

УДК 621.762

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА УРАНА

©Владимир Сергеевич Панов, Лариса Васильевна Мякишева,  
Владимир Юрьевич Лопатин

*Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва  
[zeinalova@rambler.ru](mailto:zeinalova@rambler.ru)*

**Аннотация.** Цель работы заключалась в изучении влияния легирующих добавок  $Al(OH)_3$  и  $TiO_2$  на структуру и свойства топливных таблеток на основе диоксида урана. Установлено, что введение легирующих добавок улучшает показатели макро- и микроструктуры топливных таблеток и положительно влияет на их свойства, в частности, увеличивает прочность и теплопроводность.

**Ключевые слова:** топливные таблетки, диоксид урана, гидроксид алюминия, диоксид титана, свойства, микроструктура, пористость, прочность, теплопроводность, плотность.

### ВВЕДЕНИЕ

В России, как и в большинстве промышленно развитых стран, все большее внимание уделяется вопросам развития ядерной энергетики, как альтернативы другим источникам энергии. Соответствующая Федеральная программа предусматривает достижение выработки электроэнергии на АЭС в общем ее объеме до 20 – 25% к 2020 году при обеспечении безусловной безопасности работы станций.

Важным направлением улучшения экономических характеристик ядерных реакторов является удлинение реакторной кампании за счет повышения уровня выгорания топлива до уровня 80 – 100 МВт·сут/кг U. Достижение такого высокого выгорания связано с необходимостью применения модифицированного оксидного ядерного топлива, легируемого как выгорающими поглотителями нейтронов, так и малыми количествами легирующих добавок [1, 2].

При работе реактора в топливе происходят существенные изменения микроструктуры, в первую очередь, характера пористости и размера зерен. Часть таблеток, по мере увеличения выгорания, разрушается с образованием нескольких фрагментов, что ведет к усилению взаимодействия топлива с оболочкой (ВТО) тепловыделяющего элемента и выходу под его оболочку газообразных продуктов деления (ГПД), оказывающих негативное влияние на работоспособность ТВЭЛа.

В общем случае влияние ВТО на поведение ТВЭЛов можно представить следующим образом: сочетание ползучести оболочки из-за внешнего давления теплоносителя и распухания топливного сердечника приводит к возникновению механического контакта между таблеткой и оболочкой. При резком изменении мощности реактора заметное различие в термическом расширении и рабочей температуре оболочки и сердечника вызовет нарастание растягивающих окружных напряжений в ней. Несмотря на достаточно быстрое падение этих напряжений, в момент достижения пиковых значений циркониевая оболочка может разрушиться.

Следует отметить, что при резком изменении мощности реактора скачок энерговыделения в ТВЭЛе всегда связан с выбросом под оболочку дополнительной порции летучих продуктов деления. Одновременное ухудшение теплопроводности газовой среды должно приводить к некоторому увеличению температуры топлива и, как следствие, к

дополнительному взаимодействию топлива с оболочкой, в результате чего высокий уровень растягивающих напряжений сохраняется.

При стационарных режимах работы ТВЭЛов изменение зазора между топливом и оболочкой контролируется процессами радиационного доспекания оксидного топлива, его набуханием, изменением диаметра оболочки за счет ползучести под действием избыточного наружного давления и осевого взаимодействия топлива с оболочкой. В условиях циклирования мощности ТВЭЛа зазор дополнительно уменьшается за счет растрескивания таблеток с увеличением их размера.

После исчезновения зазора дальнейшее совместное деформирование топлива и оболочки происходит либо при их жестком сцеплении, либо с осевым проскальзыванием относительно друг друга.

В совокупности с другими причинами, вызывающими ВТО, воздействие на оболочку больших окружных напряжений в среде агрессивных продуктов деления может привести к разрушению оболочек ТВЭЛов.

