

*На правах рукописи*

**Федотов Андрей Вячеславович**

**ОСОБЕННОСТИ АТОМНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ  
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-) ПОРОШКОВ  
ОКСИДОВ УРАНА**

01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени кандидата  
физико-математических наук

Автор:

Москва – 2007

Работа выполнена в отраслевой научно-исследовательской лаборатории «Ультрадисперсные (нано-) материалы» Московского инженерно-физического института (государственного университета).

Научный руководитель: Зав. лаб. МИФИ, д.ф.-м.н. Петрунин В.Ф.

Официальные оппоненты: Начальник отдела института реакторных материалов и технологий ФГУ РНЦ «Курчатовский институт», д.ф.-м.н., профессор Соменков В.А.

Профессор МИФИ, д.т.н. Алымов М.И.

Ведущая организация: ФГУП ГНЦ РФ «Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского»

Защита состоится 11.04.2007г. в 17<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 в Московском инженерно-физическом институте по адресу: г. Москва, Каширское шоссе, 31, конференц-зал главного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_марта\_\_ 2007г.

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

Кудрявцев Е.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В связи с использованием оксидов урана в ядерной энергетике в качестве основного материала тепловыделяющих элементов, интерес к системе уран-кислород, возникший более шестидесяти лет назад, не ослабевает по сегодняшний день. Несмотря на всесторонний анализ системы U-O, до сих пор имеются расхождения в интерпретации результатов различными авторами и в объяснении отдельных её деталей.

Из всех систем металл-кислород U-O – одна из наиболее сложных. Так как урану свойственно несколько валентностей и степеней окисления, в этой системе появляются многочисленные полиморфные модификации и твердые растворы, обнаружен целый ряд соединений переменного состава и метастабильных фаз. В литературе сообщается про существование, по крайней мере, 10 окислов урана и 14 их модификаций. По мере увеличения содержания кислорода в оксидных соединениях урана фазовые соотношения и структура самих фаз становятся все более сложными. Структурные и фазовые превращения в процессе окисления  $UO_2$  на воздухе до форм  $U_3O_7$  и  $U_3O_8$  интенсивно изучаются последние 50 лет вследствие особой важности сухого хранения и последующего захоронения отработанного ядерного топлива, хранения порошков, а так же некоторых вопросов переработки топлива. Но структура метастабильных фаз  $U_3O_7$  на сегодняшний день точно не установлена. Поскольку при фазовых переходах  $UO_2 \rightarrow U_3O_7/U_4O_9 \rightarrow U_3O_8$  происходит сначала увеличение плотности, а затем её уменьшение (примерно на  $\approx 23\%$ ), такие процессы могут негативно повлиять на оболочку твэла во время эксплуатации или при обращении с отработанным топливом. Подробное знание кинетики и механизма образования  $U_3O_8$  имеет не только научное значение, оно необходимо для определения приемлемых верхних температурных пределов при хранении на воздухе отработанного топлива.

Для развития атомной энергетике в XXI веке требуется создание новых материалов с более длительным ресурсом эксплуатации в условиях повышенных температур и радиации. Наноструктурные материалы открывают для этого большие возможности, но изучение системы U-O в ультрадисперсном (УД) (наноструктурном) состоянии (с размером морфологических элементов материала  $\leq 100$  нм), при переходе в которое могут изменяться и структура и физико-химические свойства оксидов урана, находится на начальном уровне. Чтобы использовать их на практике, необходимо определить возможные изменения фазовой диаграммы U-O по сравнению с равновесным состоянием, а также параметры атомно-кристаллической

структуры образующихся фаз, чтобы учесть при разработке технологических процессов изготовления топлива с их использованием, а также при его хранении, транспортировке и эксплуатации.

**Целью работы** было определение особенностей атомно-кристаллической структуры оксидов урана ( $2 < O/U \leq 2,37$ ) в УД (наноструктурном) состоянии, возможного изменения температур соответствующих фазовых переходов и условий стабильности ультрадисперсных порошков при хранении для применения их при разработке топливных материалов новых АЭС.

**Научная новизна.** Впервые проведено нейтроноструктурное определение особенностей параметров атомно-кристаллической и наноструктуры ультрадисперсных порошков (УДП) оксидов урана сверхстехиометрического состава ( $O/U \leq 2,37$ ), что позволило установить снижение области существования фаз  $UO_{2+x}$ ;  $\beta U_4O_9$ ;  $\beta U_3O_7$ ;  $\alpha U_3O_8$  в УД состоянии. Обнаружены влияние значительной поверхностной энергии, проявляющегося через уменьшение межатомных расстояний (объёма элементарной ячейки) в УДП, практическая неизменность параметров атомно-кристаллической структуры при хранении УДП от полутора до трёх лет, сохранение наноструктуры при различных режимах хранения и температурной обработки. Впервые определены значения среднеквадратичных смещений атомов кислорода тетрагональной фазы  $\beta U_3O_7$  (0,16-0,18 Å), которые примерно в 2-2,5 и 1,1-1,3 раза больше соответствующих значений стехиометрического  $UO_2$  и сверхструктурного  $\beta U_4O_9$ . Предложены условия получения фазы  $\beta U_4O_9$  в наноструктурном состоянии из УДП с  $O/U > 2,25$  с помощью металлотермии.

**Практическая ценность работы.** Полученные результаты являются научным обоснованием использования УДП оксидов урана в качестве добавок к шихте топливных таблеток для снижения температуры их спекания и/или улучшения их физико-технических характеристик (повышение размера зерна и пластичности, уменьшение радиационного доспекания). Информация о параметрах атомно-кристаллической и наноструктуры УДП оксидов урана помогает оптимизировать процесс их получения с требуемыми физико-химическими свойствами и фазовым составом. Данные по стабильности УДП при хранении или окислении обосновывают безопасность и экономическую целесообразность их использования в промышленном производстве при изготовлении топливных таблеток.

**На защиту в диссертации выносятся следующие положения:**

1. Обнаружение снижения температуры фазовых границ  $UO_{2+x}$  –  $U_3O_7$  –  $U_3O_8$  в УД (наноструктурном) состоянии по сравнению с крупнокристаллическим состоянием.

2. Установление уменьшения межатомных расстояний (объёмов элементарных ячеек) в УД (наноструктурном) состоянии оксидов урана благодаря влиянию значительной поверхностной энергии, проявляющегося через изменение периодов решётки.
3. Обнаружение влияния микроструктуры УДП оксидов урана (формы частиц) на характер изменения их наноструктуры при фазовых превращениях, проявляющееся так, что при сфероподобной форме частиц рост области когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений имеет монотонный характер, а при бесформенных частицах эти характеристики имеют максимумы. При полном окислении тетрагональной фазы  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  до октаоксида триурана происходит уменьшение значений ОКР.
4. Доказательство стабильности наноструктуры УДП оксидов урана при герметичном хранении в атмосфере аргона, а также её сохранение при хранении на воздухе (по крайней мере, в течение несколько лет) и в процессе термообработки (при 100, 200, 250, 300 и 350°C).
5. Определение условий получения тетрагональной фазы  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  путём окисления УДП  $\text{UO}_{2,29}$  и  $\text{UO}_{2,32}$  в результате последовательной термообработки на воздухе, а также кубической фазы  $\beta\text{U}_4\text{O}_9$  в результате герметичной термообработки УДП  $\text{UO}_{2,29}$  в атмосфере аргона.

