

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИМЕНИ  
АКАДЕМИКА А.А. БОЧВАРА»

На правах рукописи



Угрюмов Александр Валерьевич

Оптимизация структуры уран-гадолиниевых таблеток в обеспечение  
перспективных требований новых проектов топлива ВВЭР

Специальность 05.14.03  
«Ядерные энергетические установки, включая проектирование,  
эксплуатацию и вывод из эксплуатации»

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к. т. н. Лысиков Александр Владимирович

Москва – 2021

## Содержание

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	3
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 Аналитический обзор.....	12
2 Определение механизмов изменения микроструктуры топливных таблеток .	45
3 Исследования структуры уран-гадолиниевых таблеток .....	66
3.1 Выбор способов изменения структуры уран-гадолиниевых таблеток, разработка программы исследований .....	66
3.2 Исследование характеристик исходного порошка диоксида урана, пресспорошка, прессовок, спеченных таблеток .....	69
3.3 Данные по штатному уран-гадолиниевому топливу.....	90
3.4 Выводы по главе.....	91
4 Анализ и обобщение полученных экспериментальных данных исследований свойств уран-гадолиниевых таблеток .....	93
4.1 Анализ основных технологических свойств уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий.....	93
4.2 Определение влияния изменения пористой структуры на термическую стабильность геометрических размеров уран-гадолиниевых топливных таблеток .....	97
4.3 Рекомендации в технологический процесс изготовления уран- гадолиниевых таблеток.....	114
4.4 Апробация сделанных рекомендаций.....	114
4.5 Выводы по главе.....	115
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ .....	119
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	121

**Перечень сокращений и обозначений**

PWR	Power water reactor
rim-слой	Специфическая микроструктура с образованием субзерен (уменьшается эффективный размер зерна) и образованием укрупненных газовых пузырьков по границам зерен
АДУ-процесс	Процесс получения порошка диоксида урана из гексафторида урана через аммоний диуранат, осаждаемый аммиаком из уранилнитрата
АЭС	Атомная электростанция
ВВЭР	Водо-водяной энергетический реактор
ГПД	Газообразные продукты деления
ГСП (гранулят)	Гомогенизированная смесь порошков диоксида урана, закиси-окиси урана, оксида гадолиния (и легирующих добавок и порообразователя)
ДИСЭД	Дистеарилэтилендиамин (сухой пластификатор)
Доспекаемость	термическая стабильность геометрических размеров
КД и ТД	Конструкторская и технологическая документация
НЭ	Нормальная эксплуатация
ННЭ	Нарушение нормальной эксплуатации
НП	Насыпная плотность
НПУ	Насыпная плотность с утряской
ПВС	Раствор поливинилового спирта с глицерином (жидкий пластификатор)
ПО	Программное обеспечение
Пресспорошок	Гомогенная шихта, состоящая из порошка диоксида урана, пластификатора (и порообразователя) и легирующих добавок, предназначенная для прессования таблеток
ПУП	Полная удельная поверхность

РБМК	Реактор большой мощности кипящий
«Сатурн»	Процесс получения порошка диоксида урана из гексафторида урана при конверсии в кислородно-водородном пламени
«Сухая» конверсия	Процесс получения порошка диоксида урана из гексафторида урана при газовой конверсии в кипящем слое (восстановительный пиролиз гексафторида урана)
СКО	Среднеквадратическое отклонение
СУРЧ	Средний условный размер частиц
ТВЭЛ	Тепловыделяющий элемент
ТВЭГ	Тепловыделяющий элемент гадолиниевый
ТВС	Тепловыделяющая сборка
ТВС-КВАДРАТ	Тепловыделяющая сборка западного дизайна (квадратное сечение)
Пресспорошок	Гомогенная шихта, состоящая из порошка диоксида урана, пластификатора (и порообразователя) и легирующих добавок, предназначенная для прессования таблеток
УГТ	Уран-гадолиниевые таблетки

## Введение

Одним из современных решений обеспечения безопасности эксплуатации ядерного топлива ВВЭР является использование для регулирования реактивности интегрированного выгорающего поглотителя – оксида гадолиния [1,2]. В результате имеются тепловыделяющие элементы гадолиниевые (ТВЭГ), не занимающие полезное место в составе тепловыделяющей сборки (ТВС).

В действующем промышленном производстве уран-гадолиниевых таблеток типа ВВЭР оксид гадолиния вводят в количестве от 3,35 мас.% до 8 мас.%. Введение оксида гадолиния в диоксид урана приводит к отличию в свойствах между урановыми и уран-гадолиниевыми таблетками и, как следствие, к отличию в поведении ТВЭЛов и ТВЭГов во время эксплуатации. Так, уран-гадолиниевые таблетки имеют низкую термическую стабильность геометрических размеров (доспекаемость) 0,1 % и менее, в то время как урановые таблетки имеют доспекаемость на уровне 0,1-0,2 %. При увеличении содержания оксида гадолиния до 5 мас.% и выше доспекаемость уран-гадолиниевых таблеток становится нулевой. Низкая доспекаемость приводит к набуханию уран-гадолиниевых таблеток и контакту с оболочкой уже в первый год облучения. Взаимодействие топливо-оболочка считается ответственным за более быстрый рост ТВЭГов на первом и втором году эксплуатации ТВС [3]. Стоит также не забывать, что внесение в матрицу диоксида урана заметно отличающегося от него по свойствам оксида гадолиния приводит к снижению прочностных характеристик и уменьшению теплопроводности таблеток [4-7]. Снижение прочности таблетки приводит к увеличению возможности появления сколов и увеличения их размеров, что при снижении теплопроводности приводит к увеличению напряжений в оболочке в месте скола и разгерметизации ТВЭГа [8,9].

В настоящее время при реализации новых технических проектов на ядерное топливо ужесточаются требования и к топливным таблеткам.

Ужесточение требований направлено на достижение высоких эксплуатационных показателей, в частности, на снижение напряжений в оболочке ТВЭГ при эксплуатации за счет минимизации количества сколов и их размеров при обеспечении ненулевой доспекаемости.

Также необходимо учитывать, что с момента промышленного внедрения технологии изготовления уран-гадолиниевого топлива объёмы его производства возросли в 8-10 раз. Это накладывает необходимость сохранения заданных в техническом проекте характеристик топлива и воспроизводимости свойств топлива от партии к партии.

К моменту проведения начала работ по тематике диссертации данная проблема была решена только для уран-гадолиниевых таблеток с содержанием оксида гадолиния не более 3,35 мас.%. Таблетки с 5 мас.% и 8 мас.% от партии к партии могли отличаться по свойствам и, соответственно, по разному вести себя при эксплуатации.

Возможным путем решения указанных выше проблем и обеспечения требуемых характеристик топлива может быть регулирование пористой микроструктуры топливных таблеток за счет изменения технологических операций изготовления таблеток. Перспективным методом регулирования пористости топливных таблеток является изменение способа введения порообразователя при одновременном снижении температуры спекания. Достоинством такого подхода является то, что не добавляются дополнительные операции, и в результате не происходит снижения производительности процесса изготовления топливных таблеток. Также достоинством регулирования микроструктуры таблеток является возможность определения доспекаемости уран-гадолиниевых таблеток по величине пористости за счет анализа накопленного массива данных по параметрам микроструктуры и доспекаемости. Определенная на основе анализа зависимость между параметрами пористости и доспекаемости в перспективе позволит сократить или перевести в разряд периодических длительный и дорогостоящий тест на определение доспекаемости таблеток.

Для реализации подхода прогнозирования величины деспекаемости от количества пористости необходимо иметь корректный инструмент (методику) измерения параметров микроструктуры топливных таблеток. На сегодняшний день при штатном контроле параметров микроструктуры таблеток используется методика, основанная на оптической микроскопии [10]. Но из-за большой погрешности измерений по данной методике [10] параметров микроструктуры менее 1 мкм было предложено комбинирование оптической и электронной микроскопии, что позволяет определять параметры пористой структуры от нанометров до микрон [11,12]. В результате разработана методика [13] и программное обеспечение [14], позволяющие полностью описывать распределение пор по размерам. Достоинством этой методики [13] является возможность использования образцы, используемые при штатном контроле микроструктуры без дополнительной обработки. Несмотря на то, что вновь разработанная методика [13] требует более высокой квалификации исследователя, результаты измерений дают возможность определить связь деспекаемости и параметров пористости [15], что особенно важно при проведении расчетов по обоснованию безопасности эксплуатации твэлов и твэгов. Также разработанные подходы для комплексной оценки параметров пористой структуры позволяют проводить их оценку и для других видов топлива, например, уран-молибденового топлива, полученного методами порошковой металлургии [16].

### **Цель диссертационной работы**

Разработка способа изменения пористой структуры изменения уран-гадолиниевых таблеток для обеспечения стабильной положительной деспекаемости при сохранении остальных параметров таблеток в соответствии с требованиями технического проекта. Для достижения этой цели решены следующие задачи:

- предложены и оценены пути изменения пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток для обеспечения требований технического проекта;

- рассмотрены и модернизированы методики контроля параметров уран-гадолинивых таблеток для повышения достоверности контроля структуры таблеток;

- проведены исследования физико-химических свойств и микроструктуры таблеток для подтверждения правильности выбранных параметров структуры уран-гадолиниевых таблеток;

- предложена зависимость доспекаемости от параметров пористой микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток.

### **Научная новизна результатов работы**

- установлено, что регулирование пористой микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток в диапазоне от 0,1 до 1,0 мкм позволяет регулировать термическую стабильность геометрических размеров (доспекаемость);

- разработан способ регулирования пористой микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток;

- разработана эмпирическая зависимость доспекаемости от концентрации пор для прогнозирования величины доспекаемости уран-гадолиниевых таблеток.

### **Практическая значимость**

- совместно со специалистами АО «ВНИИНМ» и ПАО «МСЗ» внедрены в технологический процесс изготовления уран-гадолиниевых таблеток разработанные в ходе выполнения диссертационной работы рекомендации по способу регулирования пористой структуры;

- разработанный способ регулирования пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток использован при реализации проектов топлива для твэгов АЭС «Темелин» mod.2 и твэгов ТВС-КВАДРАТ.

- разработанная эмпирическая зависимость доспекаемости от концентрации пор позволяет прогнозировать изменение и величину доспекаемости уран-гадолиниевых таблеток при изменении параметров технологических операций изготовления уран-гадолиниевых таблеток без



проведения длительного (примерно 40 часов) прямого теста на доспекаемость за счет результатов контроля параметров микроструктуры (4-6 часов).

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

- способ изменения пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток для обеспечения стабильной положительной доспекаемости;
- результаты исследования основных свойств уран-гадолиниевых таблеток при изменении технологических режимов их изготовления;
- результаты промышленной эксплуатации уран-гадолиниевых таблеток на коммерческой АЭС «Темелин»;
- эмпирическая зависимость доспекаемости от концентрации пор для прогнозирования доспекаемости путем контроля только параметров пористости при изменении параметров технологических операций изготовления уран-гадолиниевых таблеток.

#### **Личный вклад автора**

- определение способа изменения пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток для используемого в промышленном производстве оборудования без снижения производительности;
- разработка программы экспериментов по исследованию влияния изменения технологических режимов изготовления на основные свойства уран-гадолиниевых таблеток;
- анализ экспериментальных данных, включая обработку изображений микроструктуры топливных таблеток с помощью специализированного программного обеспечения;
- разработка рекомендаций и внедрение в промышленное производство способа изменения пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток;
- анализ результатов планово-предупредительных работ при промышленной эксплуатации уран-гадолиниевых таблеток на коммерческой АЭС «Темелин»;
- разработка эмпирической зависимости доспекаемости от концентрации пор;

- на основе проведенных аналитических работ выпущено учебное пособие по технологии изготовления ядерного топлива на основе диоксида урана [17].

### **Достоверность**

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается:

- внедрением результатов диссертационной работы по способу регулирования пористой структуры в технологический процесс изготовления уран-гадолиниевых таблеток;

- изготовлением по измененному технологическому процессу топливных уран-гадолиниевых таблеток проектов АЭС «Темелин» mod.2 и ТВС-КВАДРАТ;

- результатами промышленной эксплуатации уран-гадолиниевых таблеток на коммерческой АЭС «Темелин»: отсутствием разновысотности твэлов и твэгов, а также непроектным искривлением твэгов после первых двух лет эксплуатации.

### **Апробация работы**

Основные положения работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных научно-технических конференциях и семинарах:

- научно-техническая конференция АО «ТВЭЛ» «Ядерное топливо нового поколения для АЭС», Сочи, «ОЗК Дагомыс», 09-10.10.2018 (2 доклада);

- всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» МАЯТ-2019», 8 октября 2019, г.Москва, АО «ВНИИНМ»;

- научно-технический семинар по ядерному топливу «Эксплуатация российского топлива на АЭС ВВЭР: опыт, анализ, перспективы», г. Прага, Чехия, 10.09.2018 - 14.09.2018;

- IAEA Technical Meeting on Light Water Reactor Fuel Enrichment beyond the 5% Limit: Perspectives and Challenges. AZIMUT Hotel Olympic Moscow, Russian Federation, 27-30 августа 2018;

- TopFuel 2021, Spain, Santander, 2021;

- Международный семинар по вопросам, связанным с проектированием, производством и эксплуатацией ядерного топлива для ВВЭР-1000, 12-18.09.2021, г. Несебр, Болгария.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 2 статьи [15,16] в реферируемых научных журналах из перечня ВАК РФ.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, трех глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 135 страницах, содержит 69 рисунков, 15 таблиц и список цитируемой литературы из 133 наименований.

## 1 Аналитический обзор

В настоящее время атомная энергетика главным образом базируется на легководных и тяжеловодных реакторах. Основным видом топлива для стационарных энергетических установок на атомных электростанциях (АЭС) служит диоксид урана, обогащенный изотопом урана-235 до массовой доли 5% [18-21]. Применение диоксида урана в качестве топлива обусловлено простотой изготовления топливных таблеток и переработкой отработанного топлива.

ТВЭЛы и ТВЭГи для легководных реакторов непрерывно совершенствуются с целью повышения эффективности использования топлива: для увеличения выработки электроэнергии путем повышения тепловой мощности реактора, увеличения коэффициента использования установленной мощности энергоблока, обеспечения работы АЭС в широком диапазоне маневренных режимов и др. [22-24].

При реализации новых технических проектов ужесточаются требования и к топливным таблеткам, например, проект ТВСА-Т.mod.2 [9]. Ужесточение требований направлено на достижение высоких эксплуатационных показателей. В частности, в новых технических проектах вводят «ужесточенные» требования к уран-гадолиниевым таблеткам:

- уменьшение допустимых размеров дефектов внешнего вида таблеток,
- уменьшение допустимых диапазонов плотности уран-гадолиниевых таблеток для обеспечения стабильной положительной доспекаемости таблеток ТВЭГа.

Введение новых требований направлено на снижение напряжений в оболочке ТВЭГа [8,9,25], рисунок 1.1.