В качестве борьбы с негативным влиянием ВТД в настоящее время известны следующие способы:

- Применение барьерных покрытий на внутренней поверхности оболочек из разных металлов (Zn, Cu, Ni, Cr и др.) и неметаллов (графит, оксиды металлов и пр.);
- Совершенствование формы таблеток (бочкообразная форма со скругленными кромками, переменное обогащение по радиусу, углубления по торцам);
- Создание "пластичного" топлива с использованием разного рода добавок: смесей  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , алюмосиликатов типа  $SiO_2 \cdot Al_2O_3$  в виде каолина и бентонита;
- Оптимизация микроструктуры топлива путем регулирования размера зерна, распределения пор по размерам (мономодальное, бимодальное), создания гранульной структуры с крупными порами.

Следует отметить, что многие из известных способов уменьшения ВТО в настоящее время либо не рациональны с технологической точки зрения (барьерные покрытия и переменное обогащение по радиусу), либо недостаточно эффективны (изменение геометрии таблеток). На этом фоне два последних способа представляются более эффективными, причем регулировать параметры микроструктуры таблеток можно, вводя указанные выше легирующие (модифицирующие) добавки.

Анализ патентных источников показал, что в настоящее время интерес к легирующим добавкам в топлива на основе  $UO_2$  довольно велик. Особый интерес вызывают высокодисперсные порошки  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Gd(OH)_3$ ,  $Nb_2O_5$  и др. Однако число работ, направленных на установление зависимостей в системе "технология – структура – свойства" от содержания легирующих добавок ограничено.

В связи с этим целью настоящей работы являлось повышение качества топливных таблеток за счет введения малых легирующих добавок  $Al(OH)_3$  и  $TiO_2$ , влияющих на их структуру и свойства.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования использовали порошки  $Al(OH)_3$ , полученные методом осаждения из раствора нитрата алюминия раствором  $NH_3$ , со средним размером частиц 8 мкм, порошки  $TiO_2$ , полученные хлорным методом, со средним размером частиц 11 мкм, порошки  $Al(OH)_3$  заводской поставки со средним размером частиц 45 – 70 мкм и порошки  $UO_2$ , полученный по газопламенной схеме, со средним размером частиц 10 – 40 мкм. Гранулометрический состав порошков определяли методом лазерной дифракции на приборе ANALIZETTE 22.

Количество вводимых легирующих добавок приведено в табл.1.

Структурные исследования порошков и спеченных образцов проводили с применением сканирующего электронного микроскопа EVO-40 и микроскопа МИМ-9.

Структуру порошковых смесей исследовали методами стереометрической металлографии [3].

Топливные таблетки получали по технологии, принятой на ОАО "Машиностроительный завод", которая включает следующие операции:

1. Приготовление пресс-порошка смешиванием исходных компонентов ( $UO_2$ , порообразователь, легирующие добавки) в высокоскоростной мешалке "ЛАБОТЕКС", уплотнение, сушка;
2. Прессование топливных таблеток при давлении 150 – 300 МПа (1,5 – 3,0 т/см<sup>2</sup>);
3. Спекание таблеток в проходных печах в атмосфере осушенного водорода при  $1730 \pm 20$  °С, с выдержкой в зоне спекания 6 часов.

Таблица 1.

№ материала	Вводимая добавка	Количество вводимой добавки, %
1	$Al(OH)_3$	0,05
2	$Al(OH)_3$	0,10
3	$Al(OH)_3$	0,50
4	$Al(OH)_3$	1,00
5	$TiO_2$	0,05
6	$TiO_2$	0,10
7	$TiO_2$	0,50
8	$TiO_2$	1,00
9	Без добавок	0
10	$Al(OH)_3$ заводская	1,00

Плотность спеченных таблеток определяли по стандартным методикам гидростатического взвешивания и расчета.

Специфическую характеристику топливных таблеток, называемую спекаемостью, оценивали по значению достигнутой плотности.

Механическую прочность спеченных таблеток оценивали по максимальной разрушающей нагрузке (кгс) при фиксированном поперечном сечении образца.