**Апробация работы:** Результаты работы докладывались на V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем» (Екатеринбург, 2000г.); VII Европейской конференции по передовым материалам и процессам «EUROMAT 2001» (Римини, Италия, 2001г.); конференции материаловедческих Обществ России «Новые функциональные материалы и экология» (Ершово, Московская обл., 2002г.); конференции «Материалы ядерной техники. Радиационная повреждаемость и свойства – теория, моделирование, эксперимент» (Агой, Краснодарский край, 2003г.); Научных сессиях МИФИ-2000, 2002, 2005-2007; VII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем» (Ершово, Московская обл., 2005г.); XIX Совещании по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированного состояния (Обнинск, Калужская обл., 2006г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 7 научных работ. Из них 3 печатных.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, списка литературы и приложения. Объём работы 95 стр., 42 рис., 11 табл., 49 прил. Список литературы содержит 160 наименований.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР МИФИ по

отраслевой целевой программе «Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии» Министерства РФ по атомной энергии и Федерального агентства по атомной энергии, и отраслевой программе ОАО «ТВЭЛ» «Эффективное топливо использование на АЭС в период 2002-2005 г.г. и на перспективу до 2010 г.», а также по Федеральной целевой программе «Исследования по приоритетным направлениям развития России на 2002-2006 г.г.».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

После описания актуальности темы, формулирования цели исследования и основных положений, выносимых на защиту, в Главе 1 диссертации приведён обзор литературных данных о фазовых соотношениях (рис. 1) в системе U-O (область  $UO_2-UO_{2,67}$ ), поведении диоксида урана при окислении (вопросы пирофорности и стабильности во время хранения, механизм и кинетика окисления), специфике материалов в УД (наноструктурном) состоянии. В выводах к Главе 1 подытоживается, что окисление кубического  $UO_{2+x}$  до стабильного оксида  $U_3O_8$  идёт через тетрагональные фазы  $\alpha/\beta U_3O_7$ , которые

являются неравновесными (метастабильными) по данным различных авторов. Скорость окисления  $UO_2$  прямо пропорциональна удельной поверхности исходных образцов и температуре, а образование высшего оксида  $U_3O_8$  сопровождается увеличением удельной поверхности частиц. Отсутствуют надёжные экспериментальные подтверждения теоретических работ по определению расположения атомов кислорода в структуре тетрагональных фаз. На сегодняшний день существует всего несколько работ по изучению окисления  $UO_2$  в УД состоянии, и практически нет данных по особенностям его атомно-кристаллической структуры и механизму окисления в таком состоянии.

На основании изучения литературных предпосылок были сформулированы следующие задачи данной работы:

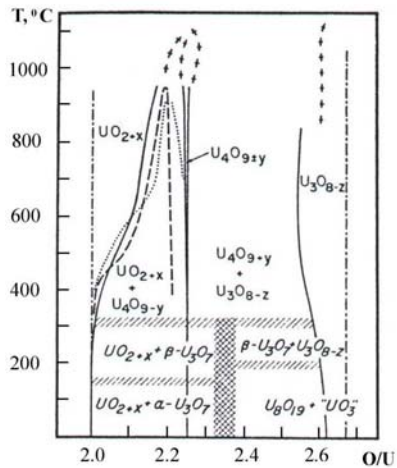


Рис. 1: Диаграмма оксидных фаз урана в области  $UO_2-U_3O_8$ .

- определить влияние уменьшения размеров кристаллитов до 10-40 нм на значения параметров атомно-кристаллической структуры УДП  $UO_{2+x}$ , а также на возможное изменение границ соответствующих фазовых переходов;
- выявить отличия окисления оксидов урана в УД состоянии от окисления крупнокристаллического порошка при термообработке на воздухе;
- установить условия стабильности/нестабильности наноструктуры УДП оксидов урана в зависимости от времени хранения и различных режимов термообработки.

В Главе 2 описываются способы получения УДП оксидов урана, использованные дифракционные методики и исследовательское оборудование. В качестве объектов исследования, использованных в данной диссертационной работе, изучены образцы УДП оксидов урана с различной удельной поверхностью (рис. 2) и, как следствие, различным кислородным коэффициентом (КК):  $UO_{2,16}$ ,  $UO_{2,18}$ ,  $UO_{2,23}$ ,  $UO_{2,29}$ ,  $UO_{2,32}$  и  $UO_{2,37}$ .

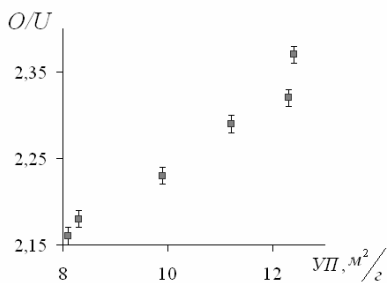


Рис. 2: Зависимость степени окисления порошков от удельной поверхности.

Образец  $UO_{2,29}$  был изготовлен плазмохимическим способом, остальные – АДУ-способом (через аммонийдиурат в качестве прекурсора). Для сравнения специфики параметров их атомно-кристаллической структуры и характера окисления рассматривался образец крупнокристаллического порошка оксида урана  $UO_{2,06}$  (удельная поверхность  $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$ ), изготовленный по промышленной газопламенной технологии.

Термообработка образцов проводилась в муфельной печи СУОЛ-04: на воздухе последовательно в кварцевой кассете при 100, 200, 250, 300 и 350°C; без доступа кислорода в титан-циркониевой кассете при 500, 600 и при 700, 800°C с доступом кислорода в течение трёх часов при каждой температуре.

Для изучения особенностей атомно-кристаллической и наноструктуры, а также фазовых соотношений образцов оксидов урана до и после различных режимов термообработки в работе были использованы следующие дифракционные методы (с использованием программы полнопрофильного анализа FullProf):

- рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (с

использованием дифрактометра ДРОН-УМ1 с излучением  $\text{CuK}\alpha$  и  $\text{CoK}\alpha$ );

- нейтронструктурный и нейтронофазовый анализ (с использованием установки с суперпозиционной системой регистрации нейтронов на базе дифрактометра «JOHN CURRAN» с длиной волны монохроматических нейтронов  $\lambda \approx 1,06 \text{ \AA}$ ).

Анализ зависимости величины физического уширения дифракционных максимумов всех образцов УДП по сравнению с эталонными образцами никеля и оксида кремния от угла рассеяния, оценки наличия дефектов упаковки ГЦК структуры  $\text{UO}_{2+x}$  (менее 0,1 ат. %) и негомогенности по  $x$  позволили сделать вывод о вкладе в уширение в основном малого размера ОКР и микроискажений. Разделение вкладов проводилось методом аппроксимаций по пикам кратного отражения (101)-(404) в случае нейтронографии и (101)-(303) в случае рентгенографии.

Значения удельной поверхности и КК измерялись соответственно методом ртутной порометрии (установка “Porosimeter 4000” фирмы “Karlo Erba”) и гравиметрическим весовым методом.

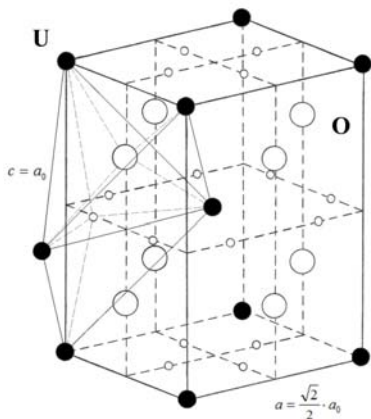


Рис. 3: ОЦТ модель структуры сверхстехиометрических оксидов урана  $\text{UO}_{2+x}$  ( $a_0$  – период ГЦК модели). Маленькими кружками показаны положения частично занятых тетрапоров.

В Главе 3 рассмотрены вопросы применимости объёмно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) модели структуры сверхстехиометрических оксидов урана  $\text{UO}_{2+x}$  (рис. 3); особенности их атомно-кристаллической и наноструктуры, а также фазового состава в УД состоянии; стабильности УДП на воздухе и при герметичном хранении. Обработка измеренных нейтронограмм УДП оксидов урана по ОЦТ модели показала несостоятельность факторов недостоверности (как брэгговского, так и профильного) на величину до 4 % по сравнению с общепринятой ГЦК моделью, что говорит о лучшей её применимости. Возможность определения сверхстехиометрии  $\text{O/U}$  из заселённости дополнительных

атомов кислорода была использована на примере образцов  $\text{UO}_{2.06}$ :  $\text{O/U}$



= 2,03(2);  $UO_{2,16}$ : O/U = 2,14(2);  $UO_{2,18}$ : O/U = 2,16(2) и  $UO_{2,23}$ : O/U = 2,23(3). Из расчётных данных видно, что дополнительные атомы кислорода большей частью заполняют разупорядоченно тетрапоры ОЦТ структуры УДП  $UO_{2+x}$ , а для образца крупнокристаллического порошка  $UO_{2,06}$  примерно половина дополнительных атомов кислорода находится в хемосорбированном и/или физически адсорбированном состоянии на его поверхности.