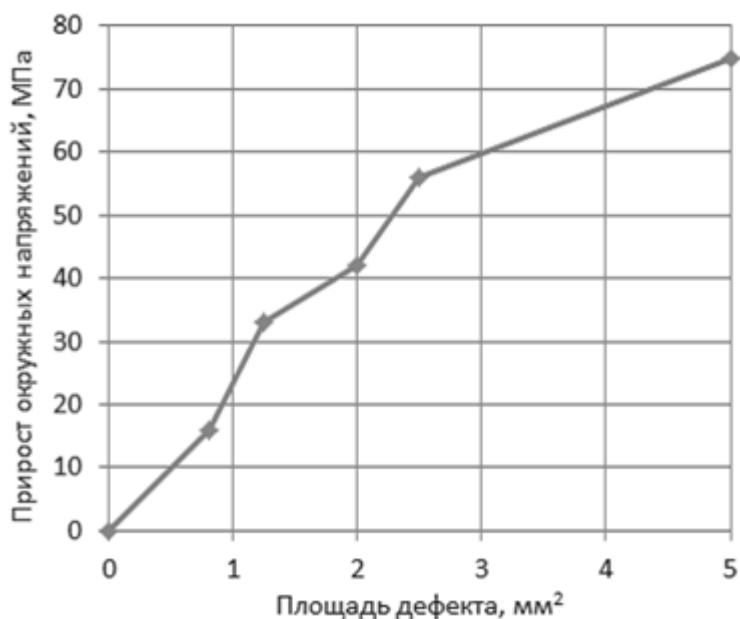
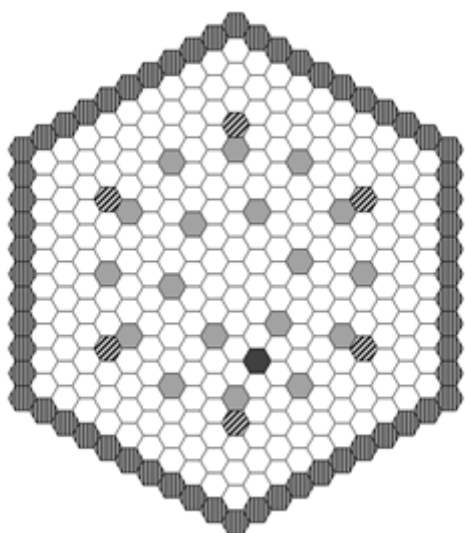
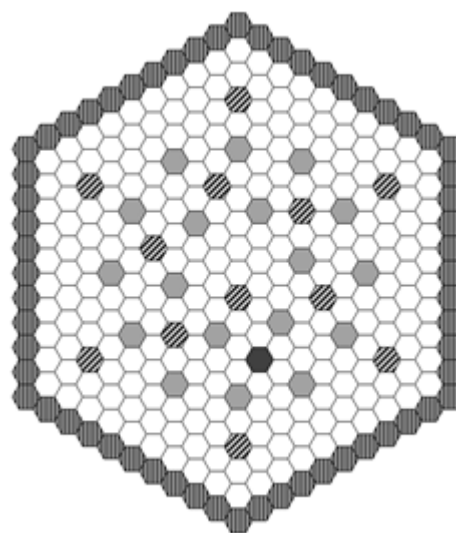


Рисунок 1.1 – График зависимости прироста максимальных окружных напряжений на внутренней стороне оболочки в зоне дефекта от площади дефекта [8,9,25]

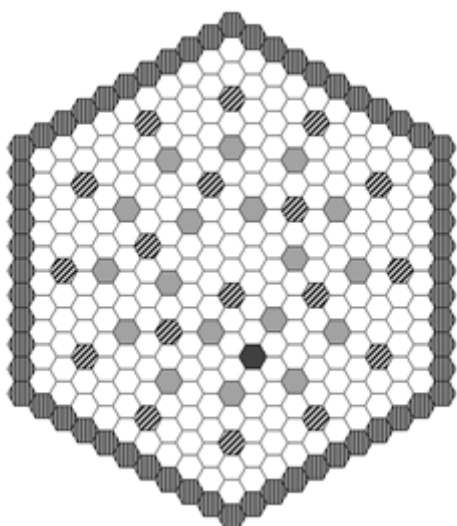
В свою очередь, при увеличении начальной реактивности увеличивают количество интегрированного выгорающего поглотителя (оксида гадолиния) [1,2] путем увеличения количества твэгов в ТВС и увеличения количества оксида гадолиния в топливной таблетке. На рисунке 1.2 схематично показаны конструкции «старых» и «новых» проектов ТВС. Первоначально количество твэгов в ТВС изменялось от 6 до 12 шт., а содержание оксида гадолиния составляло от 3,35 до 5,00 мас.%. В современных ТВС количество твэгов в ТВС изменяется от 12 до 27 шт., а содержание оксида гадолиния составляет до 8,00 мас.%. Соответственно возросли объёмы производства уран-гадолиниевых таблеток (рисунок 1.3). Таким образом, появилась дополнительная задача сохранения качества производимой продукции в условиях увеличения производства и обеспечение полного выполнения требований технических проектов.



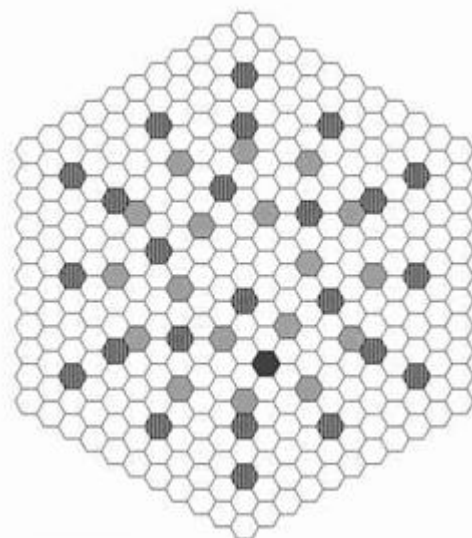
ТВС с 6 твэгами



ТВС с 12 твэгами



ТВС с 18 твэгами



ТВС с 24 твэгами

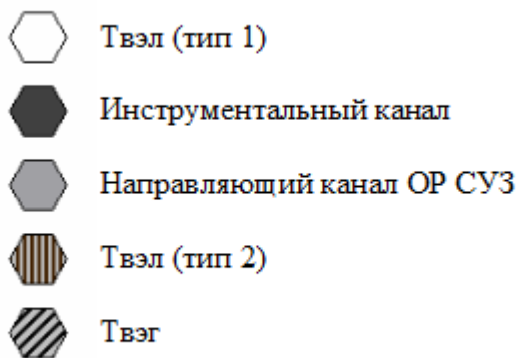


Рисунок 1.2 – Структура топливного пучка с различным количеством твэгов

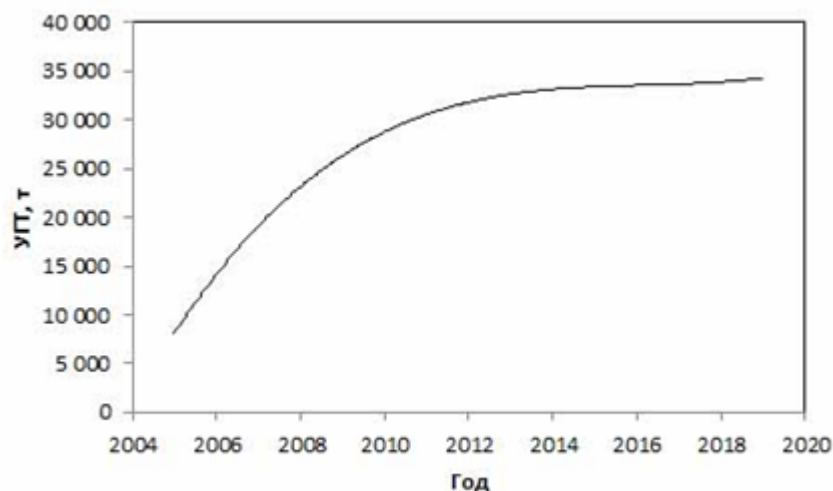


Рисунок 1.3 – Увеличение производства уран-гадолиниевых таблеток

Учитывая ужесточение требований к свойствам уран-гадолиниевых таблеток, возросло внимание к структуре топливных таблеток. Ставшая классикой фраза одного из основателей «ядерного» материаловедения академика А.А.Бочвара «структура в не меньшей степени определяет свойства материала, чем состав» подтверждается значимым различием структуры и, соответственно, свойств уран-гадолиниевых и урановых таблеток.

Увеличение объемов производства с сохранением заданных свойств требует постоянного измерения параметров микроструктуры топливных таблеток, которые не только контролируют выполнение требований технических условий или спецификаций, но и подтверждают обоснованность изменений режимов технологических операций.

Для определения путей оптимизации структуры рассмотрим как параметры микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток влияют на их свойства, и на каких технологических операциях изготовления проявляется наибольшее влияние на структуру и свойства топливных таблеток.

В последнее время предпринимаются попытки оптимизировать состав и структуру материала таблеток таким образом, чтобы уменьшить механическое взаимодействие топливных таблеток и оболочки и повысить надежность ТВЭГов в условиях их работы, как в нормальных режимах, так и в переходных режимах

[9,25-28]. Кроме этого, проводят работы, направленные на уменьшение удлинения роста ТВЭГов на первых годах эксплуатации топлива. Отмечено, что ТВЭГи быстрее удлиняются на первых этапах эксплуатации, по сравнению с ТВЭлами [3], рисунок 1.4 .

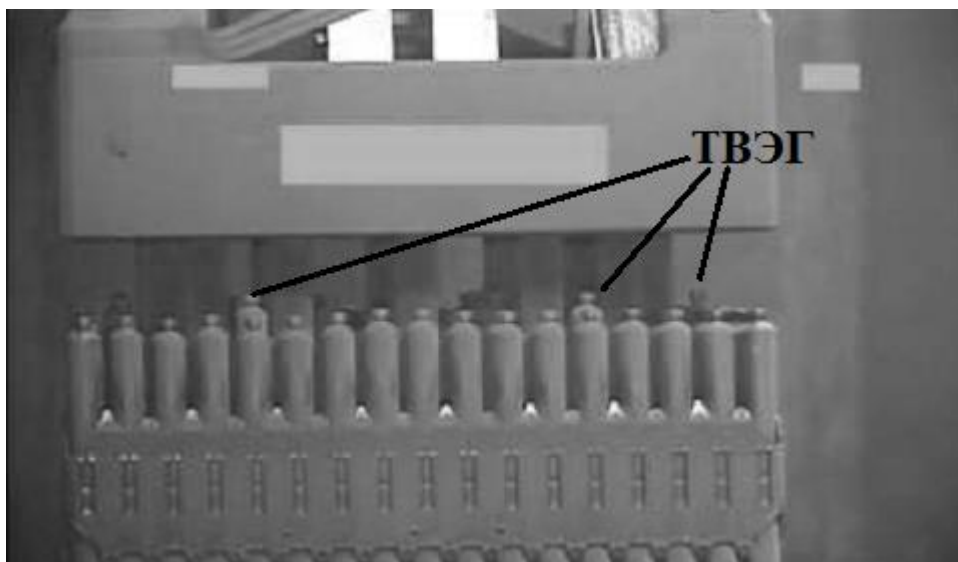


Рисунок 1.4 – Удлинение ТВЭГов после двух циклов облучения[3]

Одним из возможных объяснений такого удлинения ТВЭГов служит низкая термическая стабильность геометрических размеров под облучением [3]. В свою очередь, известно [29-33], что параметры пористости влияют на стабильность геометрических размеров под облучением, которая может быть определенным образом соотнесена с термической стабильностью геометрических размеров и плотности таблеток (т.е. с деспекаемостью). В соответствии с NRC 1.126 [33], термическая деспекаемость определяется по 24 часовому термическому тесту при температуре 1725 °С в газовой среде с контролируемым кислородным потенциалом. Задаваемая в расчетах проектных аварий величина деспекаемости топлива влияет на оценки температуры топлива, запасенной энергии в активной зоне и, как следствие, максимальной температуры оболочки в аварии с потерей теплоносителя (ЛОСА) [8,9]. В расчетах по обоснованию работоспособности ТВЭЛов в режимах нормальной эксплуатации (НЭ) и нарушений нормальной эксплуатации (ННЭ)



определяющей является нижняя граница доспекаемости. В случае отрицательной доспекаемости таблетки (распухания) контакт топлива с оболочкой наступает раньше, и в некоторых переходных режимах НЭ и ННЭ возможно превышение прочностного проектного критерия, определяющего за коррозионное растрескивание под напряжением в присутствии агрессивных продуктов деления [9,34,35].

Другим направлением изменения структуры уран-гадолиниевых таблеток является увеличение размера зерна для уменьшения выхода газообразных продуктов деления.

С увеличением глубины выгорания на периферийных областях топливной таблетки ( $r/r_0=0,7-0,95$ ) на границах зерен формируются газовые пузыри микронного размера – образовывается, так называемая, *rim*-структура [36,37]. Образование *rim*-структуры было отмечено исследователями еще в 60 годы XX века [36], однако из-за относительно низкой глубины выгорания топлива в то время (порядка 10 МВт·сут/кгU) в коммерческих реакторах и порогового характера образования *rim*-структуры до 80 годов этой проблемой практически не занимались. С середины 80 годов XX века в связи с тенденцией повышения глубины выгорания были снова начаты программы исследования *rim*-структуры [38-42]. Различными исследователями [37,42-46] был определен примерный порог образования *rim*-структуры – 30 МВт·сут/кгU. Однако эта величина выгорания соответствует очень малому изменению микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток (ширина *rim*-слоя менее 1 мкм). В настоящее время общепринятым порогом заметного изменения микроструктуры принято считать 60 МВт·сут/кгU [41,44,47-49]. Начиная с этого значения выгорания происходит интенсивное формирование газовых пузырей, которые затем начинают расти и объединяться между собой (пузырьки могут покрывать до 25 % и более границы зерна).

По результатам исследований [40,43,44,48-51] принято считать, что влияние образования *rim*-структуры проявляется в увеличении выхода газообразных продуктов деления (от 5,5 % при 25 МВт·сут/кгU до 28 % при 95

МВт·сут/кгU), газовом распухании топлива (свеллинге) (от 1 % при 25 МВт·сут/кгU до 15 % при 95 МВт·сут/кгU) и увеличении температуры топлива.

Рядом исследователей [37,38,41,47-49,52] показано, что увеличение размера зерна приводит к снижению выхода газообразных продуктов деления (выход газообразных продуктов деления примерно обратно-пропорционален размеру зерна, рисунок 1.5), к полному подавлению образования гит-структуры, снижению распухания топлива. Авторами этих работ показано, что крупное зерно препятствует свободному движению газовых пузырей и способствует накоплению газов внутри зерна.

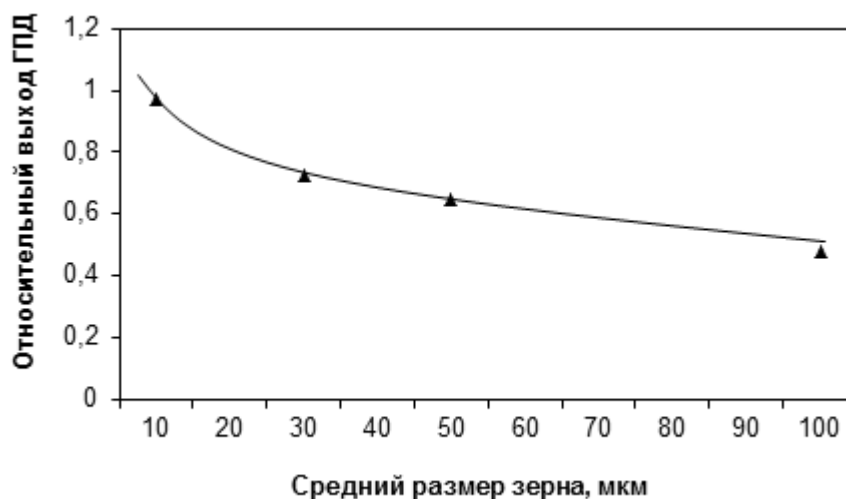


Рисунок 1.5 - Выход газообразных продуктов деления в зависимости от размера зерна (глубина выгорания – 50 МВт·сут/кгU)

Современная промышленная технология изготовления уран-гадолиниевых таблеток использует совместную обработку (помол) оксида гадолиния и диоксида урана. Совместный помол обеспечивает тщательное перемешивание компонентов и последующее формирование фазы твердого раствора замещения во время спекания при предложенных режимах спекания [6,53,54].

Таким образом, особенностью изготовления уран-гадолиниевых топливных таблеток является образование твердого раствора диоксид урана –

оксид гадолиния, на процесс образования которого влияет много факторов (способ подготовки пресспорошка, распределение оксида гадолиния в исходном грануляте, температура спекания, время спекания, кислородный потенциал среды спекания, время охлаждения и т.д.). Такой твердый раствор является стабильной структурой и обеспечивает однородность физико-химических свойств по объему таблетки [54-57]. Авторский надзор за технологией промышленного производства уран-гадолиниевых таблеток показывает, что с увеличением содержания оксида гадолиния более 5 мас.% плотность уран-гадолиниевых таблеток становится близкой к теоретическому значению (до 98-99 % теоретической плотности) [53,58].

Учитывая данную особенность, возникает необходимость корректировки пористой структуры уран-гадолиниевой таблетки, включая субмикронную пористость.

Изменение микроструктуры топливных таблеток, в том числе и пористой структуры, можно обеспечить за счет некоторых изменений в технологических операциях изготовления топлива [6,59-62], так и за счет введения порообразователя. Кроме этого, показано, что и исходные компоненты пресспорошка влияют на структуру топливных таблеток [63-65]. Рассмотрим технологическую схему изготовления уран-гадолиниевых таблеток и влияние параметров технологических операций.

В общем случае принципиальная схема изготовления таблеток одинакова для топливных таблеток реакторов разной конструкции [18,21,61,66,67]. На рисунке 1.6 представлена принципиальная схема изготовления топливных таблеток.

