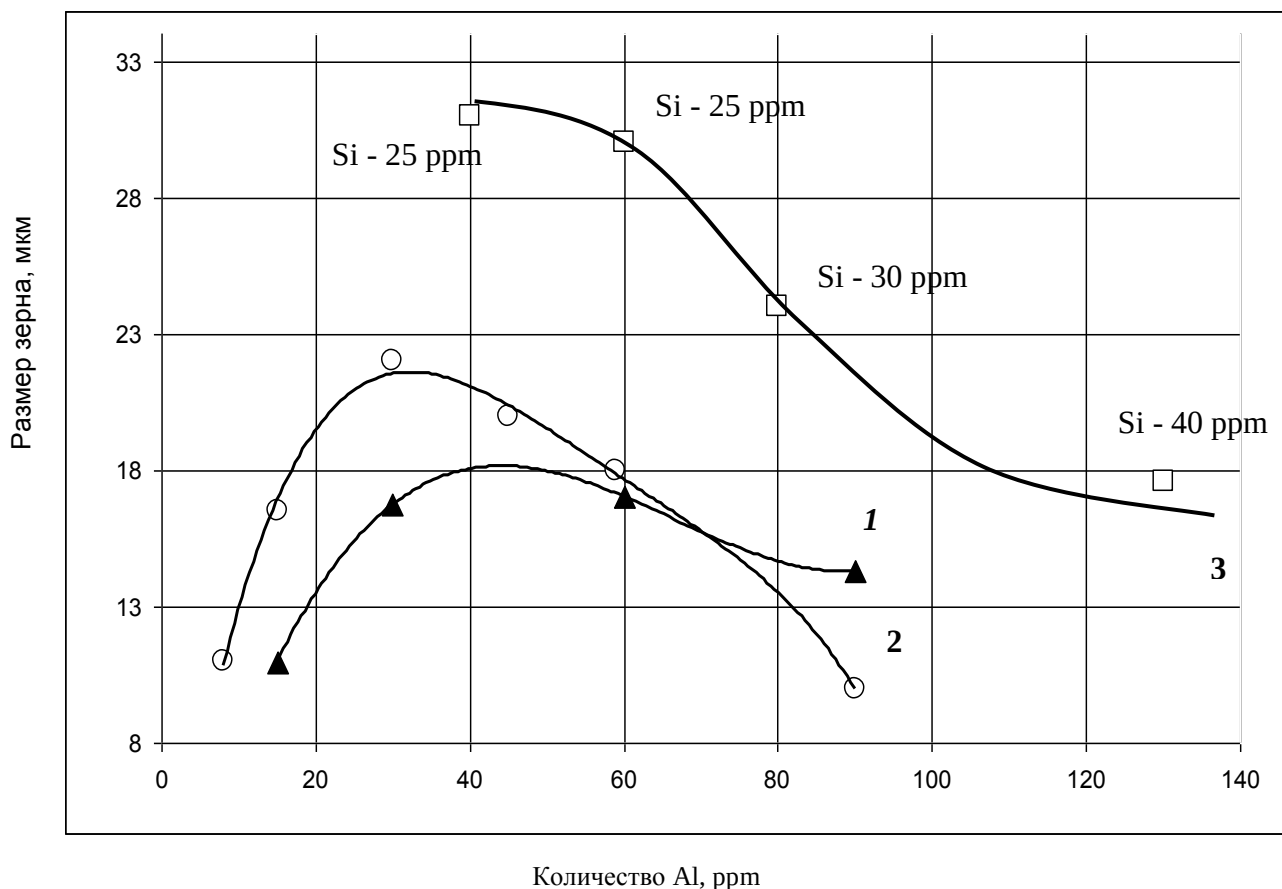


Рис. 12 Зависимость размера зерна в топливных таблетках от способа введения легирующих компонентов и их количества: 1 – введение легирующих добавок (только Al) на стадии получения порошка UO_2 ; 2 – введение растворимых легирующих добавок нитрата алюминия на стадии изготовления пластификатора; 3 – введение растворимых легирующих добавок нитрата алюминия и силиката натрия на стадии изготовления пластификатора.

В производственных условиях в технологии легирования в зависимости от требований к топливным таблеткам (микроструктуре) меняется лишь процедура приготовления пластификатора. Так, при изготовлении штатных таблеток (зерна размерами до 10 мкм) для приготовления пластификатора используется чистая дистиллированная вода, а для таблеток с размером зерна 16–18 мкм также вода, но с добавкой нитрата алюминия из расчета содержания его в порошке 30–40 ppm. Наконец, для изготовления таблеток со средним размером зерна 25 мкм потребуется вода, в которую помимо нитрата алюминия подмешивается силикат натрия (жидкое стекло) в количествах 15–25 ppm в расчете на чистый кремний.