Анализ угловых положений и интенсивностей пиков нейтронограмм УДП свидетельствует об уменьшении доли кубической фазы с ростом значения КК и, соответственно, о начале фазового перехода в один из тетрагональных оксидов  $\alpha/\beta U_3O_7$ . Заметное изменение дифракционных максимумов на нейтронограммах УДП  $UO_{2,29}$ ,  $UO_{2,32}$  и  $UO_{2,37}$ , подтверждённое рентгеновскими данными (рис. 4), также свидетельствует о присутствии большого количества тетрагональной фазы. Характер изменения интенсивностей объясняется наличием помимо кубического оксида  $UO_{2+x}$  тетрагональных оксидов  $\alpha U_3O_7$  у образцов  $UO_{2,18}$ ,  $UO_{2,23}$ ,  $UO_{2,29}$  и  $\beta U_3O_7$  у образцов  $UO_{2,32}$ ,  $UO_{2,37}$ .

Нейтронограммы УДП, начиная с  $UO_{2,18}$ , обнаружили наличие «размытых» областей (диффузное рассеяние), трансформирующиеся с ростом значения КК в отражения с межплоскостными расстояниями в пределах 2,34-2,15 Å, схожие со сверхструктурными пиками фазы  $\beta U_4O_9$ . Это указывает на то, что исследованные УДП имеют неупорядоченную или слабо упорядоченную кислородную подрешётку.

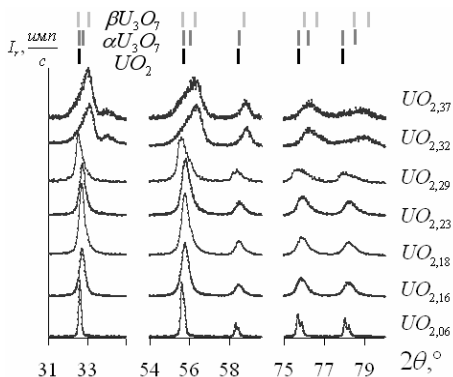


Рис. 4: Участки рентгенограмм оксидов урана, иллюстрирующие фазовые состояния при различном отношении O/U.

Количественный фазовый анализ дифракционных данных позволил определить наличие  $\alpha$ -фазы октаоксида триурана ( $U_3O_8$ ). В силу малой интенсивности пиков фазы  $U_3O_8$  считалось, что из гомологического ряда возможных оксидов присутствует только оксид с орторомбической структурой. Наличие у образцов УДП  $UO_{2,32}$  и  $UO_{2,37}$  более высокого (по сравнению с  $UO_{2+x}$ ) оксида  $\beta U_3O_7$ , а также у образцов, начиная с КК = 2,23 и выше, оксида  $U_3O_8$

свидетельствует о начале фазовых переходов  $\alpha\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \beta\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \alpha\text{U}_3\text{O}_8$  уже при комнатной температуре, которые по равновесной фазовой диаграмме (рис. 1) должны начинаться при более высоких температурах (165 и 200°C соответственно). Такое изменение границ фазовых соотношений обусловлено влиянием избыточной поверхностной энергии вследствие высокой удельной поверхности образцов (рис. 2).

Зависимости периодов решётки  $c$  и  $a$  (рис. 5-а,в), их отношения (рис. 5-б) и объёмы элементарных ячеек (рис. 5-г), рассчитанные нейтронографически, от КК подтверждают сделанные выше выводы о фазовом составе исследованных УДП. Согласно данным рис. 5 для УДП с содержанием кислорода до КК = 2,18 значения периодов решётки, их отношений и объёма элементарной ячейки в пределах погрешности совпадают с известной в литературе зависимостью для закалённых от 1100°C образцов  $\text{UO}_{2+x}$  в области  $2,001 \leq \text{КК} \leq 2,224$ , что обусловлено заполнением атомами кислорода вакансий в дополнительных тетраподрешётках ОЦТ структуры  $\text{UO}_{2+x}$  (рис. 3). При значениях КК  $\geq 2,23$  характер зависимостей периодов  $c$ ,  $a$  и их отношений

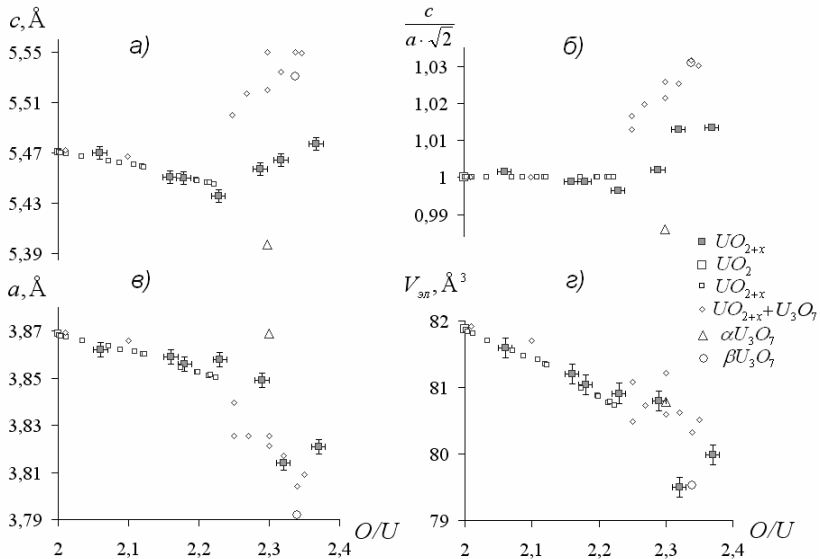


Рис. 5: Периоды ( $a$ ,  $c$ ), их отношения ( $b$ ) и объёмы элементарных ячеек ( $g$ ) оксидов урана разного состава. Незаштрихованные символы - значения для крупнокристаллических оксидов  $\text{UO}_2$ ,  $\text{UO}_{2+x}$  и  $\text{U}_3\text{O}_7$ .

изменяется, что связано с существенным образованием тетрагональных фаз  $\alpha\text{U}_3\text{O}_7$  при КК = 2,23-2,29 и  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  при КК = 2,32-2,37, что в целом согласуется с другими известными литературными данными по окислению крупнокристаллических порошков  $\text{UO}_{2+x}$  при термообработке. Уменьшение объёма элементарной ячейки на величину до 3 % объясняется влиянием высокой удельной поверхности (значительной поверхностной энергии) на внедрение дополнительного кислорода (изменение валентности урана на +5 и, как следствие, сжатие элементарной ячейки) в структуру и поверхностного давления (сжатием приповерхностных атомных слоёв кристаллитов в УДП).

Исходя из сделанных предположений, был определён фазовый состав исследованных УДП оксидов урана (табл.). При этом ОЦТ модель использовалась для обработки дифракционных данных структуры как оксида  $\text{UO}_{2+x}$  ( $c/a \cong \sqrt{2}$ ), так и оксидов  $\alpha/\beta\text{U}_3\text{O}_7$  ( $c/a \neq \sqrt{2}$ ). Согласно представленным фазовым соотношениям можно считать, что значения КК, определённые гравиметрически, включают вклады различного типа сверхстехиометрического кислорода: физически адсорбированного, хемосорбированного и внедрённого в структуру  $\text{UO}_2$ .