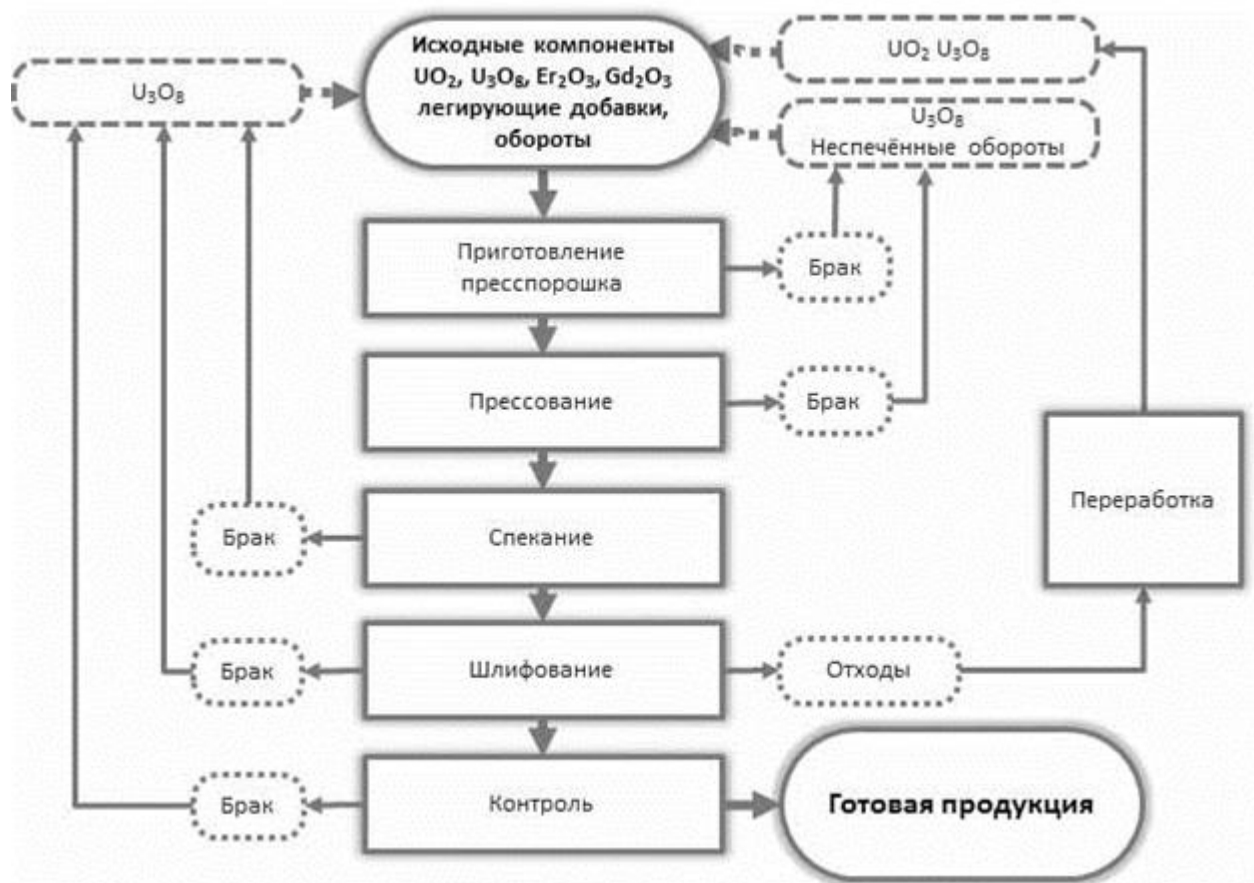


Рисунок 1.6 – Принципиальная схема изготовления топливных таблеток

Как правило, технологическая схема изготовления топливных таблеток включает в себя следующие операции:

- получение порошка диоксида урана, различных добавок;
- входной контроль характеристик порошка диоксида урана, добавок;
- приготовление пресспорошка: смешивание порошков диоксида урана и возможных добавок (закиси-окиси урана, порообразователя, выгорающего поглотителя, легирующих добавок, оборотов – размола), смешивание порошка с пластификатором, с порообразователем до требуемого гомогенного состояния;
- прессование таблеток;
- спекание в среде водорода;
- «мокрое» или «сухое» шлифование таблеток;
- сушка шлифованных таблеток в среде азота в случае «мокрого» шлифования;

- контроль характеристик таблеток на соответствие требованиям технических условий (спецификаций) и конструкторской документации;
- упаковка и отправка на снаряжение твэл.

Немаловажным фактором, определяющим свойства топливных таблеток, является исходный порошок диоксида урана. Основным исходным сырьём для получения порошков диоксида урана с обогащением по урану-235 до 5 мас.%, потребляемым для изготовления топливных таблеток для твэлов атомных реакторов, является гексафторид урана ( $UF_6$ ) [19,21,68-71]. Существует две группы способов перевода  $UF_6$  в  $UO_2$  – водные и неводные (сухие, газовые) [21,68].

Первая группа в общем виде включает процесс гидролиза  $UF_6$  водой, осаждение из гидролизата  $(NH_4)_2U_2O_7$  (АДУ-процесс) с последующим их прокаливанием в среде водорода или смеси водорода и водяного пара до  $UO_2$ .

Вторая группа основана на реакциях восстановительного пирогидролиза  $UF_6$ , т.е. взаимодействия его с парами воды и последующего или одновременного восстановления образующихся  $UO_2F_2$  или фтороксидов урана до  $UO_2$ .

Получение керамической  $UO_2$  через промежуточную стадию осаждения полиураната аммония (АДУ-процесс) является основной «мокрой» схемой, используемой для производства порошка диоксида урана. Обычно под АДУ-процессом подразумевают классическую схему получения керамического диоксида урана ( $UO_2$ ) из гексафторида урана ( $UF_6$ ) (гидролиз  $UF_6$  в воде или растворе аммиака – осаждение полиураната аммония – обезвоживание – прокалка – восстановление), которая была разработана еще в середине 50-х годов и реализована на Маллинкродском заводе в США [20,68]. В последующие годы эта технология была значительно усовершенствована. Усовершенствования коснулись не только аппаратного оформления процесса, но и технологических операций и были направлены на стабилизацию свойств порошка, создание крупномасштабных линий. В целом технологическая схема не претерпела существенных изменений. На рисунке 1.7

показан при различном увеличении характерный вид частиц порошка диоксида урана, полученного по АДУ-способу, изображения частиц порошка диоксида урана, изготовленного разными способами, получены автором на электронном сканирующем микроскопе Phenom Pure G3.

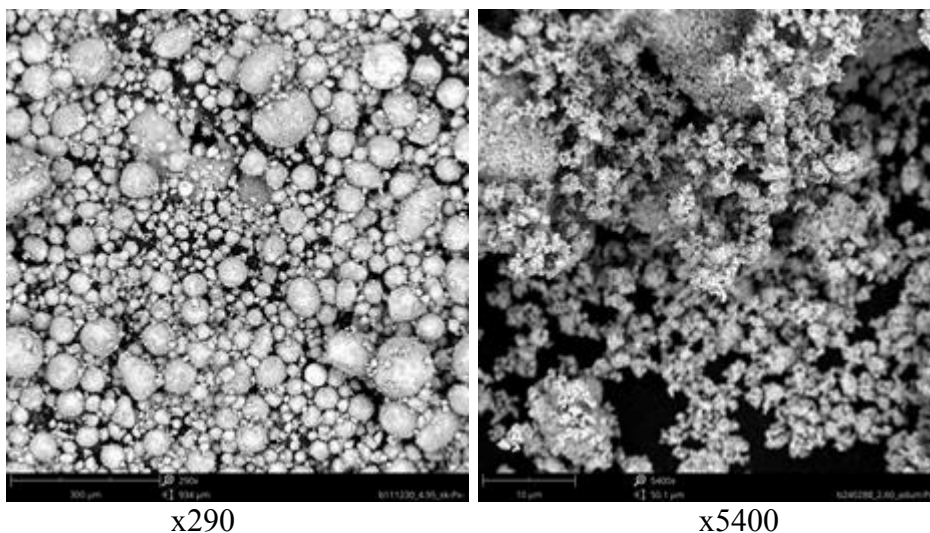


Рисунок 1.7 – Характерный вид частиц порошка диоксида урана, полученного по АДУ-способу

К газовым или «сухим» методам конверсии  $UF_6$  относят технологические процессы, включающие обработку  $UF_6$  в газовой среде газообразными в основном кислородсодержащими реагентами с образованием твёрдых промежуточных урансодержащих продуктов, конвертируемых далее в  $UO_2$  [41,68,72,73].

В газовых методах гидролиз  $UF_6$  проводят при повышенных температурах от 473 до 1473 К, поэтому правильнее этот процесс нужно назвать пирогидролитом.

Реакция пирогидролита, проводимая, как правило, в присутствии водорода при повышенной температуре протекает практически мгновенно и трактуется в большей части, как реакция  $UF_6$  с образованием  $UO_2F_2$ . Реально же процесс более сложен и протекает в присутствии водорода через две цепочки превращений [21,68,72,73]. В газовых способах лишь первая стадия процесса, конверсия  $UF_6$  в твёрдые соединения урана, протекает быстро и не

лимитируется кинетическими факторами. Последующие же реакции являются типичными реакциями газ + твердое тело  $\rightarrow$  газ + твердое тело, полнота протекания которых определяется условиями гетерогенного реагирования и физическим состоянием порошка (дисперсностью, пористостью частиц, наличием оплавленных агломератов, адгезионными свойствами и др.) [68,72]. В каждом конкретном случае для процесса обесфторивания и восстановления фторсодержащих продуктов урана применяют оборудование, в котором эти продукты реагируют главным образом со смесью водорода и водяного пара длительное время (в течение 1-2,5 часов). Такими аппаратами могут быть вращающиеся электро или газовые печи, или аппараты кипящего слоя.

Первым «сухим» способом, разработанным и внедренным в России, является газопламенная технология «Сатурн» переработки  $UF_6$  в  $UO_2$  керамического сорта. В настоящее время основной «сухой» схемой изготовления порошка диоксида урана на российских заводах-изготовителях ядерного топлива для коммерческих реакторов является газовая конверсия  $UF_6$  в  $UO_2$  в кипящем слое (восстановительный пиролиз гидролиза гексафторида урана). На рисунке 1.8 показан при различном увеличении характерный вид частиц порошка диоксида урана, полученного методом «сухой» конверсии (или восстановительным пиролизом гидролиза гексафторида урана).

Подробное описание различных схем получения порошка диоксида урана приведены в [21,68,73].

«Мокрые» и «сухие» группы способов имеют свои положительные и отрицательные особенности, поэтому выбор той или иной схемы переработки определяется экономическими и технологическими характеристиками.

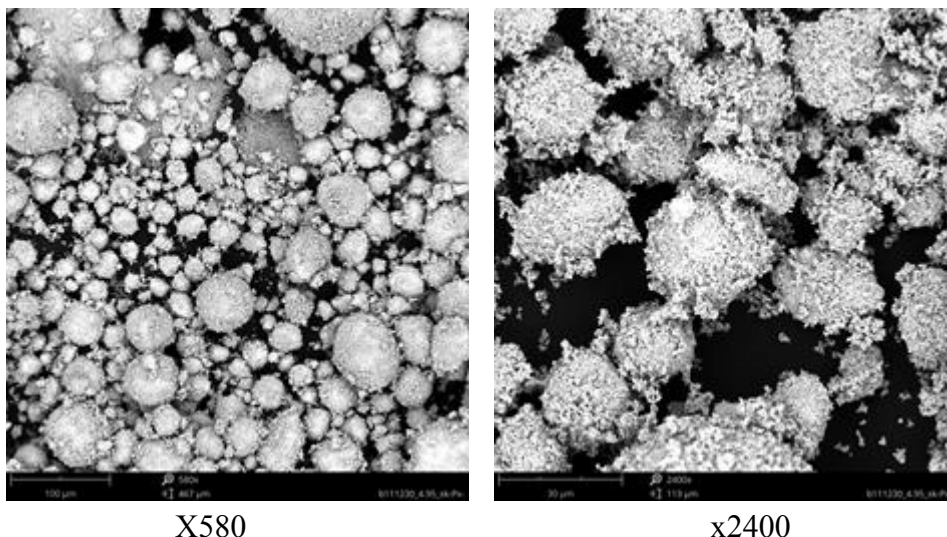


Рисунок 1.8 – Характерный вид частиц порошка диоксида урана, полученного методом «сухой» конверсии (или восстановительным пирогидролизом гексафторида урана)

Положительными качествами водных способов являются следующие: меньшие трудности с подбором коррозионностойких материалов, отсутствие проблемы улавливания и обезвреживания аэрозолей, возможность их сочетания с переработкой азотнокислых растворов, которые образуются при растворении урановых отходов или при переработке регенерированного топлива, длительный опыт эксплуатации этих процессов. Однако, эти методы сложны как по числу технологических операций, так и по набору технологического оборудования, имеют большой объём сбросных вод, а также сложность их переработки с целью извлечения остаточного урана. Газовые методы имеют короткие технологические цепочки, характеризуются высокой степенью автоматизации, меньшим количеством сбросных вод, высокой степенью воспроизводимости характеристик получаемых порошков диоксида урана. В отличие от водных методов, на газовых установках легко производятся переходы при переработке гексафторида урана с одного вида обогащения по урану-235 на другой.

В таблице 1.1 приведены результаты анализа качественных показателей порошков диоксида урана, производимых на российских заводах-изготовителях. Из приведенных данных следует, что «сухие» порошки



диоксида урана (порошки, полученные методом «сухой» конверсии и газопламенным методом) более мелкие, по сравнению с порошком диоксида урана, полученного по АДУ-технологии. Основная массовая доля фракции этих порошков приходится на диапазон до 125 мкм.

Таблица 1.1 – Качественные характеристики порошков диоксида урана

Порошок		«Сухая» конверсия	Газопламенный способ	АДУ-способ
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	б/утр	2,05	2,43	3,17
	с/утр	2,34	2,61	3,29
Текучесть, г/с		0	9,9	26,6
Полная удельная пов-ть, м <sup>2</sup> /г		2,25	2,29	3,27
Кислородный коэффициент		2,049	2,044	2,051
Массовая доля фракции, %	менее 71 мкм	53,5	39,7	5,2
	71-125 мкм	36,2	41,1	9,6
	125-250 мкм	4,64	12,4	18,5
	250-315 мкм	0,28	3,3	24,3
	315-500 мкм	0,54	0,8	19,2
	500-630 мкм	4,86	2,7	12,4
	630-1000 мкм	0	0	10,1
	более 1000 мкм	0	0	0,7
Морфология (форма частиц)		сферическая	округлая	дендритная

Кроме этого, форма частиц «сухих» порошков близка к сферической. В то время как у порошков диоксида урана, полученных по АДУ-технологии, форма порошинок дендритная. Более развитая поверхность (большая полная удельная поверхность), характерная для порошков диоксида урана, полученных по АДУ-технологии, обеспечивает легкое спекание до высокой плотности и большой размер зерна микроструктуры топливных таблеток [74]. Кроме этого, при прессовании таблеток дендритная форма частиц обеспечивает повышенную прочность прессовок. В таблице 1.2 приведены особенности изготовления топливных таблеток из порошков диоксида урана с различными качественными показателями – влияние качественных показателей порошка на качественные показатели топливных таблеток.

В настоящее время основной технологией получения порошка диоксида урана принята схема «сухой» конверсии гексафторида урана до диоксида урана

или его аналог – метод восстановительного пирогида гидролиза гексафторида урана. Однако порошки диоксида урана, получаемые по данной схеме, требуют последующей механической обработки при изготовлении пресспорошка для повышения активности с точки зрения прессуемости порошка и увеличения размера зерна спеченной таблетки.

Таблица 1.2 – Влияние качественных показателей порошка диоксида урана на качественные показатели топливных таблеток

Физическое свойство порошка диоксида урана	Влияние на свойства таблеток
Удельная поверхность	Низкая: Стабильность к окислению Низкая спечённая плотность Большие спечённые поры Высокая: Легкое спекание до высокой плотности Растрескивание во время спекания Нестабильность к окислению
Размер частиц	Низкий: Трудность прессования Большие градиенты в сырых таблетках Легкое спекание до высокой плотности Высокий: Низкая спечённая плотность Более гомогенные сырые таблетки
Прочность агломератов	Низкая: Легкость прессования Спекание до высокой плотности Гомогенная микроструктура таблеток Высокая: Трудность прессования Некачественные спечённые таблетки
Кислородный коэффициент	Низкий: Низкая спечённая плотность Нестабильность порошка Высокий: Легкое спекание до высокой плотности Негомогенная микроструктура

На рисунке 1.9 показано влияние низкой удельной поверхности и низкого кислородного коэффициента на устойчивость порошка диоксида урана к окислению и на микроструктуру топливных таблеток [63-65]. Окисление частиц порошка создает поверхностный слой фазовой неоднородности, который после прессования таблеток и восстановления при спекании дает усадку и расслоение при спекании – в спечённой таблетке образуется контурная несплошность.

При получении порошка диоксида урана из-за нестабильности технологического процесса (запуск после останова, сбой режимов) возможно образование жёстких агломератов в порошке. В итоге при прессовании такого «жёсткого» порошка с прочными частицами за счёт упругих сил обратной деформации происходит образование поперечных трещин и микротрещин при выпрессовке таблеток [64,65]. Трещины не зарастают при спекании. На рисунке 1.10 проиллюстрировано влияние высокой прочности агломератов на микроструктуру топливных таблеток [64,65].