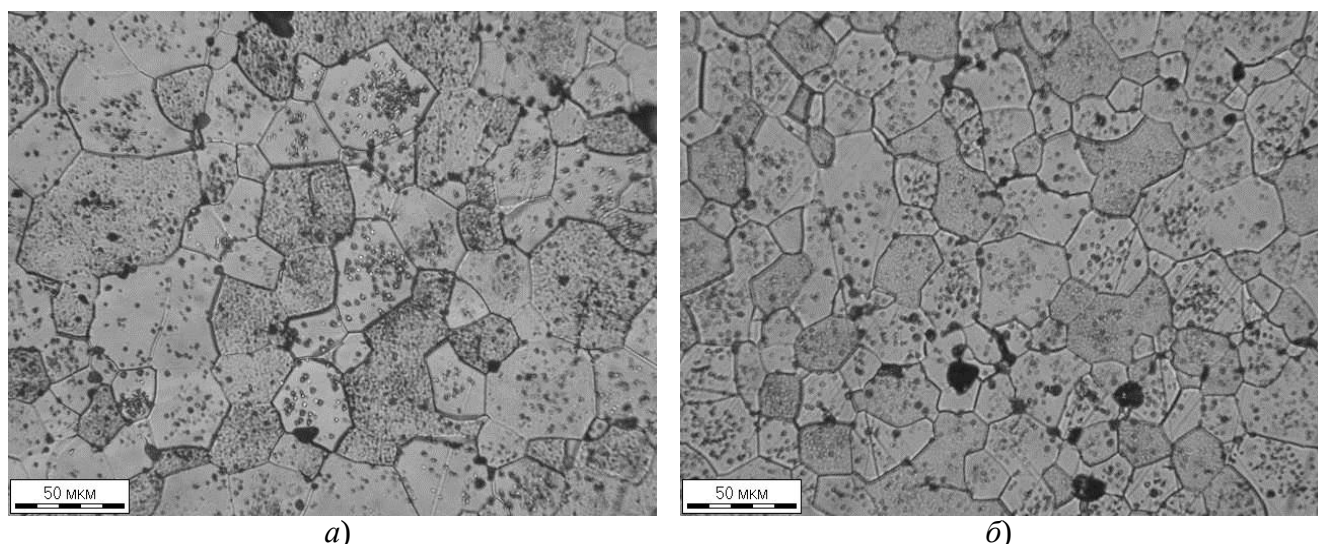


Рис. 13. Микроструктура топливных таблеток при спекании с циклом балки 18 мин: а) – при введении растворимых легирующих добавок в количестве 40/25 ppm алюминия/кремния соответственно, размер зерна 32-34 мкм; б) – штатная технология легирования при введении мелкодисперсных частиц 150/50 ppm алюминия/кремния соответственно, размер зерна 26-28 мкм.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые показано различие процесса спекания топливных таблеток, произведенных по «сухой» и «мокрой» технологиям изготовления пресспорошка (гранулята). Установлено, что начало спекания топливных таблеток, изготовленных по «сухой» технологии характеризуется температурным интервалом 1000–1100 °С, а для таблеток, изготовленных по «мокрой» технологии, начало спекания характеризуется температурой 900 °С.
2. Впервые проведен комплексный анализ, включающий дилатометрические исследования и термогравиметрический анализ таблеток, произведенных по «мокрой» и «сухой» технологиям, и установлено, что при «мокрой» технологии в интервале 150–400 °С происходит потеря массы образца порядка 1 % от общей массы таблетки. В интервале температур 900–1000 °С убыль массы связана с началом восстановления диоксида урана до стехиометрического значения. При «сухой» технологии основная потеря массы порядка 1,2% происходит в интервале температур 200–450°С.
3. Проведено экспериментальное опробование спекания топливных таблеток, имитирующее производственные технологические режимы в проходных печах, которое позволило провести полную имитацию температурного профиля на лабораторном оборудовании. Характеристики (плотность, средний размер зерна) топливных таблеток, полученных на лабораторном оборудовании, полностью совпадают с аналогичными характеристиками таблеток, изготовленных в производственных условиях.
4. При использовании установки *Dil 402 C, STA-409 CD* произведена лабораторная оптимизация температурных режимов спекания с позиции уменьшения общего времени спекания. Показано, что увеличение температур первых зон на 100–200 °С и, как следствие, установление необходимых скоростей нагрева 5–6 °С/мин между зонами позволит сократить цикл

балки при спекании топливных таблеток, изготовленных по «сухой» технологии от 12 до 8 мин.