Таблица

Образец $\text{UO}_{2+x}$	Фазовый состав
$\text{UO}_{2,06}$	$\text{UO}_{2+x}$
УДП $\text{UO}_{2,16}$	$\text{UO}_{2+x}$
УДП $\text{UO}_{2,18}$	$\text{UO}_{2+x} + \alpha\text{U}_3\text{O}_7$
УДП $\text{UO}_{2,23}$	99% ( $\text{UO}_{2+x} + \alpha\text{U}_3\text{O}_7$ ) + 1% $\text{U}_3\text{O}_8$
УДП $\text{UO}_{2,29}$	97% ( $\alpha\text{U}_3\text{O}_7 + \text{UO}_{2+x}$ ) + 3% $\text{U}_3\text{O}_8$
УДП $\text{UO}_{2,32}$	94% ( $\beta\text{U}_3\text{O}_7 + \text{UO}_{2+x}$ ) + 6% $\text{U}_3\text{O}_8$
УДП $\text{UO}_{2,37}$	93% ( $\beta\text{U}_3\text{O}_7 + \text{UO}_{2+x}$ ) + 7% $\text{U}_3\text{O}_8$

Для всех УДП значения среднеквадратичных смещений  $\sqrt{U^2}$  (рис. б) атомов (как основной, так и дополнительной) кислородной подрешётки существенно превышают (более чем в полтора раза) соответствующие значения крупнокристаллического порошка  $\text{UO}_{2,06}$ , примерно равных смещениям стехиометрического  $\text{UO}_2$ . Увеличение этих значений практически монотонное с ростом КК.

Значения среднеквадратичных смещений атомов урановой подрешётки как крупнокристаллического образца  $\text{UO}_{2,06}$ , так и УДП не имеют строгой зависимости от КК и в пределах погрешности их можно считать равными соответствующим значениям крупнокристаллического стехиометрического диоксида урана.

Исключение составляет только исходный образец  $UO_{2,32}$ , у которого смещения в 1,5 раза больше последних значений.

Определённой зависимости ОКР от КК не наблюдается (рис. 7). Все УДП являются наноструктурными.

Сравнение значений ОКР (20-30 нм) со средними размерами частиц образцов УДП (примерно 0,5-1,0 мкм) определёнными методом ртутной порометрии свидетельствует о

поликристаллическом строении частиц порошков. У крупнокристаллического порошка  $UO_{2,06}$  обнаруженное уширение дифракционных линий обусловлено только

микроискажениями, что объясняется созданием микронапряжений в структуре  $UO_{2+x}$  дополнительными атомами кислорода. Зависимость микроискажений УДП монотонно увеличивается до величины примерно 0,3 % с ростом КК до 2,37. Такие существенные значения микроискажений могут быть обусловлены большим количеством дополнительно неупорядоченно внедрённого в структуру  $UO_{2+x}$  атомов кислорода, поверхностным давлением (натяжением) в нанокристаллитах УДП и большим количеством границ раздела фаз  $UO_{2+x}/\alpha U_3O_7/\beta U_3O_7/\alpha U_3O_8$  в силу высокой удельной поверхности УДП.

Возможное изменение параметров атомно-кристаллической и наноструктуры УДП от времени хранения исследовалась на примере образцов  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$ ,

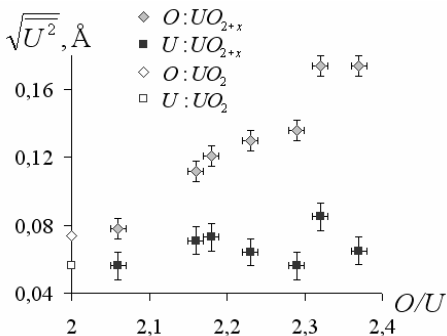


Рис. 6: Среднеквадратичные смещения атомов урана и кислорода порошков оксидов урана. Незаштрихованные символы - значения для  $UO_2$ .

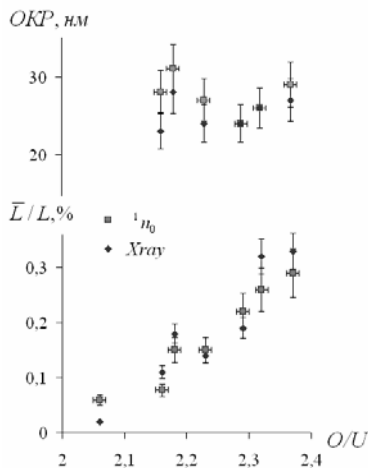


Рис. 7: Зависимости ОКР и микроискажений ( $\bar{L} / L$ ) порошков

причём первый хранился оксидов урана разного состава. герметично в атмосфере аргона, а второй имел свободный контакт с воздухом.

Результаты нейтронографических исследований образцов показали незначительное изменение параметров их атомно-кристаллической структуры по сравнению с исходным состоянием в течение полутора и до трёх лет. Количественное изменение фазового состава не обнаружено. Значения ОКР и микроискажений показали в пределах погрешности практически неизменное нанокристаллическое состояние герметично хранившегося УДП  $UO_{2,29}$ . В УДП  $UO_{2,32}$  значения ОКР и микроискажений увеличились примерно в полтора раза по сравнению с исходным состоянием, что может объясняться разогревом и агломерацией частиц при дальнейшем его окислении.

Такая стабильность параметров наноструктуры может быть обусловлена пассивацией поверхностных слоёв частиц (или кристаллитов) УДП высшим оксидом  $U_3O_8$  без выделения значительной энергии, что указывает на пожаробезопасность таких порошков.

В Главе 4 рассмотрены особенности окисления УДП  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$  при последовательной термообработке на воздухе, а также поведение УДП  $UO_{2,29}$  при герметичной термообработке в атмосфере аргона.

Характер окисления УДП  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$  проявил ряд особенностей по сравнению с крупнокристаллическим порошком  $UO_{2,06}$ , окисление которого в целом согласуется с равновесной фазовой диаграммой (рис. 1). После обработки УДП  $UO_{2,29}$  при  $200^\circ C$  происходит конверсия фазы  $\alpha U_3O_7$  в  $\beta U_3O_7$ , что коррелирует с крупнокристаллическим порошком  $UO_{2,06}$ , в то время как в УДП  $UO_{2,32}$   $\alpha U_3O_7$  не образуется вовсе.

Преобладающее количество фазы  $\beta U_3O_7$  в обоих УДП (после обработки при  $300^\circ C$ ) и её интенсивное окисление до  $U_3O_8$  (после обработки при  $350^\circ C$ ) наблюдаются примерно

на  $50^\circ$  выше, чем у крупнокристаллического образца  $UO_{2,06}$ , что

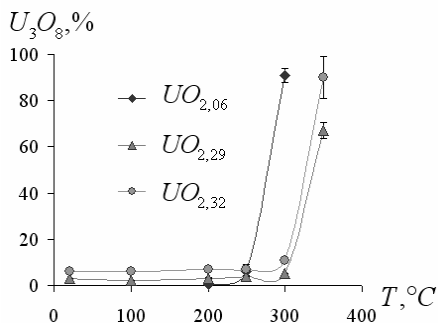


Рис. 8: Доля октаоксида триурана в крупнокристаллическом порошке  $UO_{2,06}$ , УДП  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$  после термообработки при различных температурах.

объясняется пассивацией поверхностных слоёв  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  высшим оксидом  $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$ . УДП  $\text{UO}_{2,29}$  оказывается более стабильным после конечной обработки: содержание фазы  $\text{U}_3\text{O}_8$  достигает 67(4) и 90(4) % соответственно для образцов  $\text{UO}_{2,29}$  и  $\text{UO}_{2,32}$  (рис. 8).

По аналогии с крупнокристаллическим порошком  $\text{UO}_{2,06}$ , анализ соотношения интенсивностей главного пика нейтронограммы УДП  $\text{UO}_{2,32}$  позволяет сделать вывод о сохранении структуры фазы  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  при максимальном содержании октаоксида триурана. В случае УДП  $\text{UO}_{2,29}$  происходит распад тетрагональной фазы  $\text{U}_3\text{O}_7$  на сверхструктурный кубический оксид  $\beta\text{U}_4\text{O}_9$  и орторомбический оксид  $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$  согласно известным данным.

На нейтронограммах образцов УДП после всех температурных обработок вплоть до  $300^\circ\text{C}$  были обнаружены слабые дополнительные отражения в районе 26-30 градусов  $2\theta$ , сильно размытые или перекрывающиеся между собой. Близость по угловым положениям и интенсивностям этих отражений со сверхструктурными отражениями крупнокристаллического образца  $\text{UO}_{2,06}$  при максимальном содержании фазы  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  позволяет сделать вывод о принадлежности их к этому оксиду.