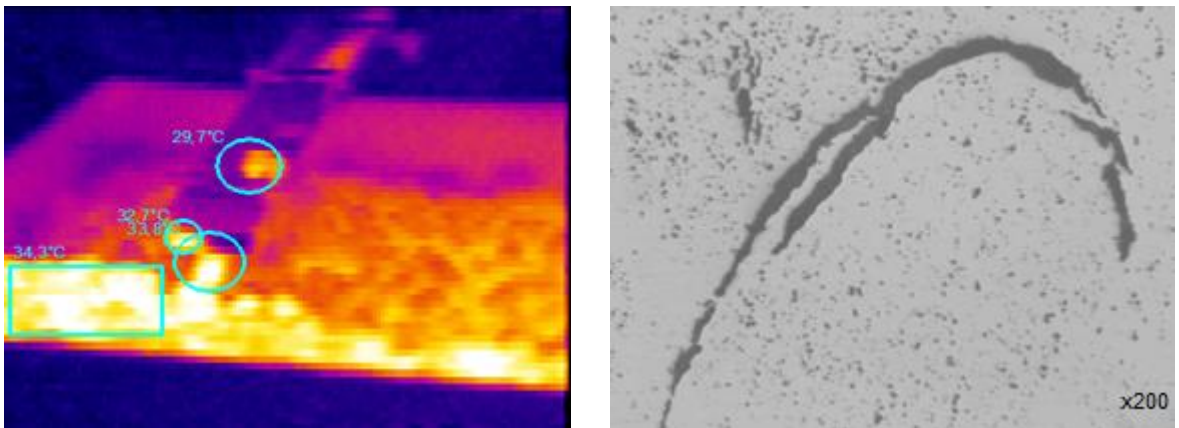


Рисунок 1.9 – Влияние низкой удельной поверхности и низкого кислородного коэффициента на устойчивость порошка диоксида урана к окислению и на микроструктуру топливных таблеток [63-65]

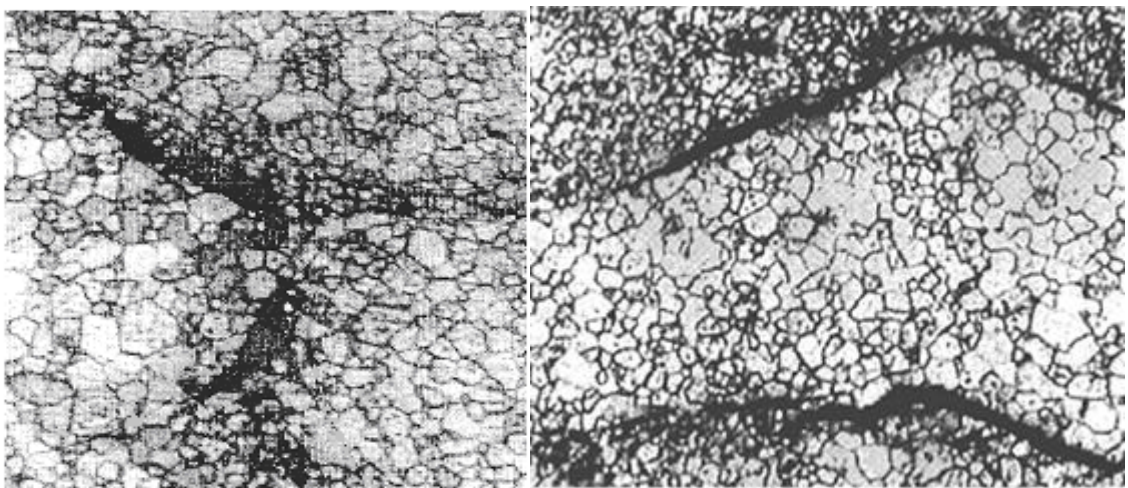


Рисунок 1.10 – Влияние высокой прочности агломератов порошка диоксида урана на микроструктуру топливных таблеток, x200 [64,65]

Одной из основных технологических операций изготовления, определяющих свойства уран-гадолиниевых таблеток, является операция приготовления пресспорошка. Частично, это связано с большим количеством исходных компонентов и требованием их гомогенного распределения по шихте. Кроме этого, сами добавки оказывают значительное влияние на параметры уран-гадолиниевых таблеток.

Вводимый оксид гадолиния определяет кислородный коэффициент, плотность, доспекаемость и микроструктуру уран-гадолиниевых таблеток. Как уже было сказано, особенностью изготовления уран-гадолиниевых топливных таблеток является образование твердого раствора диоксид урана – оксид гадолиния.

Введение оксида гадолиния приводит к уменьшению плотности уран-гадолиниевых таблеток. Теоретическая плотность твёрдого раствора диоксид урана – оксид гадолиния меньше теоретической плотности диоксида урана  $10,96 \text{ г/см}^3$  и снижается с увеличением содержания оксида гадолиния до  $\sim 10,63 \text{ г/см}^3$  при 10 мас.% оксида гадолиния. При этом также заметно изменяется кислородный коэффициент.

Наиболее точная из опубликованных ранее зависимостей для теоретической плотности стехиометрического твёрдого раствора  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ , приведённая в работе [75], полученная на основе экспериментальных рентгеновских данных [7] и подтвержденная исследованиями других авторов [55,58,76], является линейной:

$$\rho_T(W) = 10,96 - 0,031 \cdot W, \quad (1.1)$$

где  $W$  – содержание  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в мас. %.

Для расчёта фактической плотности уран-гадолиниевых таблеток, в том числе и используемых в зарубежных спецификациях на топливо, часто используют зависимость вида [77,78]

$$\rho_{Gd}(W) = A \cdot (10,96 - 0,04 \cdot W), \quad (1.2)$$

где  $A=0,93-0,95$  – коэффициент, определяющийся соотношением

$$A = \frac{\rho_{UO_2}}{10,96}, \quad (1.3)$$

где  $\rho_{UO_2}$  – плотность таблеток из диоксида урана, принимаемая, как правило, в диапазоне 10,45-10,55 г/см<sup>3</sup>.

Кроме этого, необходимо правильно подбирать режимы смешивания и обработки шихты для обеспечения равномерного распределения оксида гадолиния в пресспорошке и обеспечения равномерного образования твердого раствора диоксид урана – оксид гадолиния в спеченных уран-гадолиниевых таблетках, поскольку твёрдый раствор является стабильной структурой и обеспечивает однородность физико-химических свойств по объему таблетки. При неправильно подобранных режимах смешивания в спеченных уран-гадолиниевых таблетках при анализе микроструктуры наблюдаются крупные частицы непрореагировавшего оксида гадолиния и диоксида урана [79], рисунок 1.11. Такая неоднородная структура может привести к возникновению дополнительных напряжений в таблетке и появлению трещин.

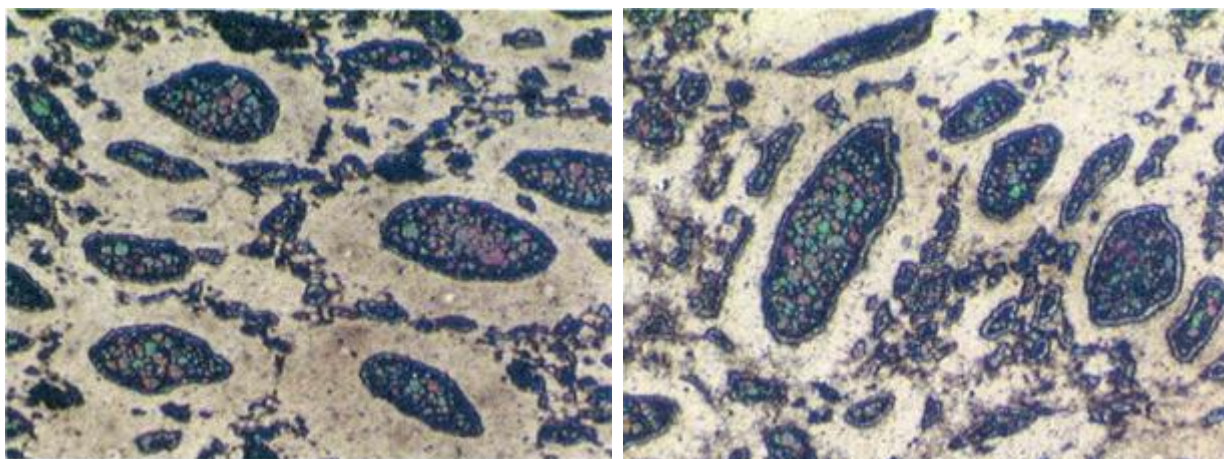


Рисунок 1.11 – Неравномерно распределенный оксид гадолиния в уран-гадолиниевых таблетках, x400

Для снижения внутреннего трения между частицами и увеличения текучести порошка перед прессованием при приготовлении пресспорошка на основе диоксида урана вводится пластификатор различного типа. На этапе становления производства топливных таблеток в XX веке широко использовался, так называемый «мокрый» пластификатор, например, раствор поливинилового спирта с глицерином (ПВС) [18,67,78]. При этом количество «мокрого» пластификатора в шихте было значительным, до 10 мас.%. Использование «мокрого» пластификатора, несомненно, имеет свои плюсы с точки зрения обеспечения целостности прессовки и облегчения самого процесса прессования. Положительный вклад «мокрый» пластификатор внес при освоении производства топливных таблеток из порошков диоксида урана, полученных «сухими» способами [21,68].

Недостатками применения «мокрого» пластификатора являются следующие: необходимость дополнительной операции сушки шихты в азоте и введение значительного количества углерода с пластификатором. Часть углерода может оставаться в спеченных таблетках, ухудшая работоспособность твэлов. Оставшийся углерод способствует коррозии оболочки при эксплуатации, а также приводит к распуханию таблеток в случае превышения нормированных значений, что повышает вероятность разгерметизации твэла при эксплуатации.

Помимо этого, большое количество связующего, испаряясь при нагревании таблеток, затрудняет их спекание и получение требуемой высокой плотности, поскольку топливные таблетки, изготовленные с применением «мокрого» пластификатора характеризуются большим количеством средних (10-100 мкм) и крупных пор (более 100 мкм), рисунок 1.12. Дополнительно дефекты таблеток вызовет и неравномерное распределение связующего в пресспорошке при нерегламентируемом смешении. В частности, после спекания топливные таблетки, изготовленные с применением «мокрого» пластификатора в количестве 10 мас.%, имеют форму «катушек» или «бочек». Таким образом, при их последующем шлифовании требуется большая глубина

съёма (сошлифовки) или шлифование в несколько проходов, что приводит к увеличению дефектов типа «скол торцевой поверхности» внешнего вида таблеток.

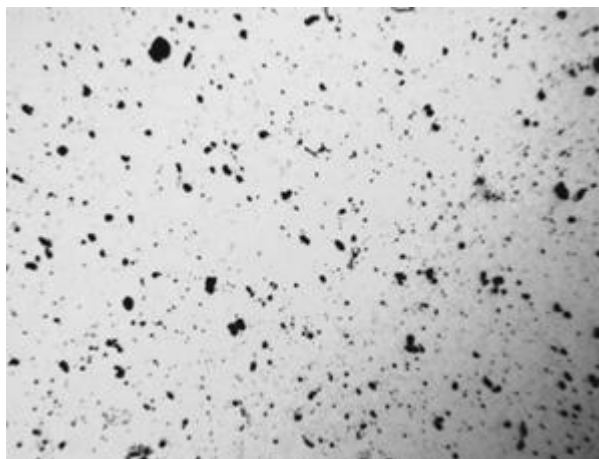


Рисунок 1.12 – Структура топливных таблеток, полученных с применением «мокрого» пластификатора, x200

Для оптимизации технологических операций изготовления топливных таблеток в настоящее время используются «сухие» стеаратные пластификаторы, такие как, дистеарилэтилендиамин (ДИСЭД), стеараты алюминия или цинка [61,66,80]. Так, для стеаратных добавок количество связующего, в зависимости от способа подготовки пресс-порошка, составляет до 0,7 мас.%. При недостатке связующего затрудняется прессование таблеток из-за увеличения трения как внутри самого порошка, так и между порошком и матрицей пресс-формы. Это приводит к уменьшению плотности спрессованных таблеток. При этом увеличивается усилие выталкивания таблеток из пресс-формы, что может явиться причиной зарождения в таблетках таких дефектов, как трещины и сколы.

Увеличение «сухого» связующего снижает плотность спрессованных таблеток. В частности, данный эффект замечен при производстве топливных таблеток со стератом ДИСЭД.

Введение в пресспорошок порообразователя и удаление его в процессе спекания таблеток позволяет осуществить регулирование порообразования в



таблетках и достичь оптимальной микроструктуры и плотности в процессе их спекания. Термическое удаление порообразователя осуществляют в среде водорода в печи выдержкой таблеток при увеличении температуры от 20 до 600 °С. Микроструктура топливных таблеток, полученных с использованием «сухого» пластификатора, характеризуется тем, что большинство пор малого размера (до 10 мкм). При этом большие поры (более 100 мкм) единичные, рисунок 1.13.

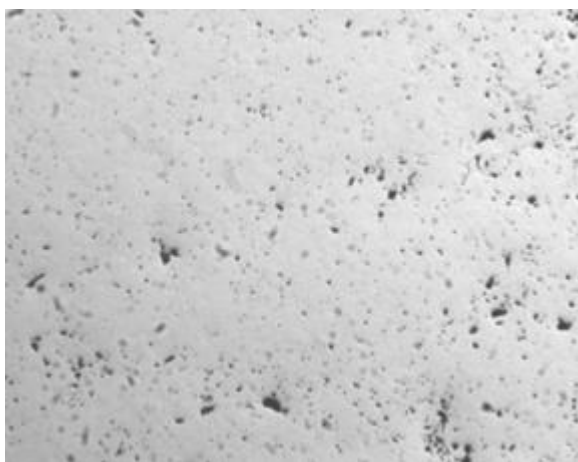


Рисунок 1.13 – Структура топливных таблеток, полученных с применением «сухого» пластификатора, x200

Кроме этого, на плотность уран-гадолиниевых таблеток влияет способ введения порообразователя при подготовке пресспорошка. Влияние способа введения порообразователя на качественные показатели уран-гадолиниевых таблеток будет рассмотрено подробно при решении поставленной задачи.

Согласно требованиям технических условий на топливные таблетки разрешается подшихтовка закиси-оксида урана в количестве до 30 % (массовых долей) [21,61,66,67,80-82]. На этапе подъема температуры до 1750°С и последующей выдержки закись-окись урана восстанавливается до диоксида урана с выделением кислорода [82], который способствует дожиганию углерода, оставшегося при разложении пластификатора. Помимо этого, закись-окись урана снижает образование трещин в уран-гадолиниевых таблетках. В свою очередь, в используемой закиси-оксида урана не должно быть



недоокисленных частиц диоксида. Такие недоокисленные частицы диоксида урана могут образовывать жёсткие агломераты в пресспорошке. В итоге при прессовании такого «жёсткого» пресспорошка с прочными частицами за счёт упругих сил обратной деформации происходит образование поперечных трещин и микротрещин при выпрессовке таблеток [64,65]. Трещины не зарастают при спекании. Кроме этого, при спекании усадка недоокисленных частиц медленнее, чем остального материала. В результате в спеченной таблетке могут образовываться кольцевые поры, а если такая частица находится у поверхности таблетки, то при шлифовании возможно ее выкрашивание. На рисунке 1.14 проиллюстрировано влияние высокой прочности агломератов на микроструктуру [64,65] и внешний вид топливных таблеток (фото автора).