Структуру и величину зерна таблетки определяли на шлифах после их обработки специально разработанным травителем, содержащим 8,0 – 12,0 %  $H_2SO_4$ , 20 – 38 %  $H_2O_2$ , 50 – 60 %  $HNO_3$ , 4,0 – 8,0 % HF.

Теплопроводность измеряли по стандартной методике на приборе NETZSCH LFA 457 Micro Flash методом лазерной вспышки [4].

В результате анализа грансостава порошков легирующих добавок установлено (рис. 1 а, б), что в исходном состоянии частицы  $Al(OH)_3$  имеют неравноосную форму, минимальный размер – 4,0 мкм, а размер агломератов до 25 – 50 мкм. В свою очередь частицы порошка  $TiO_2$  имеют правильную форму, средний размер около 2,0 мкм, размер агломератов – до 200 мкм.

В ходе экспериментов по прессованию топливных таблеток было установлено, что введение легирующих добавок в количестве 0,05 – 1,00 % практически не влияет на процесс уплотнения. Линейные размеры и плотность неспеченных таблеток практически не менялись. Отмеченные небольшие различия значений укладываются в пределы ошибки измерений.

В ходе спекания, которое является одним из наиболее важных процессов в технологии изготовления топливных таблеток, легирующие добавки также не оказывали практически никакого влияния на размеры и плотность спеченных изделий, несмотря на то, что, являясь

носителями избыточного кислорода, они могут активировать процессы массопереноса, происходящие во время спекания.

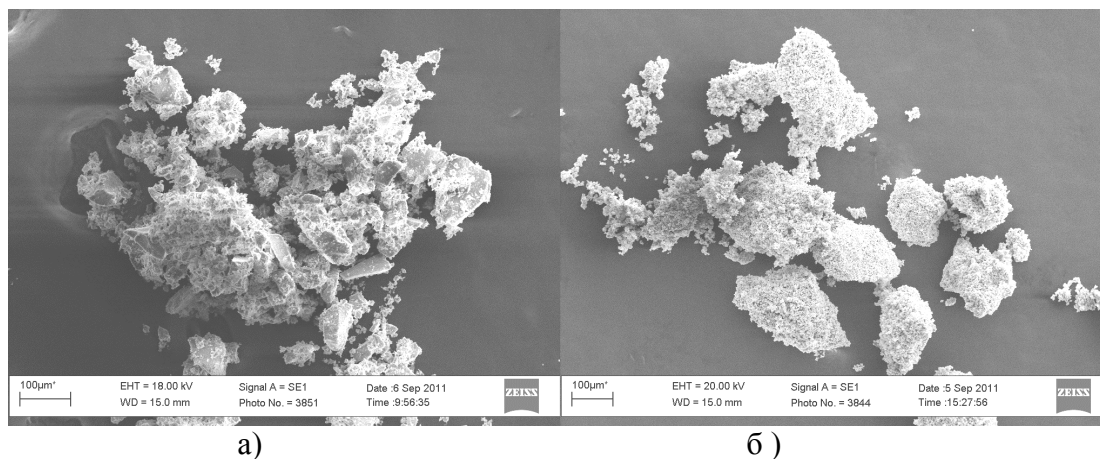


Рис. 1. Агломераты частиц легирующих соединений: а –  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , б –  $\text{TiO}_2$

Вместе с тем, проведенные эксперименты показали, что введение частиц  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{TiO}_2$  позволило значительно увеличить размер зерен в топливных таблетках до 18 – 36 мкм, при том, что по традиционным технологиям обычно получают зерна 8 – 12 мкм. Также необходимо отметить, что в случае частиц гидроксида алюминия зависимость имеет явный максимум при 0,5 %, а в случае оксида титана наблюдается монотонное снижение размера зерна после достижения величины 18 мкм при 0,05 %.

Зависимость среднего размера зерен от количества вводимой присадки приведена на рис. 2.