Характер изменения периодов, их отношений и объёмов элементарных ячеек (рис. 9) в целом подтверждает сделанные качественно предположения о соотношении кубических и

тетрагональных фаз. Так, период  $c$  и отношение  $\frac{c}{a\sqrt{2}}$  (где  $a = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot a_0$ ,  $c = a_0$  - период общепринятой ГЦК решётки  $\text{UO}_{2+x}$ ) УДП  $\text{UO}_{2,29}$  близки к соответствующим значениям  $\alpha\text{U}_3\text{O}_7$  после обработок при  $100$  и  $200^\circ\text{C}$ ; период  $a$  и отношение  $\frac{c}{a\sqrt{2}}$  образца УДП  $\text{UO}_{2,32}$  при тех же условиях

ближе к соответствующим значениям  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$ , чем к  $\text{UO}_2$ . Это говорит, как минимум, о двухфазном состоянии УДП оксидов урана:  $\text{UO}_{2+x} + \text{U}_3\text{O}_7$ . После обработки при  $250^\circ\text{C}$  значения указанных параметров для образцов  $\text{UO}_{2,06}$  и  $\text{UO}_{2,29}$  испытывают значительный скачок, отличаясь только его величиной, в сторону значений для  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$ . Установленная для образца  $\text{UO}_{2,32}$  стабильность значений периодов и их отношений с практически неизменным объёмом элементарной ячейки при всех режимах термообработки объясняется высоким содержанием сверхстехиометрического кислорода в структуре и образованием фазы  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$ , минуя  $\alpha\text{U}_3\text{O}_7$ .

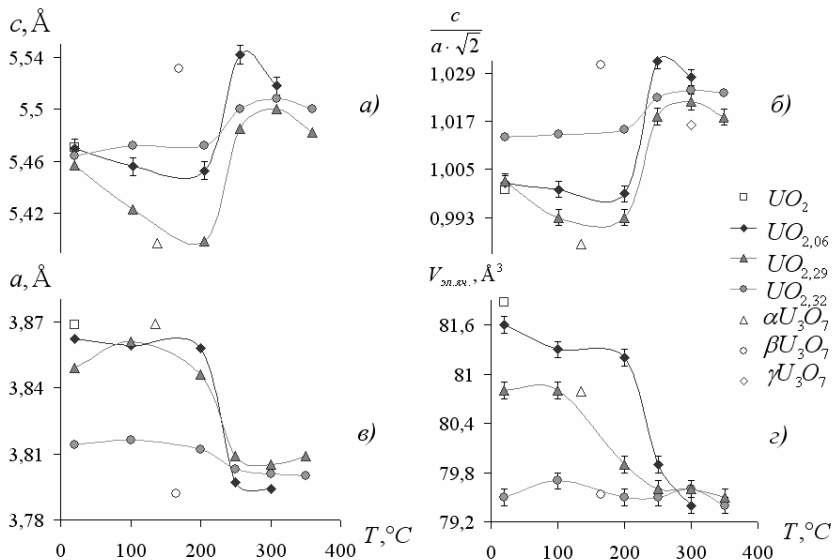


Рис. 9: Зависимости периодов ( $a$ ,  $b$ ), их отношений ( $\delta$ ) и объёмов элементарных ячеек ( $\epsilon$ ) порошков оксидов урана от термообработки. Незаштрихованные символы - значения для крупнокристаллических оксидов  $UO_2$  и  $U_3O_7$ .

Изменение наклона зависимостей периодов и их отношений для крупнокристаллического образца после термообработки при  $250^\circ C$  (значения которых, определённые нейтроно- и рентгенографией, практически совпали) и при  $300^\circ C$  для образцов УДП обусловлено фазовым превращением  $\beta U_3O_7$  в  $\gamma U_3O_7$  – наименее изученную фазу из  $U_3O_7$  с отношением периодов  $\frac{c}{a\sqrt{2}} \cong 1,016$  (рис. 9-б).

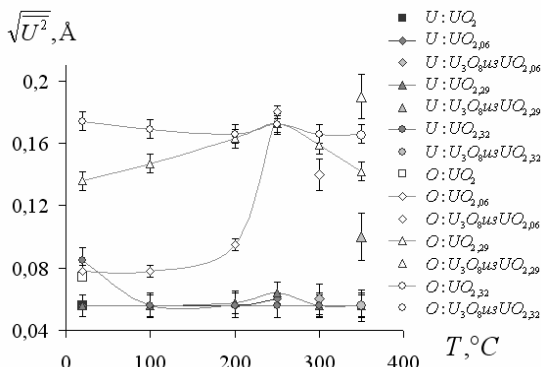


Рис. 10: Зависимости среднеквадратичных смещений атомов урана и кислорода для крупнокристаллического порошка  $UO_{2,06}$ , УДП  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$  после термообработки при различных температурах.

На рис. 10 показаны зависимости значений среднеквадратичных смещений  $\sqrt{U^2}$  атомов урана и кислорода из положения равновесия вдоль нормали к отражающим плоскостям в зависимости от температурной обработки. Видно, что атомы металлической подрешётки всех образцов в процессе обработки имеют смещения, сравнимые со

значениями смещений стехиометрического диоксида урана (0,056 Å). Тенденция более чем полуторакратного увеличения среднеквадратичных смещений атомов кислорода УДП по сравнению с крупнокристаллическим образцом прослеживается вплоть до обработки при температуре 200°C. Однако у образца  $UO_{2,32}$  кислородные смещения атомов практически не меняются при обработке вплоть до 350°C, а для образца  $UO_{2,29}$  достигают максимума после обработки при 250°C и монотонно уменьшаются в последующем, что может соответствовать превращению  $\alpha U_3O_7$  в  $\beta U_3O_7$  вплоть до 200-250°C и  $\beta U_3O_7$  в  $\gamma U_3O_7$  при 300-350°C. Тогда как после обработки при 250°C значения смещений атомов кислорода образца  $UO_{2,06}$  резко увеличиваются и становятся сравнимы со значениями смещений УДП (0,16-0,18 Å), которые примерно в 2-2,5 и 1,1-1,3 раза больше соответствующих значений стехиометрического  $UO_2$  и сверхструктурного  $\beta U_4O_9$ . Существенные значения смещений атомов кислорода образовавшейся фазы  $\beta U_3O_7$ , которые сохраняются и после конечной температурной обработки, свидетельствуют о значительной искажённости структуры, вызванной внедрением



дополнительных атомов кислорода в междоузлия решётки и увеличением удельной поверхности в процессе окисления до  $U_3O_8$ .

На рис. 11 представлены зависимости значений ОКР и микроискажений от температурной обработки. При всех исследованных режимах образцы  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$  остаются ультрадисперсными (нанокристаллическими) с микроискажениями, достигающими 0,6(1) % в случае образца  $UO_{2,29}$  после обработки при  $350^\circ C$ . Такие большие их значения могут быть обусловлены большой удельной поверхностью УДП, внедрением сверхстехиометрического кислорода в структуру и большим количеством границ раздела фаз  $UO_{2+x}/\alpha U_3O_7/\beta U_3O_7/\alpha U_3O_8$ .

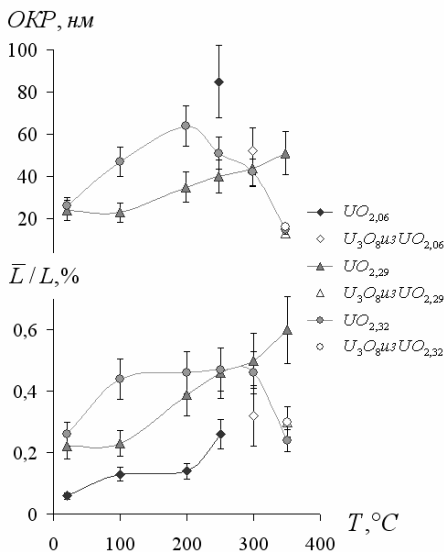


Рис. 11: Зависимости ОКР и микроискажений ( $\bar{L}/L$ ) крупнокристаллического порошка  $UO_{2,06}$ , УДП  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$  после термообработки при различных температурах.