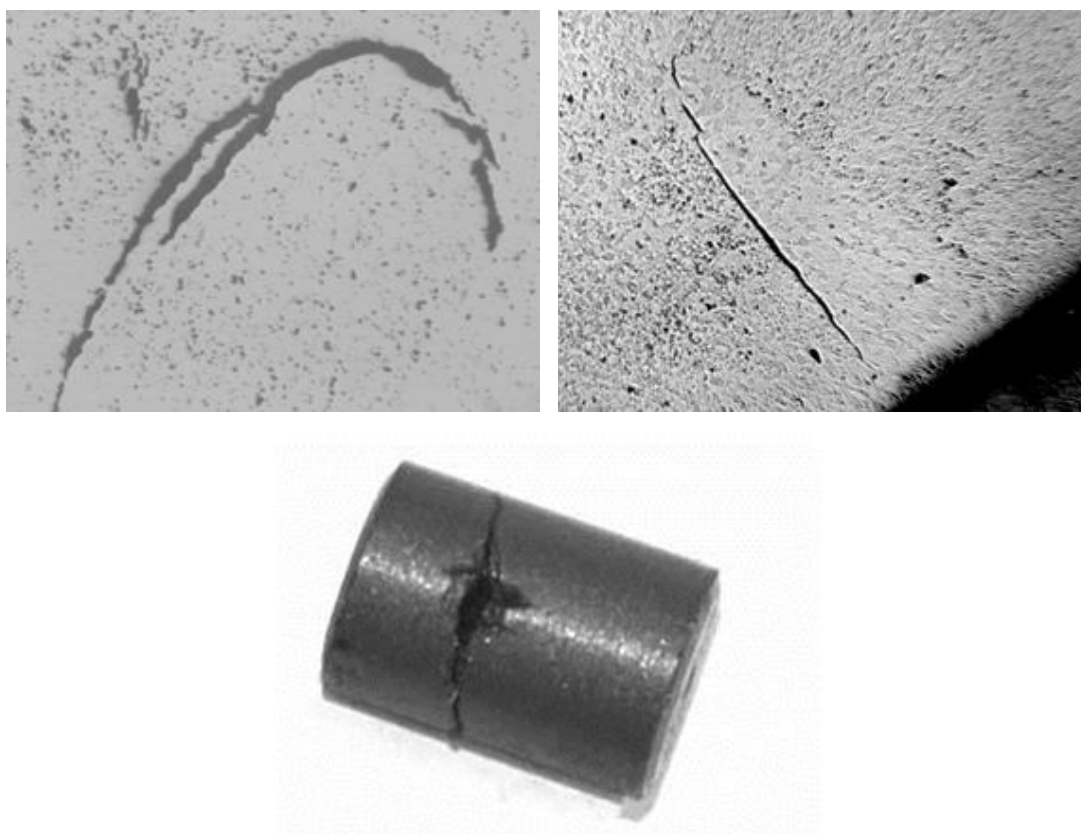


Рисунок 1.14 – Микроструктура [64,65] (x200) и внешний вид топливной таблетки с «жёстким» агломератом

Для увеличения размера зерна топливных таблеток используют различные микродобавки [37,62,66,83-94]. В действующем производстве урановых и уран-гадолиниевых таблеток микродобавки добавляют в количестве, не нарушающем требования технических условий по количеству примесей. Основными общепринятыми добавками являются оксид алюминия (гидроокись алюминия) и оксид кремния [66,67,88,90,94,95]. При этом количество добавок ещё ограничивают из-за их негативного влияния на внешний вид и микроструктуру таблеток. Так внесение оксида кремния [96], обеспечивающим требования технических условий по количеству кремния в спеченной таблетке, может привести к появлению крупных пор внутри и на поверхности таблетки, а также вздутиям на поверхности, рисунок 1.15.

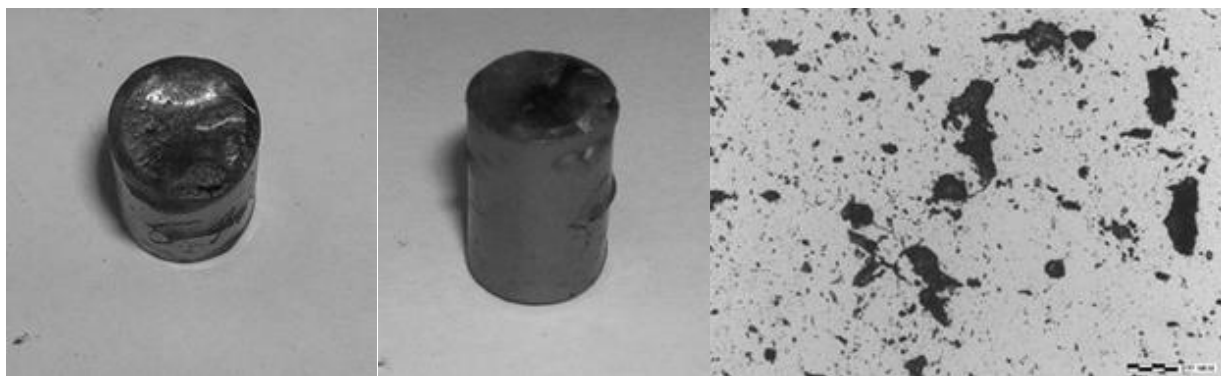
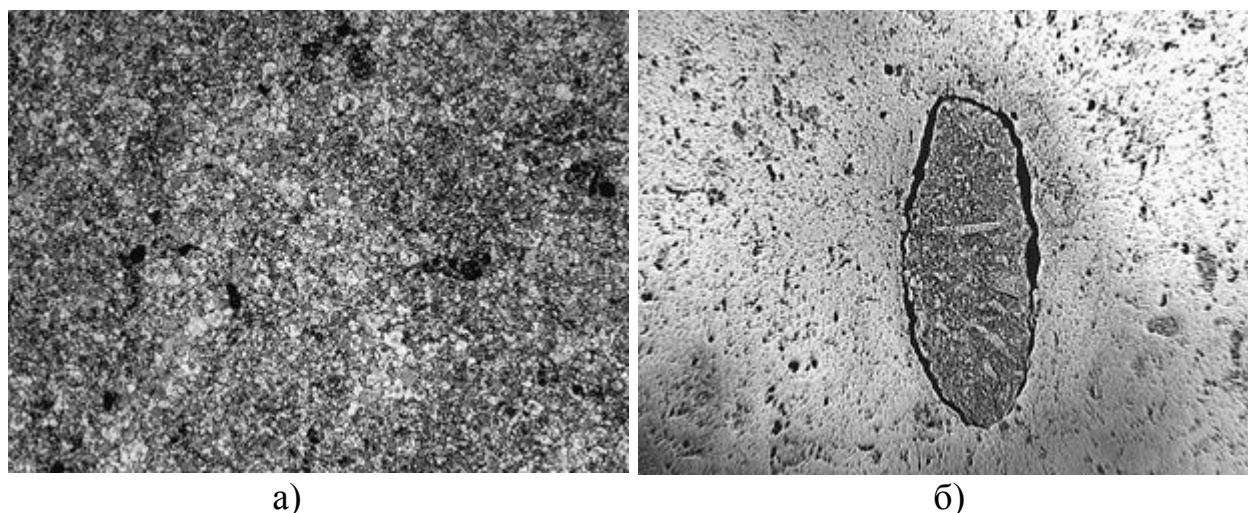


Рисунок 1.15 – Внешний вид и микроструктура (x200) топливных таблеток с добавлением оксида кремния в неоптимальном количестве [96]

В свою очередь, микроколичества добавок требуют правильного подбора способа их введения и режимов смешивания. При неправильном выборе указанных параметров возможно возникновение дефектов микроструктуры – появление зон разнотерности и скопления мелких пор (рыхлоты), рисунок 1.16.

Дополнительно для повышения экономических показателей при приготовлении пресспорошка вводят неспеченные обороты таблеточного производства, так называемый размол. Поскольку размол уже содержит пластификатор и другие добавки, а также прошел механическую обработку, его

вводят в количестве не более 2-5 мас.%. Использование размола при приготовлении пресспорошка также требует подбора способа его введения и режимов смешивания.



а) б)  
Рисунок 1.16 – Дефекты микроструктуры топливных таблеток – зоны  
разнозернистости (а) и скопления мелких пор (б), x200

Таким образом, на операции приготовления пресспорошка при производстве уран-гадолиниевых таблеток необходимо получить однородное распределение всех компонент шихты, обеспечиваемое правильным выбором смесительного оборудования, режимов смешивания и способов введения всех компонент шихты.

Первой стадией приготовления пресспорошка является приготовление гранулята или, как его еще называют, гомогенизированной смеси порошков (ГСП) (диоксида урана, закиси-оксида урана, оксида гадолиния, легирующих добавок, порообразователя). Для смешения и приготовления гранулята используются различные смесители и уплотнители (планетарно-шнековые смесители, планетарные шаровые мельницы, молотковые мельницы и пр.) [1,97-101]. До настоящего времени при подготовке ГСП использовался целый набор смесительного оборудования. Но, примерно с 2010 года, на российских заводах-изготовителях ядерного топлива для легководных реакторов стали использовать высокопроизводительные комбинированные установки

измельчения-грануляции. Данные установки позволяют получать ГСП заданного фракционного состава, и практически независимого от типа исходного порошка диоксида урана и других компонент.

Отличием производства уран-гадолиниевых таблеток является то, что партии таких таблеток значительно меньше по массе (до 50 раз), чем партии таблеток из диоксида урана. В связи с этим оксид гадолиния и различные легирующие добавки сначала смешиваются вручную в поддоне до визуальной однородной смеси, а затем добавляются в смеситель с остальными компонентами шихты. Механическая обработка пресспорошка для производства уран-гадолиниевых таблеток проводится в шаровой мельнице (на российских заводах-изготовителях) или в молотковой мельнице с уплотнением на валках.

Полученный гранулят расфасовывают в ёмкости – биконусы. Туда же добавляют пластификатор. После чего биконусы помещают в смеситель типа «пьяная бочка» и проводят смешение гранулята с порошковым пластификатором.

Операция прессования таблеток керамического топлива предназначена для придания заготовкам из порошка диоксида урана формы, размеров и механической прочности, необходимых для последующего спекания таблеток, обладающих комплексом заданных функциональных и механических свойств [98,100,101]. Это достигается приложением давления к заготовке тем или иным способом. Окончательные свойства получаемых таблеток во многом зависят от плотности сформованных заготовок и распределения плотности по их объёму. Необходимо учитывать, что параметры «сырых» таблеток диоксида урана характеризуются свойствами исходного порошка и параметрами процесса прессования. При всем разнообразии исходных порошков, характеризующихся морфологией и размером частиц, насыпной плотностью, текучестью, задача процесса прессования сводится к получению стабильных параметров «сырых» таблеток.

Для обеспечения требуемой плотности спечённых таблеток в диапазоне необходимо, чтобы плотность «сырых» таблеток находилась в диапазоне 60-70 % от плотности спечённых таблеток. Как правило, процесс прессования уран-гадолиниевых таблеток настроен на обеспечение плотности «сырых» таблеток 6,1-6,2 г/см<sup>3</sup>. Основным параметром, определяющим плотность и структуру прессовок и спечённых таблеток, является давление прессования. При недостаточном давлении прессования не обеспечивается требуемая плотность спечённых таблеток, а также возможно образование расслойных трещин (рисунок 1.17), приводящих к отрыву торцевой поверхности таблеток (рисунок 1.18) при выпрессовке, спекании, шлифовании и транспортных операциях. Расслойная трещина между торцом и цилиндрической образующей топливной таблетки не допускается.



Рисунок 1.17 – Пример расслойной трещины (расстояние от торца  $\leq 1,5$  мм)



Рисунок 1.18 – «Сырые» таблетки с отслоением торца

При избыточном давлении прессования плотность спечённых таблеток находится на верхней границе допуска, и возможно образование перепрессовочных трещин (рисунок 1.19), которые могут привести к разрушению таблетки при шлифовании, снаряжении в ТВЭГ или эксплуатации. На практике перепрессовочную трещину длиной более 500 мкм не допускают.

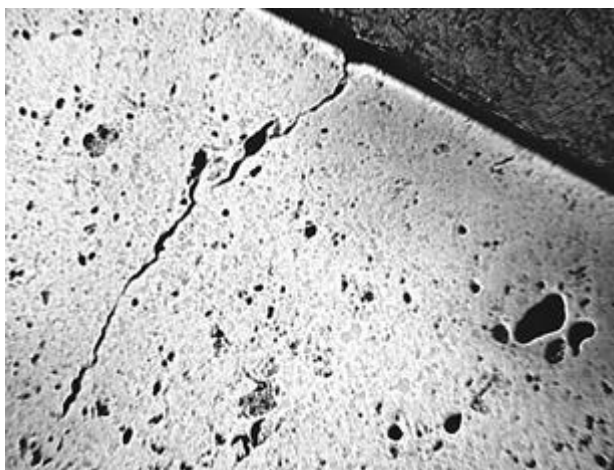


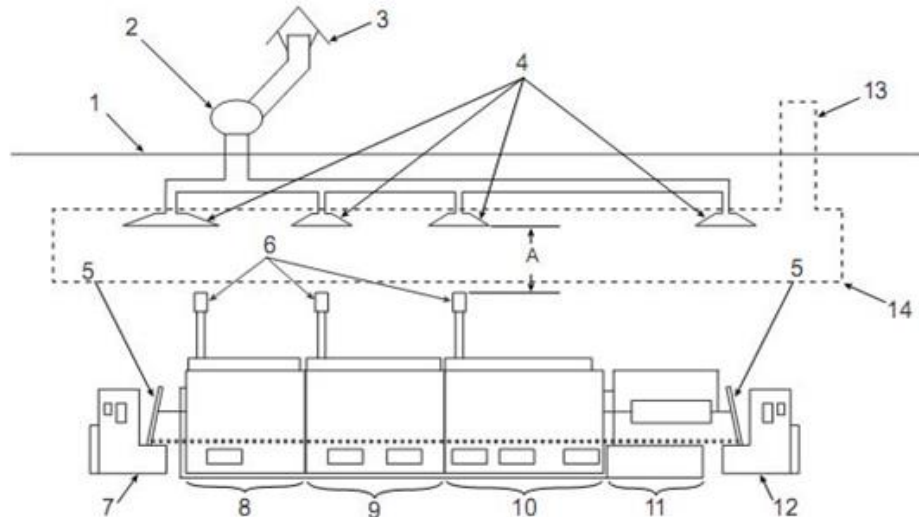
Рисунок 1.19 – Перепрессовочная трещина (расстояние от торца > 1,5 мм)

Таким образом, давление прессования определяющий фактор плотности и структуры спечённых уран-гадолиниевых таблеток, влияние которого будет рассмотрено в основной части диссертационной работы.

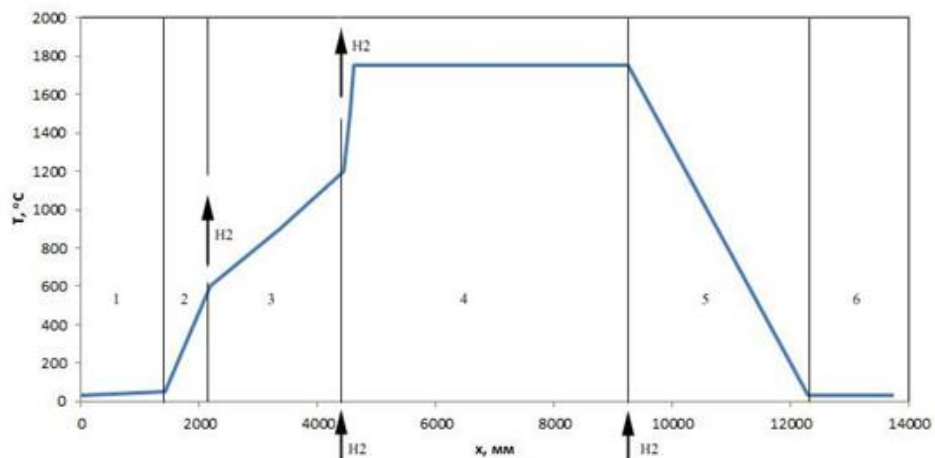
Спекание таблеток является основной заключительной стадией технологического процесса получения таблеток [102,103]. В этом процессе проявляются как все физико-химические и технологические свойства исходного порошка  $UO_2$ , так и все предыдущие технологические операции.

В настоящее время при изготовлении топливных таблеток ВВЭР и РБМК используются многозонные высокотемпературные печи (например, шести и восьмизонные печи фирмы ВТУ). Спекание таблеток проводится в водородосодержащей атмосфере. Движение молибденовых лодочек с таблетками в печи происходит автоматически с заданным циклом хода балки или периодом проталкивания. Все печи имеют одну конструкцию, но могут отличаться по геометрическим характеристикам зон спекания, используемой

газовой среде, расположением и работой (периодичностью включения/выключения) нагревателей. На рисунке 1.20 приведено схематическое изображение и распределение температуры по зонам (рисунок 1.21) шестизонной высокотемпературной печи, используемой при производстве уран-гадолиниевых таблеток.



- 1 – линия крыши; 2 – система удаления отработанных газов; 3 – вытяжной шкаф с защитой от дождя; 4 – вытяжные шкафы с демпфером; 5 – дверь и завеса пламени; 6 – вытяжные трубы; 7 – загрузочное устройство; 8 – дополнительное устройство развязки; 9 – секция предварительного нагрева; 10 – секция высокого нагрева; 11 – станция охлаждения (выхода); 12 – устройство выгрузки; 13 – вентиляция горячего воздуха; 14 – вытяжной шкаф горячего воздуха; А – 150 см
- Рисунок 1.20 – Внешний вид шестизонной печи ВТУ



- 1 – входная камера; 2 – камера дополнительного устройства развязки; 3 – камера предварительного нагрева; 4 – камера высокого нагрева; 5 – камера выхода / охлаждения; 6 – устройство выгрузки

Рисунок 1.21 – Распределение температуры по зонам печи

Основными влияющими на плотность и микроструктуру таблеток, в том числе и уран-гадолиниевых таблеток [104-109], параметрами являются температура спекания, время спекания и атмосфера спекания. С увеличением температуры и времени спекания происходит увеличение плотности уран-гадолиниевых таблеток вплоть до 98-99 % от теоретической плотности [6,53,56,108], рисунки 1.22-1.23.