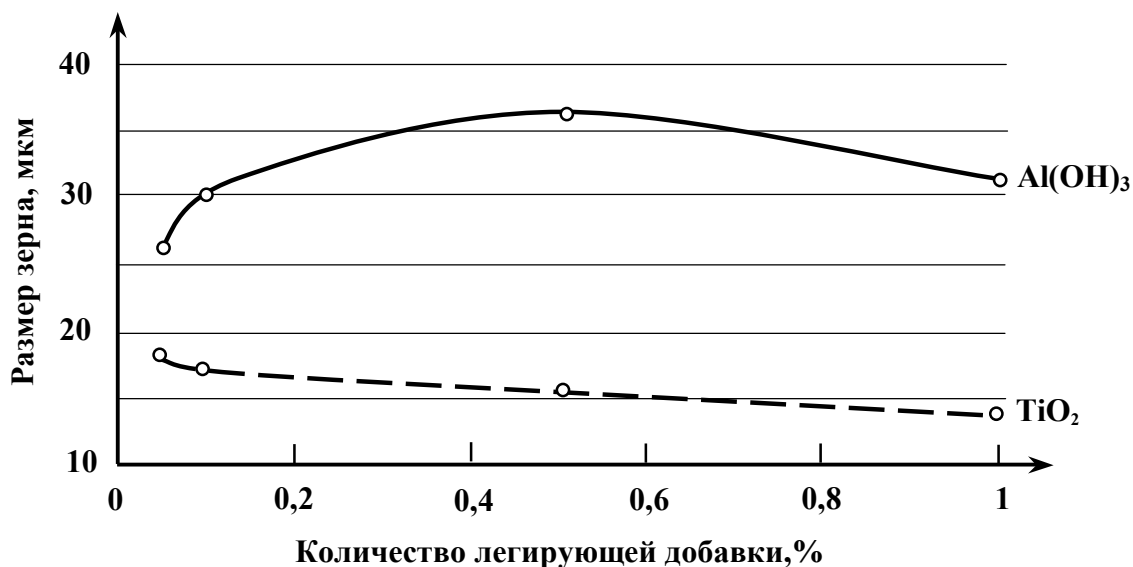


Рис. 2. Зависимость размера зерна от количества легирующей добавки

Металлографические исследования также показали, что введение легирующих добавок позволило уменьшить размер пор с 4,8 мкм до 4,3 – 4,5 мкм. Средняя доля пор

диаметром не более 10 мкм в образцах без добавок составляет 7 % (в плоскости шлифа), а с добавками 4 – 5 %. Объемная доля открытых пор с введением добавок уменьшилась с 0,5% до менее чем 0,3%.

На рис. 3 приведена зависимость прочности топливных таблеток на сжатие от типа и количества введенных добавок. Видно, что с ростом содержания добавки прочность увеличивается при введении  $TiO_2$  с 1940 до 2136 Н и практически не меняется при введении  $Al(OH)_3$ .