Сравнение микроискажений УДП и крупнокристаллического порошка после термообработки при  $250^\circ C$ , когда значения последнего монотонно возрастают и достигают максимального значения, а фаза  $\beta U_3O_7$  образуется во всех образцах в преобладающем количестве, свидетельствует о существенном вкладе в величину микроискажений УДП высокой удельной поверхности, обуславливающей наноструктурное состояние. Ход зависимости ОКР и микроискажений от температурной обработки для  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$  несколько отличается. УДП  $UO_{2,29}$  оказывается стабильнее к температурному воздействию: после обработки при  $200^\circ C$  размер его ОКР почти вдвое меньше, чем для УДП  $UO_{2,32}$ .

Это можно объяснить меньшей удельной поверхностью сфероподобных частиц УДП  $UO_{2,29}$ , образующихся в результате плазмохимического синтеза, что приводит к более медленному

окислению кубического оксида до тетрагонального и орторомбического оксидов урана (рис. 8) по сравнению с УДП  $UO_{2,32}$ , полученным диуранатным способом. Таким частицам может передаваться меньшая энергия от экзотермической реакции хемосорбции молекулы кислорода на поверхности  $UO_{2+x}$ , чем бесформенным (с разветвлённой поверхностью) диуранатным частицам, и процесс роста кристаллитов вплоть до обработки при  $200^{\circ}C$ , составляющих эту частицу, происходит медленнее. Последующая термообработка приводит к монотонному уменьшению ОКР образца  $UO_{2,32}$  вплоть до обработки при  $350^{\circ}C$ , после которой размер ОКР тетрагональной фазы становится равным в пределах погрешности размеру ОКР (15(2) нм), образующейся в большем количестве фазы  $U_3O_8$ .

ОКР образца  $UO_{2,29}$  при тех же условиях продолжает монотонно увеличиваться, а ОКР образующейся в количестве 67(4) % орторомбической фазы составляет 13(2) нм. Микроискажения УДП растут вплоть до термообработки при  $250^{\circ}C$ . Однако в дальнейшем, после обработок при 300 и  $350^{\circ}C$  для  $UO_{2,32}$  их значения уменьшаются, а для  $UO_{2,29}$  продолжают увеличиваться.

Такой характер изменения наноструктуры УДП  $UO_{2,32}$  можно объяснить процессом отделения более мелких (монокристаллических) частиц со структурой  $U_3O_8$  с поверхности (поликристаллических) частиц, внутри которых структура  $U_3O_7$ , что приводит к уменьшению микроискажений. В результате распространения процесса окисления с поверхности внутрь размеры ОКР  $U_3O_7$  и  $U_3O_8$  таких частиц становятся после термообработки при  $350^{\circ}C$  примерно равны, что согласуется с результатами автора данной работы по окислению УДП никеля, при котором рост оксидной фазы NiO происходил за счёт металлического сердечника Ni.

Для  $UO_{2,29}$  окисление происходит несколько иначе. Удельная поверхность частиц плазмохимического порошка несколько меньше, чем диуранатного (рис. 2). Рост ОКР двухфазных частиц ( $UO_{2+x}$  и  $U_3O_7$ ), пассивированных тонким слоем  $U_3O_8$  не приводит к отделению последних вплоть до термообработки при  $350^{\circ}C$ , при которой начинается интенсивное окисление внутрь двухфазных ( $U_3O_7$  и  $U_3O_8$ ) частиц одновременно с укрупнением ОКР поликристаллических частиц  $U_3O_7$  до 51(10) нм. При этом продолжают расти микроискажения (рис. 11).

Таким образом, в результате максимального окисления УДП  $UO_{2,29}$  и  $UO_{2,32}$  образуется фаза октаоксида триурана (рассматривавшаяся как стехиометрическая:  $O/U = 8/3$ ) с размером ОКР, соответствующим УД состоянию. Подтверждением обоснованности результатов по окислению образцов УДП может служить аналогия результатов

окисления крупнокристаллического порошка  $UO_{2,06}$ : размер ОКР  $U_3O_7$  после термообработки при  $250^\circ C$  равен  $85(17)$  нм, а после  $300^\circ C$  размер ОКР  $U_3O_8$  равен  $52(11)$  нм. Т.е. окисление крупнокристаллического порошка при этих температурах идёт также путём отделения частиц/кристаллитов фазы  $U_3O_8$  с размером ОКР меньшим, чем соответствующее значение образующихся субмикронных частиц с преимущественно тетрагональной фазой  $\beta U_3O_7$ .

Результаты дифракционных измерений УДП  $UO_{2,29}$  после герметичной обработки также обнаружили ряд особенностей. Количественный фазовый анализ нейтронограммы после его термообработки при  $500^\circ C$  обнаружил наличие сверхструктурного кубического оксида  $\beta U_4O_9$ , подтверждённое гравиметрически:  $KK = 2,26(1)$ . Присутствие  $UO_{2+x}$  составило  $35(2)\%$ . Никакого изменения интенсивностей дифракционных пиков не наблюдалось, что говорит об отсутствии тетрагональных фаз. Результаты расчётов показывают уменьшение в УД состоянии периода фазы  $\beta U_4O_9$  (модель Виллиса) на  $0,2\%$  по сравнению с известными данными для крупнокристаллического состояния. Значение ОКР незначительно увеличивается (рис. 12), а микроискажения существенно уменьшаются вследствие полного упорядочения дополнительного кислорода в кубической четырёхкратной элементарной ячейке  $U_4O_9$ .

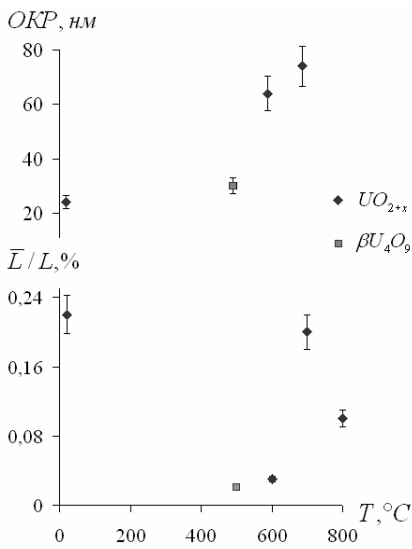


Рис. 12: Зависимости ОКР и микроискажений ( $\bar{L}/L$ ) УДП  $UO_{2,29}$

Дальнейшая термообработка при  $600^\circ C$  приводит к однофазному состоянию —  $UO_{2+x}$  — с нейтронографически определённым значением  $x = 0,06(2)$ . Происходит изменение значений периодов кубического оксида  $UO_{2+x}$  в сторону значений крупнокристаллического стехиометрического оксида  $UO_2$ . ОКР увеличивается примерно в два раза, а микроискажения увеличиваются незначительно.

После полного фазового перехода в октаоксид триурана, вызванного свободным доступом кислорода после термообработки при  $700^\circ C$ ,

после герметичной термообработки при различных температурах.

значение ОКР приближается к субмикронному значению, а микроискажения существенно возрастают, что обусловлено заметным изменением объёма элементарной ячейки решётки

вследствие полного фазового перехода. В отличие от окисления образца УДП  $UO_{2,29}$  в результате термообработки на воздухе при  $(100+200+250+300+350)^\circ C$ , когда получается меньший размер ОКР фазы  $U_3O_8$ , после термообработке при  $700^\circ C$  скорость роста зародышей фазы  $U_3O_8$  соизмерима или больше скорости их образования. Дальнейшая термообработка на воздухе при  $800^\circ C$  увеличивает ОКР до крупнокристаллического значения, а микроискажения уменьшаются вдвое.