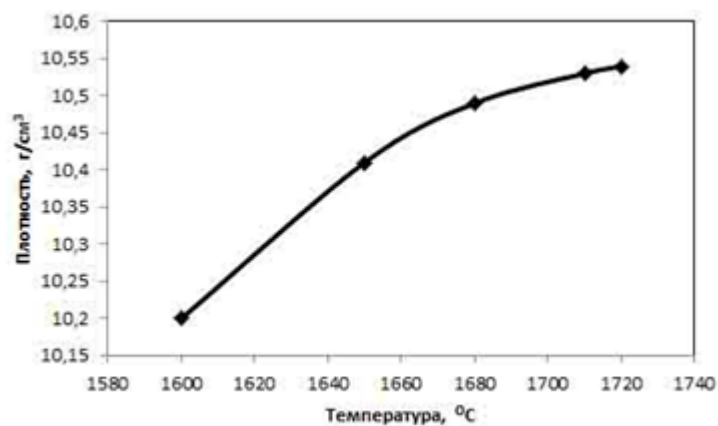


Рисунок 1.22 – Влияние температуры спекания на плотность уран-гадолиниевых таблеток (5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), время спекания – 4 часа

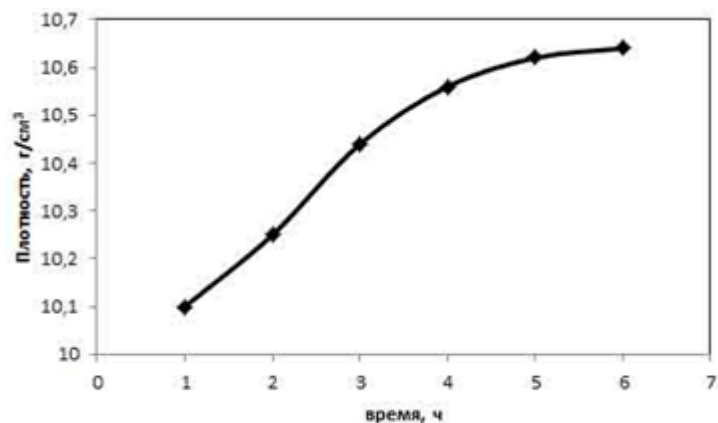


Рисунок 1.23 – Влияние времени спекания на плотность уран-гадолиниевых таблеток (5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), температура спекания – 1710 °C

На рисунке 1.24 показано изменение пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток при увеличении температуры спекания от 1600 до 1720



°С. Из рисунка 1.24 следует, что снижение температуры спекания приводит к увеличению количества крупных пор (более 100 мкм). Рисунки 1.22-1.24 построены по исследованиям АО «ВНИИНМ» и по данным авторского надзора за промышленной технологией изготовления топливных таблеток.

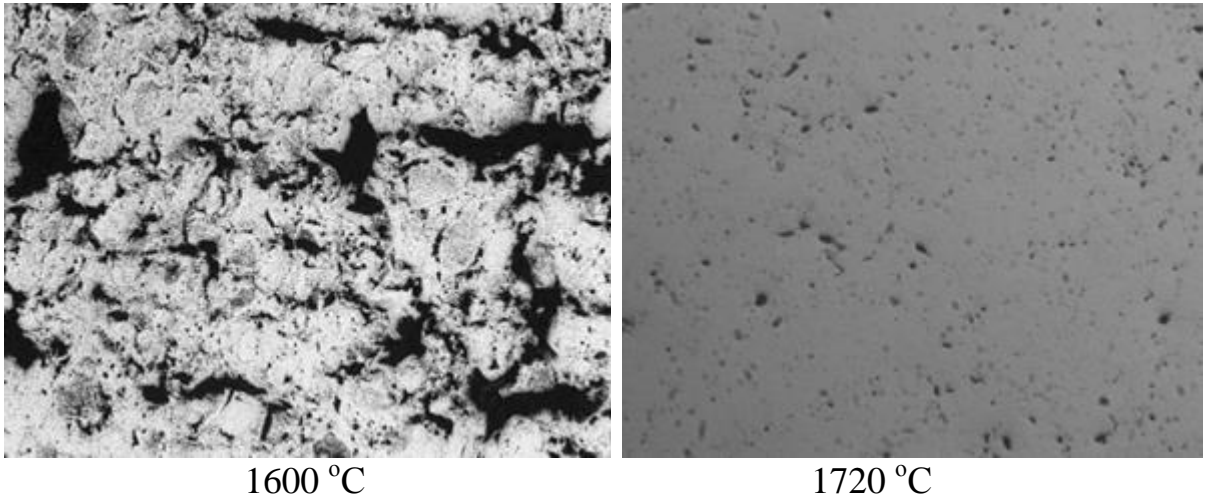


Рисунок 1.24 – Изменение структуры таблеток при увеличении температуры спекания, x200

Из опыта проведенных исследований и изготовления топлива с оксидом гадолиния известно, что введение оксида гадолиния приводит к изменению диффузионных процессов, связанных не только с уплотнением материала, но и с образованием твёрдого раствора диоксид урана – оксид гадолиния [56,108,109]. При спекании процесс образования твёрдого раствора диоксид урана – оксид гадолиния начинается вследствие взаимной диффузии ионов гадолиния в решетку диоксида урана и ионов урана в решетку оксида гадолиния. Влияние среды спекания проявляется через различное изменение плотности уран-гадолиниевых таблеток и таблеток из диоксида урана. Даже небольшое изменение парциального давления кислорода при спекании может привести к увеличению плотности твёрдого раствора диоксид урана – оксид гадолиния [76,104,108]. Ряд авторов считают, что именно образование 95-99 % твёрдого раствора замещения диоксид урана – оксид гадолиния при спекании приводит к уменьшению плотности и изменению структуры уран-гадолиниевых таблеток [104,105,107,108]. Их объяснения основаны на том, что

процессы взаимной диффузии уменьшают скорость спекания и переводят его на более высокую температуру. Кроме этого, авторы работ [104,108] обосновывают эту позицию, говоря, что коэффициент диффузии в смеси  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ , зависит от соотношения урана, гадолиния и кислорода. Авторы работы [56] обнаружили присутствие  $(U_{0.5}Gd_{0.5})O_2$  фазы в спеченных таблетках  $UO_2$ - $Gd_2O_3$ , при этом, не указывая на ее связь с механизмом блокировки спекания. Во всех этих исследованиях использовались образцы полученные методом сухого механического перемешивания, в котором использовался диоксид урана, полученный по «мокрой» схеме. Стоит отметить, что результаты указанных авторов получены на небольшом объеме таблеток. Авторский надзор за промышленной технологией производства топливных таблеток опровергают заявления этих авторов [109], показывая, что плотность уран-гадолиниевых таблеток снижается пропорционально увеличению содержания оксида гадолиния, но при этом оставаясь на уровне 96-98 % теоретической плотности. Ряд авторов считают, что именно подготовка пресспорошка [6,53-54,105,109] определяют при спекании плотность уран-гадолиниевых таблеток.

Шлифование является заключительной стадией изготовления топливных таблеток для реакторов ВВЭР и РБМК. В настоящее время существует два вида шлифования – «мокрое» и «сухое». Переход на «сухое» шлифование обусловлен требованием уменьшения жидких радиоактивных отходов и исключения дополнительной операции сушки таблеток. Влияющими факторами внешний вид таблеток при шлифовании являются глубина съема при шлифовании и скорость вращения ведущего круга. При неправильно подобранных данных показателях возможно увеличение дефектов внешнего вида – сколов, не удовлетворяющих требованиям технических условий. Помимо этого, возможно образование внутренних трещин, которые можно выявить при контроле микроструктуры таблеток, рисунок 1.25.

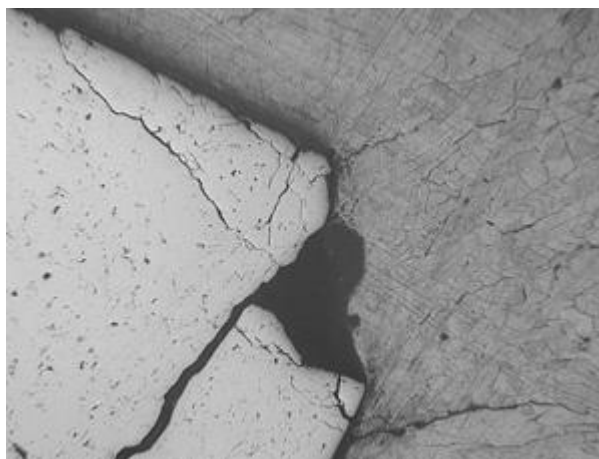


Рисунок 1.25 – Образование трещин на месте скола на торцевой поверхности

После операции шлифования проводят технологический контроль – разбраковку таблеток по внешнему виду и упаковку таблеток.

Изготовленную партию таблеток подвергают контролю на соответствие требованиям конструкторской и технической документации.

Выводы по главе.

В настоящей главе рассмотрено:

1. Рассмотрены требования технических проектов на твэги. Показано, что при реализации новых технических проектов ужесточаются требования и к топливным таблеткам. Ужесточение требований направлено на достижение высоких эксплуатационных показателей. В частности, на снижение напряжений в оболочке твэга.

2. Показана необходимость сохранения качества производимых уран-гадолиниевых таблеток в условиях увеличения производства и обеспечения полного выполнения требований технических проектов.

3. Показана необходимость оптимизации структуры уран-гадолиниевых таблеток в обеспечение проектных характеристик работоспособности твэгов.

4. Рассмотрено влияние параметров микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток на их свойства, и на каких технологических операциях изготовления проявляется наибольшее влияние на структуру и свойства топливных таблеток.

5. Показано, что микроструктура топливных таблеток определяет плотность, термическую стабильность геометрических размеров, прочность и выход газообразных продуктов деления.

6. Рассмотрена технологическая схема изготовления уран-гадолиниевых таблеток. Рассмотрены все этапы изготовления уран-гадолиниевых таблеток и определены основные влияющие на структуру показатели технологические параметры изготовления уран-гадолиниевых таблеток:

- исходные компоненты;
- способ подготовки пресспорошка;
- давление прессования;
- температура, время и среда спекания;
- глубина съема и скорость ведущего круга при шлифовании.

Влияние указанных технологических параметров будет рассмотрено в практической части настоящей работы.

На основе проведенного аналитического обзора выпущено учебное пособие по технологии изготовления ядерного топлива на основе диоксида урана [17].

## **2 Определение механизмов изменения микроструктуры топливных таблеток**

При производстве современного ядерного топлива необходимо иметь возможность контролирования микроструктуры – зеренной и пористой структур. Пористость и характер распределения пор по размерам являются одними из важных факторов, определяющих прочностные свойства и радиационную стойкость топлива под облучением. Кроме этого, рост зерна и пор происходит одновременно [109,110]. Считается, что возможными механизмами, ответственными за изменение размера пор являются следующие механизмы. Первый механизм – объединение пор при увеличении размера зерна [109]. Второй механизм – объединение пор за счет разницы в кривизне поверхности - большие поры поглощают поры малого размера (так называемое «созревание» по Оствальду) [110,111]. Эти два механизма проявляются одновременно, и степень доминирования одного или другого механизма определить трудно. В свою очередь, пористость и распределение пор по размерам зависят от характеристик исходного порошка диоксида урана [111-113] и от технологии производства топливных таблеток [109,110,112,113]. Различный технологический процесс изготовления порошка диоксида урана (конверсия гексафторида урана) влияет на технологические свойства полученного порошка диоксида урана: удельная поверхность, насыпная плотность, текучесть, форма частиц см. таблицу 1.1. При спекании таблеток в восстановительной среде образуются гомогенно распределенные и близкие по форме к сферической форме поры. При этом зависимость распределения пор по размерам является мономодальной, рисунок 2.1 [109]. Средний размер пор не зависит от плотности топлива и составляет 2-3 мкм. Радиационные испытания топливных таблеток [109,114] показали, что данный размер пор является оптимальным, поскольку при более мелких порах (менее 0,5 мкм) возникает значительное уплотнение, а при более крупных порах (более 4 мкм) - сильное распухание топлива, рисунок 2.2.

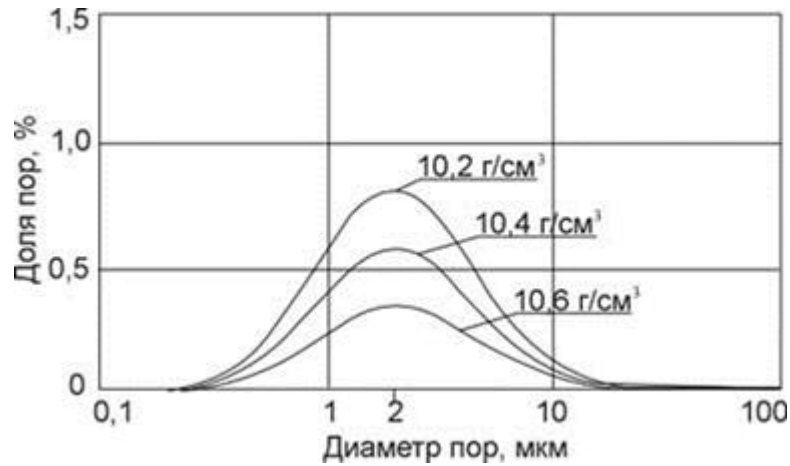


Рисунок 2.1 - Зависимость распределения пор по размерам в топливных таблетках различной плотности

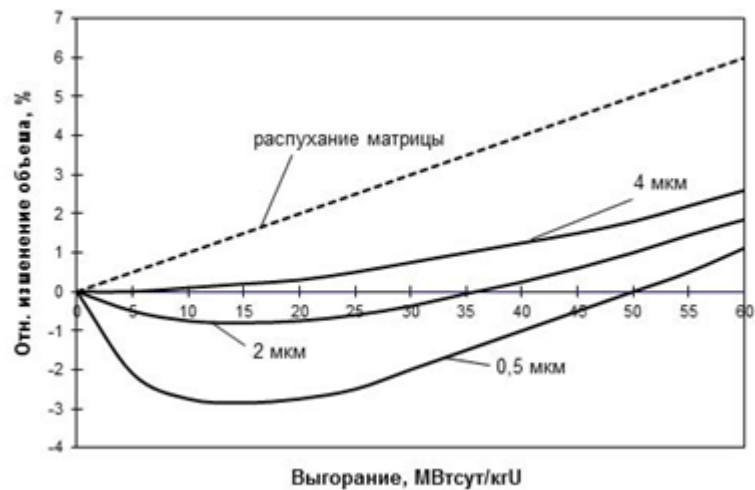


Рисунок 2.2 - Влияние глубины выгорания топлива на относительное изменение объема топливных таблеток плотностью  $10,4 \text{ г/см}^3$  с различным размером пор

Поскольку заводы-производители ядерного топлива используют порошки диоксида урана с разной спекаемостью, то возникает необходимость регулировать плотность (пористость) на стадии изготовления таблеток. Наиболее распространенным способом регулирования пористости является введение различных порообразователей (в настоящее время наиболее часто используются в качестве порообразователей закись-окись урана ( $\text{U}_3\text{O}_8$ ) и азодикарбонамид (Porophor)). Также на пористость влияют вводимые в шихту микродобавки: оксид алюминия (гидроокись алюминия) и оксид кремния.

Введение закиси-оксида урана неоднозначно влияет на плотность. Результаты экспериментальных работ [82,110,115] показали, что при введении закиси-оксида урана в количестве 15 мас.% плотность таблетки падает от  $10,5 \text{ г/см}^3$  до  $10,1 \text{ г/см}^3$ , тогда как по техническим условиям плотность таблеток должна лежать в диапазоне  $10,4\text{-}10,7 \text{ г/см}^3$ . В то же время анализ результатов авторского надзора за технологией промышленного производства урановых и уран-гадолиниевых таблеток показывает, что при введении закиси-оксида урана в пределах до 30 мас.% плотность топливных таблеток находится в требуемом техническими условиями диапазоне  $10,4\text{-}10,7 \text{ г/см}^3$ . При этом режимы изготовления таблеток те же самые, что и при введении закиси-оксида урана на уровне 6-8 мас.%. По мнению автора данной работы, возможным объяснением данного факта может быть следующее. В настоящее время при спекании топливных таблеток используются туннельные многозонные печи с шагающим подом с восстановительной атмосферой спекания (не менее 70 % водорода). В результате в протяженных секциях зон спекания ( $\sim 1 \text{ м}$ ) находится одновременно большое количество топливных таблеток (до 150 кг). Выходящий при спекании во время полного восстановления закиси-оксида урана в диоксид урана кислород активизирует процесс спекания, нивелируя снижение плотности. Данное утверждение об увеличении плотности топливных таблеток при искусственном окислении среды подтверждается результатами ряда исследователей [109,116,117]. Таким образом, введение закиси-оксида урана позволяет изменить пористую структуру (изменить распределение пор по размерам) без изменения плотности.

При введении порообразователей происходит снижение плотности спеченных таблеток. Кроме этого, введение порообразователя может привести к возникновению бимодального распределения пор по размерам, рисунок 2.3. На рисунке 2.3 под стандартным распределением подразумевается распределение пор по размерам для штатного (стандартного) топлива, идеальное распределение – распределение Гаусса. В этом случае одновременно существуют поры размера 2-3 мкм и крупные поры размером примерно 30 мкм

(мелкие поры - 2-3 мкм образуются за счет технологических характеристик порошка диоксида урана, а крупные поры - 30 мкм - за счет введения порообразователя) [110,113].