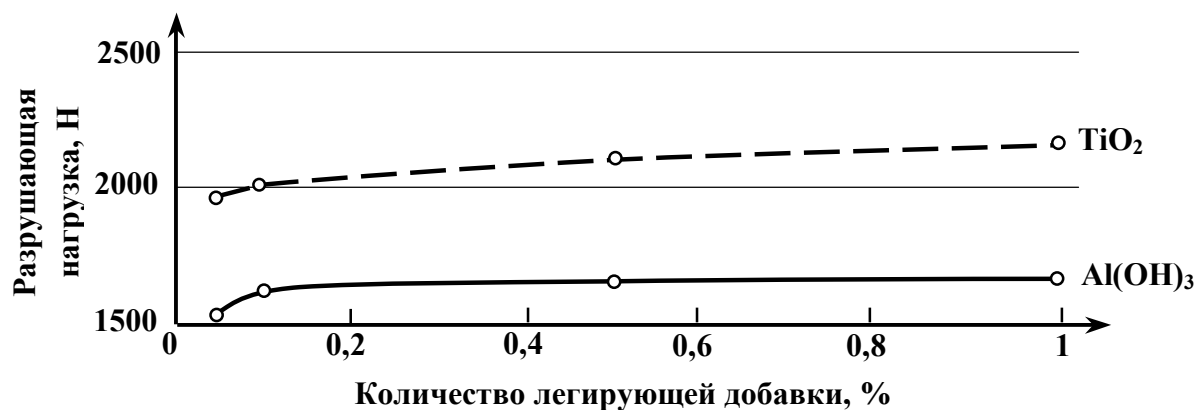


Рис. 3. Зависимость разрешающей нагрузки (при сжатии) на сжатие от количества легирующей добавки

На рис. 4 приведены зависимости прочности таблеток от среднего размера зерна. Следует отметить, что уровень прочности, достигаемый в материале, легированном гидроксидом алюминия, превышает аналогичную характеристику для нелегированного диоксида урана и является приемлемым для практического использования.

Теплопроводность является одной из важнейших характеристик ядерного топлива, так как она влияет на его свойства и процессы, происходящие в нем при выгорании, а также во многом определяет конструкцию и рабочие характеристики ТВЭЛов.

На рис. 5 приведены две зависимости теплопроводности спеченных таблеток от температуры для исходного нелегированного материала и материала, содержащего 0,5 %  $Al(OH)_3$ . Зависимости для остальных материалов полностью укладываются в показанный "коридор", причем в большинстве случаев доверительные интервалы для соответствующих температур перекрываются, что позволяет говорить о малом влиянии добавок на теплопроводность. Коэффициенты термического расширения легированных образцов и образцов без добавок отличаются не более чем на 8%.