Установленные в ходе проведённых режимов термообработки УДП  $UO_{2,29}$  фазовые соотношения могут объясняться следующим образом. В Главе 3 было установлено, что его фазовый состав до термообработки:  $97\% (\alpha U_3O_7 + UO_{2+x}) + 3\% U_3O_8$ . Термообработка при  $500^\circ C$  ведёт одновременно к конверсии фазы  $\alpha U_3O_7$  в фазу  $\beta U_3O_7$  (за счёт хемосорбированного кислорода) и распада последней на  $\gamma U_3O_7$  и  $U_3O_8$ , а при  $550^\circ C$  фаза  $\gamma U_3O_7$  распадается на  $U_4O_9$  и  $U_3O_8$ . Наноструктурное состояние исходного образца УДП снижает на  $50^\circ$  температуру этого фазового перехода. Кроме того, присутствующий сверхстехиометрический кислород в структуре  $UO_{2+x}$ , сверхструктурный в  $U_4O_9$ , структурный в  $U_3O_8$ , а также хемосорбированный кислород во всех этих оксидах, металлотермически окисляет атомы титана и циркония, из которых состоит сплав нейтронографической кассеты, до оксидов  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ .

Согласно данным по энергии Гиббса образования оксидов  $UO_2$ ,  $\beta U_4O_9$ ,  $\alpha/\beta U_3O_7$ ,  $\alpha U_3O_8$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$ , рассчитанные на моль кислорода, принявшего участие в реакции, наиболее устойчивым из приведённых соединений является диоксид урана. Однако восстановительная способность атомов циркония будет больше для  $\beta U_4O_9$ ,  $\alpha/\beta U_3O_7$ ,  $\alpha U_3O_8$ , а атомов титана для  $\alpha U_3O_8$ , чем атомов урана в этих соединениях. Т.е. атомы  $Zr$  и  $Ti$  будут восстанавливать атомы урана в оксидах  $U_4O_9$ ,  $U_3O_7$  и  $U_3O_8$  в пределе до более устойчивого соединения - стехиометрического оксида  $UO_2$ . Получающийся оксид  $UO_2$  при взаимодействии с  $U_3O_8$  без доступа кислорода образует сверхструктурный оксид  $U_4O_9$ .

При последующей термообработки при  $600^\circ C$  начинается распад сверхструктурного оксида  $\beta U_4O_9$  на разупорядоченный оксид  $\gamma U_4O_9$  и орторомбический оксид  $U_8O_{21}$ . Параллельно с этим процессом атомы циркония продолжают восстанавливать атомы урана в оксидах  $UO_{2+x}$ ,

$\beta\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\gamma\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_8\text{O}_{21}$ , а атомы титана только в оксиде  $\text{U}_8\text{O}_{21}$  до  $\text{UO}_{2,06}$ .

Проведённые количественные оценки максимального образования в результате описанных выше реакций оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (не более 0,1 гр. каждого оксида) после термообработки при 500 и 600°C прогнозируют слабое отличие от фона их дифракционных отражений, что совпадает с нейтронографическими данными.

Таким образом, при термообработке без доступа кислорода в УДП сверхстехиометрических оксидов урана со значением  $\text{O/U} > 2,25$  происходит их распад на сверхструктурный оксид  $\beta\text{U}_4\text{O}_9$  и  $\text{UO}_{2+x}$  с  $x \rightarrow 0$ .

В Главе 5 описывается возможное применение УДП оксидов урана в качестве добавок при изготовлении топливных таблеток с целью снижения температуры их спекания и/или улучшения некоторых их служебных характеристик (размер зерна, содержание мелких пор, скорость ползучести).

Предварительно сделанный прогноз изменения скорости ползучести (по механизмам объёмной и зернограничной диффузии) в предположении размещения мелкой фракции в один слой по поверхности крупных зерен показал, что наличие ультрадисперсной фракции до 25 % по объёму может существенно увеличить скорость ползучести (на порядок), а выход газообразных продуктов деления и радиационное доспекание не выходят при этом за принятые в технических требованиях рамки (1,2 %). На основании этого было решено использовать добавки УДП в количестве 10, 20 и 30 %.

Для приготовления УДП и стандартного порошка (СтП) использовали АДУ-процесс: осаждение полиураната аммония, его сушка и восстановление. Удельная поверхность полученных образцов УДП  $\text{UO}_{2,15}$  и СтП  $\text{UO}_{2,09}$  составила соответственно 9,9 и 3,5 м<sup>2</sup>/г. Расчётные навески порошков смешивали в течение 3 часов в смесителе типа “пьяная бочка” ( $n = 15$  об/мин). Для изготовления топливных таблеток использовалась стандартная методика переработки порошков: смешивание с пластификатором, грануляция с прессованием «шашки», прессование таблеток типа ВВЭР, сушка с отгонкой пластификатора и спекание. Скорость нагревания и охлаждения во время спекания, которое проводили в вакуумной печи при температурах 1400, 1500, 1600 и 1700°C, составляла 250-300°/час.

Зависимости максимального уменьшения объема  $\frac{\Delta V}{V}$  от концентрации  $\zeta$  ультрадисперсной фракции, рассчитанные на основе модели взаимодействия осколков делений с порами и экспериментальных данных по пористости для образцов, полученных при различной температуре спекания, показано на рис. 13. Общей тенденцией, которая просматривается на основе анализа теоретических расчетов, является повышение размерных изменений

при снижении температуры спекания. Влияние концентрации ультрадисперсной фазы неоднозначно. Минимальные значения размерных изменений соответствуют концентрации 10-30 %. Это связано с особенностями микроструктуры таблеток, в частности с относительным содержанием мелких пор ( $< 2$  мкм), средним размером зерна и общей пористостью. Содержание мелких пор увеличивается при снижении температуры спекания от 1700 до 1400°C, при этом техническим требованиям по максимальной величине изменения объема соответствуют все образцы при указанных концентрациях УДП.

Однако в области концентраций УДП 10-30 % при температуре спекания 1400°C получаются значения максимального уменьшения объема, близкие к верхней допустимой границе, принятой в техническом проекте твэла реактора ВВЭР-1000 на основании анализа температурных условий эксплуатации сердечника и устойчивости оболочки вследствие радиационного доспекания (1,2 %). Поэтому приемлемыми температурами спекания, при которых радиационное доспекание будет минимальным, в области концентраций УДП 10-30 % следует считать 1500-1700°C.

Взаимосвязь между максимальным значением уплотнения и относительным содержанием мелких пор  $\eta$  представлена на рис. 14. Для анализируемых в настоящей работе режимов получения диоксида урана показаны расчетные значения. Экспериментальные точки получены при облучении диоксида урана, изготовленного по стандартной технологии таблеток ВВЭР. Как показано на этом рисунке, экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетами, что является основанием для расчетного прогнозирования объёмных изменений диоксида урана новых технологий.

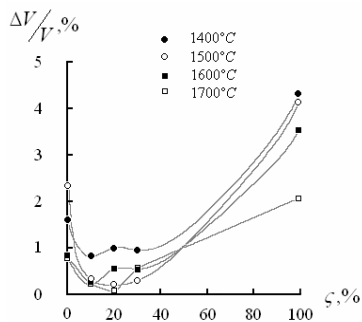


Рис. 13: Зависимость максимального уменьшения объема

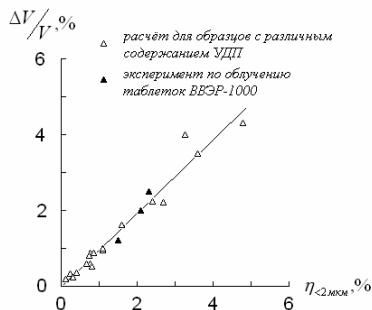


Рис. 14: Зависимость максимального уменьшения объема топливных таблеток от

топливных таблеток от  
содержания УДП.

содержания пор размером  
меньше 2 мкм.

Результаты распределений по размерам зёрен спечённых таблеток, полученные металлографически (оптический микроскоп «Metalloplan» фирмы «Leitz»), показывают увеличение среднего размера зерна с повышением температуры спекания. Зависимость от количества добавки УДП неоднозначна при 1600-1700°C и имеет практически монотонное увеличение при 1400-1500°C. Необходимый нижний предел среднего размера зерна достигается уже при температуре спекания 1400°C и концентрации 10-20%. При 1500°C и концентрации 10-30 % получаются значения, требуемые по ТУ 95 1823-201Е (10-20 мкм), а при 1600-1700°C приближаются к перспективным требованиям: 20-25 мкм.