5. Технологические рекомендации на основе лабораторных исследований в полном объеме внедрены в производственный цикл получения таблетированного топлива, изготовленного по «сухой» технологии. При этом увеличена производительность печи ВТУ на 30–40% при сокращении цикла спекания с 20 до 12 мин. На оптимизированных режимах спекания произведено более 15 тон продукции, которая полностью удовлетворяет требованиям действующих ТУ.

6. Проведен анализ существующих и возможных способов введения в порошок диоксида урана легирующих микродобавок для увеличения размера зерна таблеток. Показана предпочтительность с точки зрения практической реализации способов, базирующихся на введении их на стадии приготовления пресспорошков, которые основаны на совместном одновременном введении легирующих микродобавок с добавками связующих и смазывающих веществ.

7. Внедрение нового способа легирования позволит унифицировать технологию легирования топливных таблеток при различных требованиях к микроструктуре. Опробование данного способа также позволило сократить на 10–15% общее время спекания.

Основные публикации по теме диссертации.

1. Баранов В.Г., Иванов А.В., Кузьмин Р.С., Петров И.В., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Особенности процесса спекания таблетированного оксидного ядерного топлива. – Атомная энергия, 2011, т. 110, вып.3, с. 146-149.

2. Баранов В.Г., Хлунов А.В., Курина И.С., Иванов А.В., Тенишев А.В., Тихомиров Г.В., Тимошин И.С. Комбинированная таблетка ядерного топлива. Патент RU 2427 936 C1 МПК G21C 3100, опубл. 27.08.2011. Бюл. №24.

3. Баранов В.Г., Хлунов А.В., Курина И.С., Иванов А.В., Тенишев А.В., Тихомиров Г.В., Тимошин И.С. Способ изготовления керамических топливных таблеток для тепловыделяющих элементов ядерного реактора. Патент RU 2421 834 C1 МПК G21C 3102, опубл. 20.06.2011. Бюл. №17.

4. Баранов В.Г., Хлунов А.В., Курина И.С., Иванов А.В., Петров И.В., Тенишев А.В., Тимошин И.С. Способ изготовления таблеток ядерного оксидного топлива. Заявка № 2010129381 от 16.07.2010. Положительное решение о выдаче патента от 23.03.2011 г.

5. Баранов В.Г., Девятко Ю.Н., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В., Хомяков О.В. Теоретический анализ процесса спекания таблеток оксидного ядерного топлива. – Ядерная физика и инжиниринг, 2010, Т-1, вып. 5, с.398-407.

6. Баранов В.Г., Иванов А.В., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Дилатометрические исследования процесса спекания оксидного ядерного топлива. Труды научной сессии НИЯУ МИФИ-2010. Том 2:, с. 142-145.
7. Баранов В.Г., Иванов А.В., Кузьмин Р.С., Петров И.В., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Закономерности процесса спекания таблетированного оксидного ядерного топлива. Труды XIX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, 06–12.09.2010 г.), с. 277-278.
8. Баранов В.Г., Иванов А.В., Петров И.В., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Определение основных параметров процесса спекания топливных таблеток, произведенных по различным технологиям. Труды научно-технической конференции ОАО «ТВЭЛ» «Ядерное топливо нового поколения для АЭС. Результаты разработки, опыт эксплуатации и направления развития» (НТК-2010), с 68.
9. Баранов В.Г., Завалишин Е.Н., Иванов А.В., Петров И.В., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Оптимизация технологических режимов спекания топливных таблеток, изготовленных по «сухой» технологии. Международный молодежный научный форум «Ядерное будущее», Москва 2011 г.. с 21-22.
10. Баранов В.Г., Иванов А.В., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Исследование процесса спекания таблетированного оксидного ядерного топлива. Молодежная научно-техническая конференция «Эксперимент-2010», ОКБМ, г. Нижний Новгород, с. 35.
11. Баранов В.Г., Кузьмин Р.С., Тарасов Б.А., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Изменение состава газовой среды при спекании диоксида урана. Труды научной сессии НИЯУ МИФИ-2011, с. 43.
12. Гаврилина Т.Н., Завалишин Е.Н., Иванов А.В., Тимошин И.С. Определение активности исходного порошка диоксида урана. Труды научной сессии МИФИ-2009г.. с. 34.
13. Баранов В.Г., Иванов А.В., Кузьмин Р.С., Петров И.В., Тенишев А.В., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Некоторые параметры процесса спекания таблеток уран-гадолиниевого оксидного топлива. – Атомная энергия, 2011 (в печати)
14. Баранов В.Г., Кузьмин Р.С., Тенишев А.В., Тарасов Б.А., Тимошин И.С., Хлунов А.В. Изменение состава газовой среды при спекании диоксида урана. – Ядерная физика и инжиниринг, 2011 (в печати)