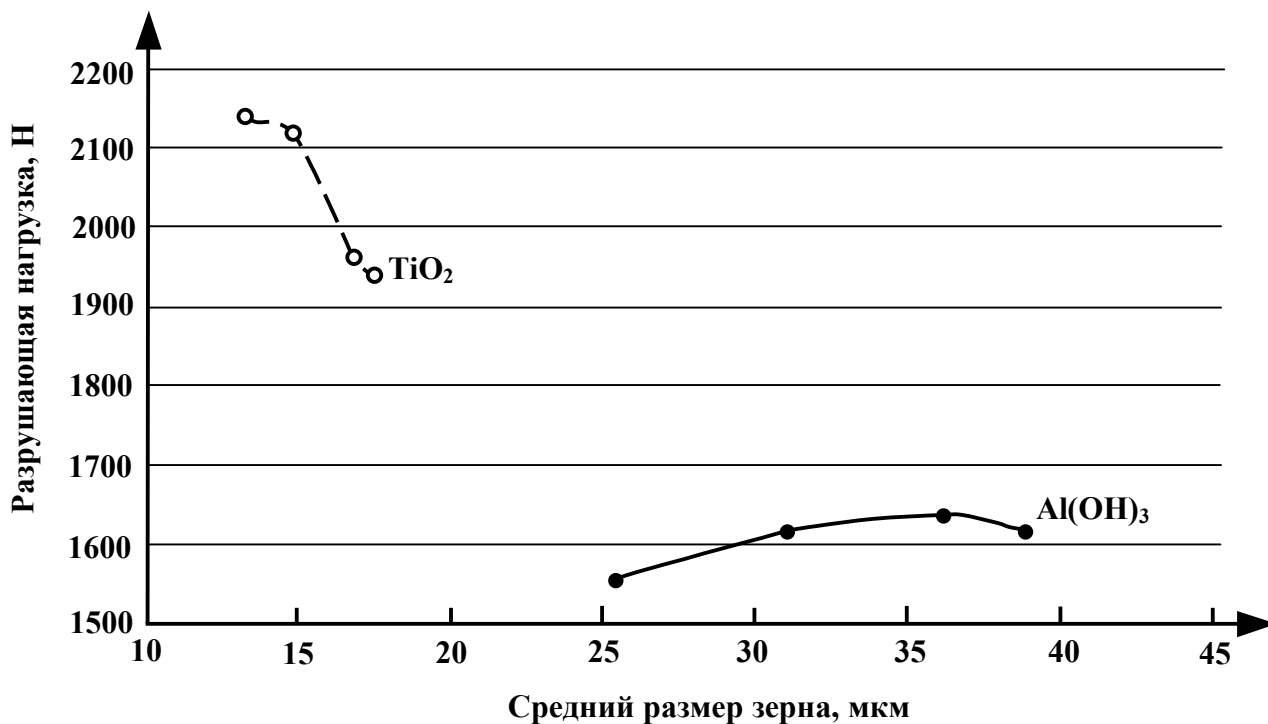


Рис. 4. Зависимость разрушающей нагрузки при сжатии среднего размера зерна

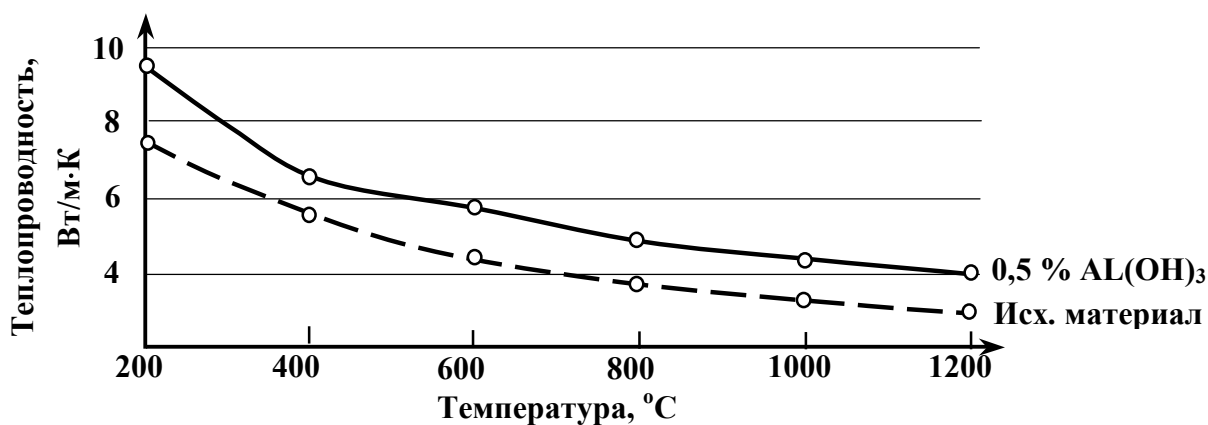


Рис. 5. Зависимость теплопроводности спеченных таблеток от температуры

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что введение легирующих добавок способно улучшить показатели макро- и микроструктуры топливных таблеток и положительно повлиять на их эксплуатационные свойства.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние малых количеств легирующих добавок Al(OH)<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> на структуру и свойства топливных таблеток на основе диоксида урана.
2. Показано, что введение частиц Al(OH)<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> позволяет увеличить размер зерна до 35 мкм и повысить механическую прочность таблеток по сравнению с нелегированным

материалом при одновременном улучшении распределения пор по размерам и небольшом повышении теплопроводности

*Работа выполнена в рамках Госконтракта № 16.513.11.3034 от 12 апреля 2011 г. "Исследование принципов создания нового поколения топливных таблеток на основе диоксида урана для ТВЭЛов, модифицированного нанодисперсной легирующей композицией".*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Халатов С.В. //Атомная техника за рубежом, 2007. – №8. – С. 32
2. Radford K., Pope J. //J. Nucl. Mater, 1983. – №2. – V.116. – P. 305
3. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография//М.:Металлургия, 1976. –270 с.

*Поступила: 02.10.12.*