Представленные на рис. 15 зависимости плотности, полученные гидростатическим взвешиванием, спечённых таблеток от концентрации  $\zeta$  ультрадисперсной фракции показали в пределах погрешности ( $\pm 0,05 \text{ г/см}^3$ ) требуемые значения по ТУ 95 1823-2001Е (10,4-10,7  $\text{г/см}^3$ ) при концентрации УДП 10-30 %. При спекании только УДП при всех температурах получаются более низкие значения плотности, что объясняется плохой их прессуемостью.

На рис. 16 показаны зависимости скорости ползучести спечённых таблеток, полученных при различном содержании УДП, от температуры спекания. Испытания таблеток проводились на установке «РИТМ» при температуре 1200°C и напряжении 20 МПа. Точка образца с 10 % добавкой УДП и температурой спекания 1700°C практически соответствует штатным таблеткам ВВЭР, спеченным при температуре 1700°C. Исходя из полученных результатов, можно заметить, что в ограниченном интервале изменения состава порошков (10-30 %) для всех температур спекания наблюдается зависимость, близкая к линейной, скорости ползучести от содержания УДП. По мере снижения температуры спекания скорость ползучести увеличивается (до пяти раз) для каждого образца.

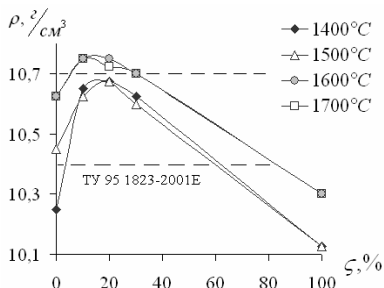


Рис. 15: Плотности топливных таблеток в зависимости от добавки УДП.

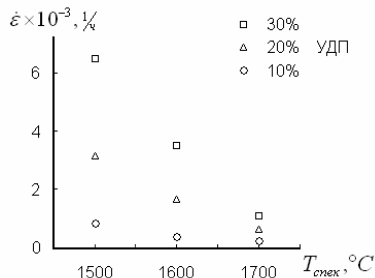


Рис. 16: Зависимость скорости ползучести топливных таблеток от температуры спекания.

### ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Обнаружено с помощью нейтроно- и рентгеноструктурных исследований, что при синтезе оксидов урана в ультрадисперсном (наноструктурном) состоянии происходит снижение температуры фазовых границ  $\text{UO}_{2+x} - \text{U}_3\text{O}_7 - \text{U}_3\text{O}_8$  по сравнению с равновесным состоянием, обусловленное влиянием поверхностной энергии. При комнатной температуре область существования фазы  $\text{UO}_{2+x}$  расширяется до  $x = 0,16$ , фаза  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  образуется при  $\text{O}/\text{U} \geq 2,32$ , а фаза  $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$  (в незначительном количестве) при  $\text{O}/\text{U} \geq 2,23$ , что соответствует более высоким (600-800, 165 и 200°C соответственно) температурам равновесной фазовой диаграммы. При термообработке ультрадисперсных (нано-) порошков наблюдается тенденция приближения фазовых состояний к равновесной диаграмме.
2. Показано на основе модели ОЦТ решётки, что изменение периодов элементарной ячейки, соответствующее уменьшению её объёма и межатомных расстояний ультрадисперсных (нано-) порошков оксидов урана с ростом сверхстехиометрии связано с влиянием значительной поверхностной энергии на заполнение атомами кислорода дополнительных тетраэдрических междуузлий, изменением координационных чисел в ближайшем окружении металлических атомов, что вызывает изменение характера межатомных связей U–O, и поверхностного давления (натяжения).
3. Определено, что все исследованные ультрадисперсные (нано-) порошки, синтезированные диуранатным (АДУ) и плазмохимическим способами вплоть до состава  $\text{UO}_{2,37}$ , имеют частично упорядоченную кислородную подрешётку. При



термообработке на воздухе они окисляются и испытывают фазовые переходы типа беспорядок-порядок через метастабильные фазы  $\alpha/\beta\text{U}_3\text{O}_7$  до стабильного упорядоченного оксида  $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$ , а при термообработке без доступа кислорода распадаются на сверхструктурный оксид  $\beta\text{U}_4\text{O}_9$  и  $\text{UO}_{2+x}$  с  $x \rightarrow 0$ .

4. Обнаружено, что на характер изменения наноструктуры при фазовых превращениях влияет микроструктура (форма частиц) УДП. Известный ранее экспериментальный факт увеличения удельной поверхности при образовании высшего оксида  $\text{U}_3\text{O}_8$  подтверждён на наноструктурном уровне: полное окисление  $\beta\text{U}_3\text{O}_7$  до  $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$  сопровождается уменьшением области когерентного рассеяния.
5. Показана перспективность применения (за счёт использования поверхностной энергии) ультрадисперсных (нано-) порошков  $\text{UO}_{2+x}$  для значительного (до  $200^\circ\text{C}$ ) снижения температуры спекания топливных таблеток диоксида урана путём добавок их в количестве 10-30 % к применяемому в промышленности крупнокристаллическому порошку с сохранением требований ТУ или для улучшения микроструктуры (увеличения размера зерна до 20-25 мкм) топливных таблеток при стандартной ( $\approx 1700^\circ\text{C}$ ) температуре спекания.
6. Установлено, что ультрадисперсные (нано-) порошки сверхстехиометрических оксидов урана достаточно стабильны для практического использования. При хранении УДП  $\text{UO}_{2,29}$  герметично в атмосфере аргона в течение не менее трёх лет и УДП  $\text{UO}_{2,32}$  на воздухе в течение не менее полутора лет они остаются наноструктурными. В процессе термообработки (в герметичной упаковке или на воздухе) в них происходят фазовые превращения (вплоть до  $\alpha\text{U}_3\text{O}_8$ ) без выделения значительной энергии, что указывает на пожаробезопасность хранения, транспортировки и эксплуатации таких порошков.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. *Петрунин В.Ф., Федотов А.В., Сырых Г.Ф. и др.* Исследование структуры ультрадисперсного порошка диоксида урана // *Материалы V Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных систем»*: Сб. науч. тр.: В 2 частях. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. Часть II. С. 99-106.
2. *Petrinin V.F., Fedotov A.V., Syrykh G.F., Shilov V.V.* Structure of nanocrystalline uranium dioxide // *EUROMAT 2001 Conference*

- Abstracts, 7th European Conference on Advanced Materials and Processes: Italy: Rimini. p. 361.
3. Пат. 2186431 РФ. 7 G 21 C 21/00, 3/02, C 01 G 43/025. Способ изготовления керамических топливных таблеток ядерных реакторов / Моск. гос. инж.-физ. ин-т, ОАО «ТВЭЛ»; В.Ф. Петрунин, В.Б. Малыгин, А.В. Федотов, В.В. Шилов - № 2000118314/06; Заявлено 10.07.2000; Оpubл. 27.07.2002, Бюл. № 21.
  4. *Федотов А.В., Петрунин В.Ф., Малыгин В.Б., Шилов В.В.* Перспективы применения ультрадисперсных (нано-) порошков для изготовления керамических топливных таблеток ядерных реакторов // Вопросы атомной науки и техники: выпуск 2 (63). 2004. С. 207-214.
  5. *Петрунин В.Ф., Федотов А.В.* Объёмно-центрированная тетрагональная модель структуры ультрадисперсных порошков  $UO_{2,00-2,40}$  // Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ-2004): Сб. науч. тр. международной конференции: В 2 т. Волгоград: РТК «Политех», 2004. Т. 1. С. 114-115.
  6. *Петрунин В.Ф., Федотов А.В.* Особенности атомно-кристаллической структуры и фазовых соотношений ультрадисперсных порошков  $UO_{2+x}$  ( $x = 0,29$  и  $0,32$ ) // Поверхность. 2006. № 12. С. 33-42.
  7. *Петрунин В.Ф., Федотов А.В.* Параметры атомно-кристаллической и наноструктуры, фазовые соотношения сверхстехиометрических ультрадисперсных порошков оксидов урана ( $2,16 \leq O/U \leq 2,37$ ) // Науч. сессия МИФИ-2007: Сб. науч. тр.: В 17 т. М.: МИФИ, 2007. Т. 9. с. 191-193.