Рисунок 2.3 - Изменение распределения пор по размерам в зависимости от способа изготовления таблеток

Проведенные реакторные испытания топлива с бимодальным распределением пор по размерам [110,114] показали, что такое топливо сильнее набухает, по сравнению с топливом с мономодальным распределением пор по размерам. В этом случае не происходит компенсации набухания топлива за счет схлопывания крупных пор - его просто не происходит. В то же время существует мнение [118], что полученная бимодальная пористая структура наоборот уменьшает набухание топлива. Это мнение основывается на предположении того, что крупные поры служат своеобразным накопителем ГПД, ограничивая набухание топлива. Таким образом, вопрос о влиянии характера распределения пор по размерам остается открытым. В настоящее время исследования продолжаются.

При активировании среды спекания путем подкисления происходит изменение пористости и характера ее распределения [109]. При спекании в подкисленной среде (водород-углекислый газ) получается бимодальная пористая структура. Кроме этого, при спекании в окислительной среде и окислительно-восстановительной среде происходит почти полное подавление



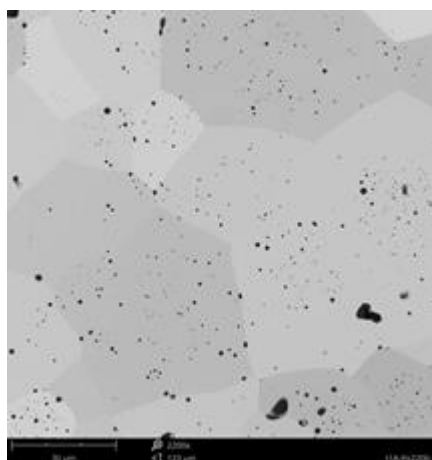
пор внутри зерна. В этом случае внутризеренные поры диффундируют из зерна на его границы, уменьшая поверхностную энергию. Уничтожение внутризеренных пор и увеличение количества межзеренных пор приводит к интенсификации роста пор за счет поглощения крупными порами мелких пор.

Одним из путей поддержания на постоянном уровне плотности при контроле пористости является введение микродобавок [82,115]. Стоит отметить, что введение микродобавок позволяет снизить пористость [82,84,110,115,119,120]. В этом случае за счет внесенных примесей происходит частичное схлопывание пор. Поры сосредоточены, в основном, между зерен. Выводы данных авторов подтверждаются результатами контроля параметров микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток при проведении авторского надзора за промышленной технологией изготовления топливных таблеток. Анализ результатов контроля показал, что при увеличении количества вводимого оксида гадолиния с 3,35 мас.% до 8,00 мас.% происходит снижение количества пор микронного уровня и внутризеренных пор, рисунок 2.4. Исследования, проведенные в АО «ВНИИНМ» по заказу АО «ТВЭЛ», показали, что подобное изменение пористости происходит при увеличении вводимого в том или ином виде в шихту алюминия (гидроокись алюминия, оксид алюминия, стеарат алюминия), рисунок 2.5.

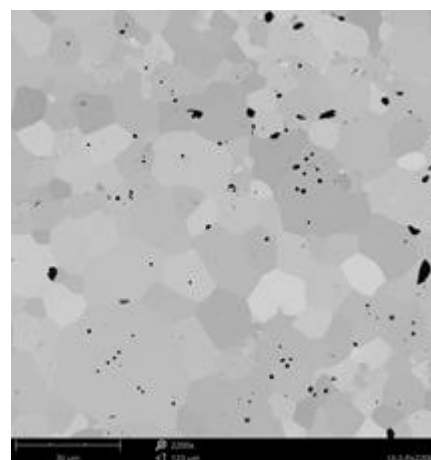
Таким образом, с помощью микродобавок и варьирования технологическими режимами изготовления топливных таблеток можно изменять и размера зерна и контролировать пористость.

Из сказанного выше и представленного в предыдущем разделе аналитического обзора следует, что процесс подготовки пресспорошка является одним из основных влияющих факторов на микроструктуру уран-гадолиниевых таблеток. В настоящее время основное смешивание компонентов шихты при приготовлении пресспорошка происходит в шаровых мельницах и шаровых вибрационных мельницах. Окончательное смешивание пресспорошка с пластификатором проводят в планетарных смесителях и смесителях типа «пьяная бочка». Таким образом, влияющими технологическими факторами

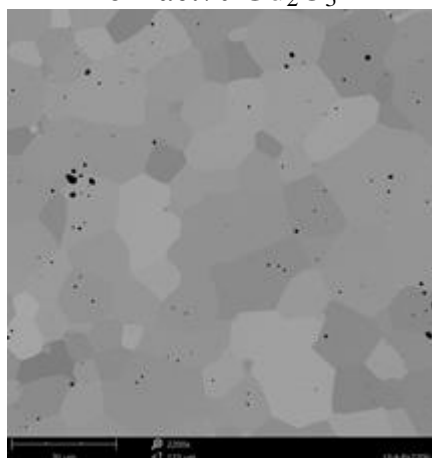
являются время механической обработки в вибромельнице (время помола), скорость вращения смесителя и масса шаров.



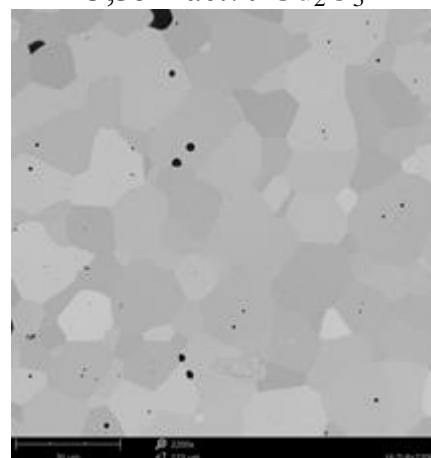
0 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



3,35 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

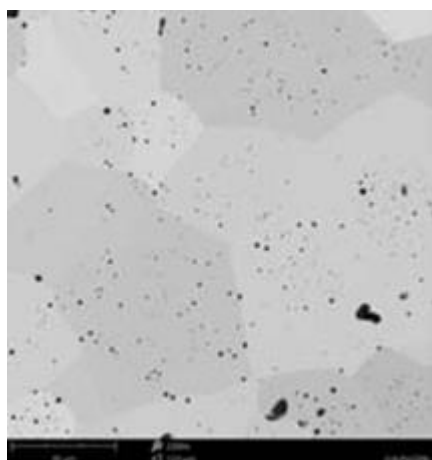


5,00 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

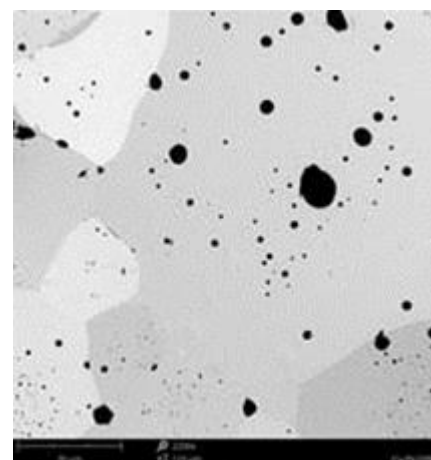


8,00 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Рисунок 2.4 – Характерные изображения пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток (увеличение x2200, Phenom, АО«ВНИИНМ»)

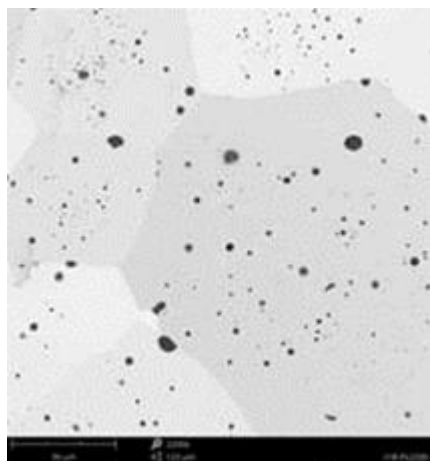


0 мас.% Al

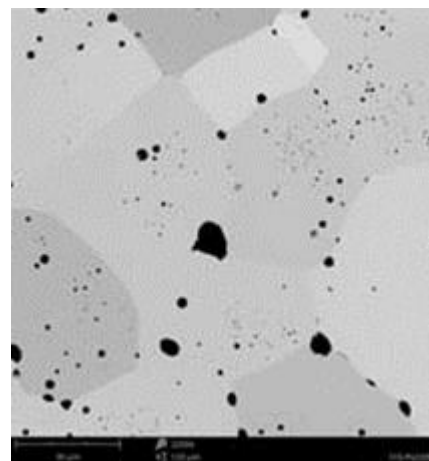


0,02 мас.% Al

Рисунок 2.5 – Характерные изображения пористой структуры таблеток с микродобавкой алюминия (увеличение x2200, Phenom, АО «ВНИИНМ»)



0,04 мас.% Al



0,06 мас.% Al

Рисунок 2.5 – Окончание

Рассмотрим процесс механической обработки (помола) в шаровых мельницах. Измельчение – это один из методов увеличения активности порошков, степени гомогенности химического состава и накопления свободной поверхностной энергии, которая при дальнейшем спекании материала выступает как одна из движущих сил процесса. Сущность измельчения – в разрыве поверхностного слоя материала, частицы которого связаны поверхностной энергией, и разъединении внутренних слоев частиц, которые связаны объемными кристаллическими силами сцепления. При этом зарождаются и накапливаются микротрещины, микрощели, уменьшаются размеры частиц, деформируется кристаллическая решетка; рост микроискажений увеличивается при приближении к пределу максимальной удельной поверхности. В результате возрастает свободная поверхностная энергия порошка. При дроблении крупных частиц на несколько частей эта энергия по сравнению с объемными силами ничтожна; при увеличении дисперсности она сильно возрастает.

Помол не только обеспечивает механическое измельчение частиц, но и наклепывает материал, что увеличивает в частицах структурные несовершенства и повышает общий запас избыточной свободной энергии, хотя с определенного времени помола дисперсность может не изменяться. Скорость

измельчения при помоле замедляется по мере приближения размеров частиц к 1 мкм, а для частиц значительно меньших (коллоидных) процесс вообще прекращается.

На поверхности разрыва межатомных связей некоторое время существуют свободные радикалы, которые приводят к повышению химической активности частиц и порождают обратные измельчению процессы агрегации и коагуляции.

В процессе измельчения на микродефектах концентрируются напряжения; при достижении значений, соответствующих какому-либо пределу прочности (разрыв, изгиб, скол и т. п.) вещества, образуются трещины и частицы разрушаются, преодолевая силы химической связи по фронту разрушения [121].

Измельчение порошков диоксида урана проводится с целью изменения физико-технологических свойств, таких как: удельная поверхность, насыпная плотность, текучесть, гранулометрический состав, форма частиц, коэффициент зацепления, формуемость и спекаемость порошка и др.

При сухом помоле, принятом при изготовлении уран-гадолиниевых таблеток, по мере возрастания дисперсности порошка дробящий эффект становится все менее ощутимым, так как образующиеся тонкие частицы защищают тонкие от ударов. При достижении определенной дисперсности происходят процессы агрегации и конгломерации, степень которых возрастает с увеличением свободной поверхностной энергии температуры.

Шаровая вращающаяся мельница – простейший аппарат для измельчения дробленых материалов, которая представляет собой металлический цилиндрический барабан. Внутри барабана находятся размольные тела полиэдрической или округлой формы, чаще всего стальные или твердосплавные шары. При вращении мельницы размольные тела поднимаются на некоторую высоту (вследствие трения о стенку барабана) в направлении вращения до тех пор, пока угол подъема не превысит угол естественного откоса, после чего они скатываются или падают вниз и измельчают материал,

истирая и раздрабливая его. Соотношение между дробящим и истирающим действием размольных тел в мельнице в значительной мере определяется отношением диаметра барабана  $D$  к его длине  $L$ . В мельницах одинакового объема при  $D:L > 3$  преобладает дробящее действие размольных тел, что полезно для измельчения твердых и хрупких материалов, а при  $D:L \leq 3$  – истирающее, более эффективное при измельчении пластичных материалов [97].

Решающее влияние на интенсивность и механизм размола оказывают скорость вращения барабана мельницы, число и размер размольных тел, масса измельчаемого материала, продолжительность и среда размола. С увеличением скорости вращения барабана мельницы в связи с ростом центробежной силы и угла подъема размольные тела падают вниз с большей высоты, производя главным образом дробящее действие. При дальнейшем увеличении скорости вращения мельницы центробежная сила может настолько возрасти, что размольные тела будут вращаться вместе с барабаном, и материал будет измельчаться незначительно. Эту скорость называют критической скоростью вращения.

Если  $D$  – внутренний диаметр мельницы, то критическая скорость вращения будет выражаться следующим образом:

$$n_{кр} = \frac{42,4}{\sqrt{D}}, \quad (2.1)$$

где  $D$  – внутренний диаметр мельницы.

Рассчитанное  $n_{кр}$  надо понимать как условную величину, в долях которой удобно выражать число оборотов барабана мельницы  $n$ , характеризующее принятый режим размола.

На процесс измельчения большое влияние оказывают масса шаров и ее отношение к массе измельчаемого материала. Известно, что обычно в мельницу загружают 1,7-1,9 кг стальных шаров на 1 литр ее рабочего объема. При этом коэффициент заполнения барабана мельницы является оптимальным, составляя 0,4-0,5; при бóльших значениях коэффициента заполнения шары сталкиваются

друг с другом, теряя энергию, и не производят достаточно эффективного измельчающего действия, а при меньшей загрузке шаров резко снижается производительность измельчающего устройства. Количество (масса) загружаемого для размола материала должно быть таким, чтобы после начала измельчения его объем не превышал объема пустот (зазоров) между размольными телами. Если материала будет больше, то часть его, не вмещающаяся в зазоры, измельчается менее интенсивно, так как в каждый данный момент она не подвергается наиболее эффективному истирающему воздействию размольных тел. Кроме этого, уменьшается объем свободного пространства в барабане мельницы и затрудняется падение размольных тел, что также снижает интенсивность измельчения обрабатываемого материала. Обычно соотношение между массой размольных тел и массой измельчаемого материала составляет 2,5-3,0. При интенсивном измельчении это соотношение увеличивается до 6-12 и даже больше. Если плотности измельчаемого материала и размольных тел близки (как, например, при размоле стальной стружки стальными шарами), указанное соотношение должно составлять 5-6 [97].

Размер размольных тел (диаметр шаров) также оказывает влияние на процесс размола. По приближенной оценке его максимальное значение должно быть в пределах 5-6 % внутреннего диаметра барабана мельницы. Интенсивность измельчения с уменьшением размера размольных тел возрастает до тех пор, пока усилие от воздействия каждого из них оказывается достаточным для разрушения частиц обрабатываемого материала или нарушения целостности их поверхности. Лучше применять набор размольных тел по размерам (например, при соотношении размеров 4:2:1).

Для шаровых вращающихся мельниц соотношение средних размеров частиц порошка до и после измельчения, называемое степенью измельчения, составляет 50-100. Форма частиц, получаемая в результате размола в шаровых вращающихся мельницах, обычно осколочная, т. е. неправильная, с острыми гранями, а шероховатость их поверхности невелика.

В практике при производстве топливных таблеток наиболее широкое применение нашли вибрационные мельницы, обеспечивающие быстрое и тонкое измельчение обрабатываемых материалов [61,97].

Число соударений частиц материала, приводящих к разрушению частиц измельчаемого материала, в таких мельницах на 1-2 порядка больше, чем в барабанных, за счет увеличения скорости движения рабочих частей, находящихся в мельнице, что приводит к интенсификации процесса измельчения материала. Поскольку с увеличением скорости увеличивается частота соударений рабочих органов с частицами, соответственно снижается продолжительность пребывания материала в мельнице, т. е. увеличивается производительность. Сокращение длительности цикла измельчения приводит к меньшему окислению измельчаемого продукта и меньшему загрязнению его продуктами износа рабочих органов мельницы. Однако этот вид оборудования также имеет ряд характерных недостатков, в частности сильный шум и большое выделение теплоты.

Частицы материала, измельченного в вибрационной мельнице, имеют округлую форму.

Продолжительность процесса собственно измельчения в вибрационных мельницах в зависимости от вида материала и крупности помола колеблется от нескольких минут до нескольких часов (в барабанных - до нескольких суток), эффективность использования вибрационных мельниц значительно повышается, если они работают в непрерывном режиме, так как при работе в периодическом режиме продолжительность операции загрузки превышает продолжительность собственно измельчения, либо сравнима с ней.

Производительность при мокром измельчении шихты может быть до 12,5 т/ч [122].

Результаты микроскопического анализа порошка показывают наличие большого числа округлых частиц, что свидетельствует о существенной роли истирающего действия размольных тел при измельчении в вибромельнице. Считают, что благодаря высокой частоте их воздействия на измельчаемый

материал релаксация (самозаживление трещин под воздействием сил молекулярного сцепления) в нем проявляется в значительно меньшей мере, чем в других размольных устройствах, создается режим усталостного разрушения для обрабатываемого материала, и процесс его измельчения протекает поэтому значительно быстрее. Эффективное участие всех размольных тел в измельчении и круговое перемещение обрабатываемого материала обеспечивают более полное использование рабочего объема мельницы, и, как правило, хорошее перемешивание размалываемых компонентов [97].

Загрузка мельницы, состоящая из размольных тел и измельчаемого материала, получая частые импульсы от стенок корпуса, совершает сложное движение; размольные тела подбрасываются, соударяются, вращаются и скользят по стенкам корпуса. Большое число импульсов, воспринимаемых размольными телами в единицу времени, и их сложное движение определяют характер их воздействия на измельчаемый материал. Во всех зонах мельницы на частицы измельчаемого материала действуют в различных направлениях ударные, сжимающие и срезающие усилия переменной величины. Ударный импульс единичного размольного тела в вибромельнице по сравнению с ударным импульсом в шаровой вращающейся мельнице относительно невелик. Однако большое число размольных тел в единице объема корпуса мельницы и высокая чистота его вибрации обеспечивают интенсивное измельчение обрабатываемого материала. Суммарное число импульсов  $i$ , сообщаемых размольными телами в единицу времени, можно оценить по формуле:

$$i = V k \varphi n z B, \quad (2.2)$$

где  $V$  – объем корпуса мельницы,  $\text{дм}^3$ ;

$k$  – число размольных тел, размещающихся в  $1 \text{ дм}^3$  объема корпуса мельницы;



$\phi$  – коэффициент заполнения корпуса мельницы размольными телами (рекомендуемая величина составляет 0,75-0,8);

$n$  – число оборотов вала в минуту (обычно 1000-3000 об/мин);

$z$  – число импульсов, сообщаемых каждому из размольных тел корпусом мельницы за одно его круговое качание;

$B$  – коэффициент, учитывающий дополнительное число импульсов, сообщаемых за один оборот вала каждому размольному телу соседними размольными телами (если не учитывать увеличение частоты воздействия за счет импульсов, дополнительно сообщаемых каждому шару соседними с ним шарами, то  $B = 1$ ).

Контролируемость и воспроизводимость процесса обработки в некоторой степени можно обеспечить, влияя на его продолжительность и на вышеперечисленные величины [97].

При проведении контроля партии таблеток измеряют: изотопный состав, количество примесей, количество водорода, кислородный коэффициент, плотность, доспекаемость, параметры микроструктуры и пр. Поскольку при изменении и исследованиях пористой структуры необходимо проводить корректную оценку параметров микроструктуры, подробно остановимся только на используемых методиках выполнения измерений параметров микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток.

В настоящее время при контроле партии на соответствие требований технической и конструкторской документации при проведении оценки параметров микроструктуры используется методика ОИ 001.619-2006 [10], разработанная в АО «ВНИИНМ». Данная методика выполнения измерений предназначена для определения параметров величины зерна, пористости и фазового состава таблеток ядерного керамического топлива, включая таблетки уран-гадолиниевого и уран-эрбиевого топлива. Методика устанавливает требования к оборудованию, материалам и приспособлениям, правила проведения измерений, расчётов, оформления результатов измерения.

По методике ОИ 001.619-2006 [10] измеряют следующие характеристики пористой структуры:

- максимальный диаметр Фере отдельных пор на поле шлифа (в срезе шлифа),  $F_m$ , мкм;
- эффективный диаметр отдельных пор,  $D_{эф}$ , мкм;
- доля площади поля шлифа, занятой порами, имеющими эффективный диаметр от 1 до 10 мкм,  $P_m$ , %;
- доля площади поля шлифа, занятой порами, имеющими эффективный диаметр от 10 до 100 мкм,  $P_c$ , %;
- доля площади поля шлифа, занятой порами, имеющими эффективный диаметр или максимальный диаметр Фере свыше 100 мкм,  $P_k$ , %;
- количественная доля пор, наблюдаемых в плоскости шлифа и имеющих эффективный диаметр (размер) от 1 до 10 мкм,  $K_m$ , %.

Принцип измерений заключается в обработке прикладными программами увеличенных цифровых изображений шлифов таблеток, полученных при помощи оптической системы (микроскопа) с установленной на ней видеокамерой и введенных в компьютер. Специальной обработки результатов измерений не требуется. Все процедуры обработки полностью автоматизированы. При обработке изображений прикладные программы используют процедуры, измеряющие следующие характеристики объектов (пор):

- количество объектов  $N$ , шт.,
- площадь каждого объекта  $S_i$ , мкм<sup>2</sup>,
- максимальный диаметр Фере  $F_{max}$ , представляющий собой расстояние между двумя наиболее удаленными друг от друга точками объекта (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Максимальный диаметр Фере  $F_{max}$

По моему мнению, методика ОИ 001.619-2006 [10] ограничивает нижний диапазон контроля параметров пористости значением 1 мкм. При этом в зависимости от микроскопа и увеличения возможно ограничение нижнего диапазона измеряемой пористости значениями 2-4 мкм. Кроме этого, в связи с отсутствием требований методика не позволяет контролировать внутризеренную и межзеренную пористость. В методике ОИ 001.619-2006 [10] нет модуля, позволяющего распознавать и разделять поры по месту расположения. В связи с отсутствием сертифицированного программного обеспечения оценку соотношения внутризеренной и межзеренной пористости в настоящее время выполняют вручную на изображениях поверхности шлифов, полученных на электронном сканирующем микроскопе.

Известно, что параметры пористости влияют на стабильность геометрических размеров под облучением, которая может быть определенным образом соотнесена с термической стабильностью геометрических размеров и плотности таблеток (т.е. с дроспекаемостью), а также с субмикронной пористостью [29-33]. Для прогнозирования термической стабильности таблеток, и, соответственно, обоснования работоспособности твэла, возникла необходимость определения параметров пористости субмикронного уровня в диапазоне от 0,1 до 1,0 мкм. Значение нижней границы размеров 0,1 мкм обусловлено тем, что ранее проведенные в АО «ВНИИНМ» [11,12] исследования с помощью электронной микроскопии показали резкое сокращение объемной доли пор (доля объема образца, занимаемая порами), с размерами менее 0,1 мкм, и, соответственно, их возможного влияния на

поведение топлива. Кроме этого, необходимое для исследования пор с размерами менее 0,1 мкм увеличение электронного микроскопа (свыше  $\times 10000$ ) приводит к снижению площади съемки и увеличению шумов, что приводит к экспоненциальному росту ошибок. Верхняя граница 100 мкм обусловлена достоверностью определения пор при снижении количества измерений в связи с ограниченной площадью шлифа. Для реализации измерений параметров пор указанного диапазона была разработана методика измерения параметров пористости топливных таблеток № 323.000.815-2017 МВИ [13].

Методика позволяет проводить измерения параметров пористости в диапазоне от 0,1 до 100 мкм за счет комбинирования применения оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа. Частичное перекрытие диапазонов измерений оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа снижает суммарную погрешность, поскольку измерения, проводимые ближе к границам частного диапазона, имеют большую погрешность, чем в середине диапазона.

В разработанной методике во всех случаях под размером пор понимают эффективный диаметр пор (диаметр эквивалентного по площади круга). Под субмикронными порами в данной методике понимают поры с размером от 0,1 до 1,0 мкм. Под малыми порами понимают поры с размером от 1,0 до 10,0 мкм. Под средними порами понимают поры с размером от 10,0 до 100,0 мкм. Под крупными порами понимают поры с размером свыше 100,0 мкм.

Параметрами пористости для топливных таблеток всех типов являются:

- концентрация пор данного размера,  $N_{si}$ ,  $\text{мм}^{-2}$ ;
- доля площади анализируемого поля шлифа, занятой порами,  $P$ , %.

Дополнительно методика определяет:

- средний эффективный диаметр пор,  $D$ , мкм;
- количество пор в анализируемом поле шлифа,  $N$ , шт;
- среднее квадратическое отклонение – СКО размера пор,  $\delta$ , мкм;
- максимальный диаметр Фере отдельных пор,  $F$ , мкм.

Для крупных пор определяется только максимальный диаметр Фере.

Отличием данной методики [13] от методики ОИ 001.619-2006 [10] является использование в качестве определяемого параметра пористости «концентрации пор», численно равной количеству пор данного размера на единицу площади. С помощью такого параметра возможно сравнение пористости на различных микроскопах и увеличениях. Концентрация пор легко может быть пересчитана в объемную долю пор.

Подготовка шлифов для проведения анализа параметров пористости по разработанной методике соответствует стандартным методикам подготовки металлографических шлифов [10].

При съемке отдельных изображений микроструктуры, диапазон размеров достоверно определяемых пор является узким, из-за ограничений разрешающей способности микроскопов и ограниченной площади изображений. Для расширения диапазона проводятся серии съемок при различных увеличениях, и полученные результаты объединяются.

Для измерений параметров пористости в диапазоне 0,1-1,0 мкм используется сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) поскольку оптические микроскопы не позволяют с достаточной точностью (из-за физических ограничений разрешения и фокусировки) исследовать этот диапазон. В данной методике используется детектор обратно-рассеянных электронов (back-scattered electrons, BSE). Использование этого детектора обусловлено различными физическими основами взаимодействия электронов с поверхностью образца (рисунок 2.7). Эмиссия вторичных электронов весьма чувствительна к морфологии поверхности. Высокая чувствительность к морфологии приводит к краевому эффекту (ореолу) при резких перепадах высот, существенно повышается контраст в области царапин, потертостей и прочих незначительных дефектах поверхности. Обрато-рассеянные электроны несут информацию об относительно глубоких зонах, так как обладают более высокой энергией, чем вторичные электроны (scattered electrons, SE). Это свойство подавляет контраст из-за мелких дефектов поверхности.

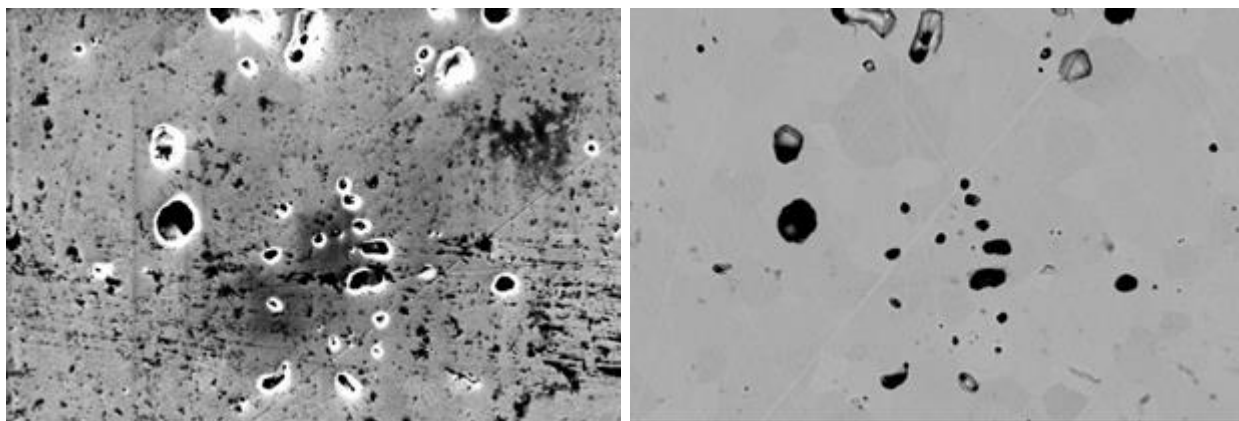


Рисунок 2.7 - Микроструктура одного поля шлифа на электронном микроскопе при увеличении  $\times 3000$  при использовании детекторов SE (слева) и BSE (справа) [15]

Для проведения анализа массива (пакета) получаемых изображений микроструктуры таблеток разработано программное обеспечение (ПО) для автоматической обработки изображений IRBIS [14]. На рисунке 2.8 приведена объединенная гистограмма распределения концентрации пор по размерам для тестовой партии таблеток.

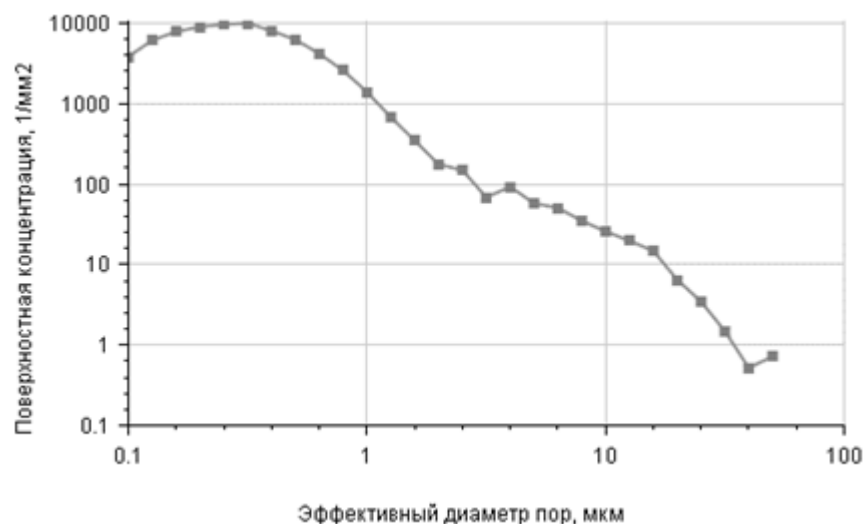


Рисунок 2.8 - Распределение пор по размерам в тестовой партии

Как видно из рисунка 2.8 объединенная гистограмма достаточно гладкая и принимает значения во всем диапазоне. Такая гистограмма может быть

использована для определения характеристик распределения в целом: среднее, дисперсия, эксцентриситет или любых других; получения количественных соотношений пор различных размеров; сравнения различных партий; преобразования к распределению пор в объеме.

Таким образом, методика 323.000.815-2017 МВИ [13] объединила стандартные подходы подготовки образцов, снятия изображений поверхности шлифа на оптическом и электронных микроскопах, а также пакетную обработку изображений. По времени проведения анализа и по требованиям к квалификации оператора методика соответствует методике ОИ 001.619-2006 [10], используемой в настоящее время при штатном контроле микроструктуры топлива.

В обеих рассмотренных методиках [10,13] определены правила подготовки образцов – шлифов для проведения анализа, а также сформулированы требования, предъявляемые к поверхности шлифов для проведения металлографического исследования. Допустимы лишь минимальные повреждения структуры, которые не обнаруживаются с помощью оптического или электронного микроскопа и не влияют на результаты исследования.

Таким образом, мною предлагается одновременное использование описанных методик [10,13] контроля параметров микроструктуры, что позволит достаточно точно определить параметры пористой структуры таблеток.

### Выводы

В данной главе рассмотрены механизмы, ответственные за изменение параметров микроструктуры, в частности, размера пор. Первый механизм – объединение пор при увеличении размера зерна. Второй механизм – объединение пор за счет разницы в кривизне поверхности – большие поры поглощают поры малого размера (так называемое «созревание» по Оствальду).

Эти два механизма проявляются одновременно, и степень доминирования одного или другого механизма определить трудно.

Также рассмотрены способы изменения пористой структуры топливных таблеток. Показано, что наиболее распространенным способом регулирования пористости является введение различных порообразователей (в настоящее время наиболее часто используются в качестве порообразователей закись-окись урана ( $U_3O_8$ ) и азодикарбонамид (Porophor)). Помимо этого, пористость также можно изменить за счет введения в шихту различных микродобавок, например, оксида алюминия (гидроокись алюминия) и/или оксида кремния.

Показано, что не только исходные компоненты, но и режимы приготовления пресспорошка влияют на параметры пористости топливных таблеток. Так, способ введения порообразователя (микродобавки) в пресспорошок, скорость вращения барабана мельницы, число и размер размольных тел, масса измельчаемого материала, продолжительность и среда размола являются определяющими факторами. С учетом того, что в действующем промышленном производстве уран-гадолиниевых таблеток и единичном и малосерийном производстве в исследовательских институтах используются для приготовления пресспорошка шаровые мельницы, то при реализации работы необходимо будет подобрать следующие параметры: способ введения порообразователя, скорость (частоту) вращения и число размольных шаров.

Поскольку при изменении и исследованиях пористой структуры необходимо проводить корректную оценку параметров микроструктуры, рассмотрены действующие методики выполнения измерений параметров микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток.

Показано, что для штатного контроля партии на соответствие требований технической и конструкторской документации при проведении оценки параметров микроструктуры используется методика ОИ 001.619-2006 [10], а для измерения параметров пористости в диапазоне от 0,1 до 100 мкм разработана методика измерения параметров пористости топливных таблеток



№ 323.000.815-2017 МВИ [13]. Методика № 323.000.815-2017 МВИ [13] необходима для полного описания параметров пористости, включая субмикронные поры (от 0,1 до 1 мкм). Одновременное использование описанных методик [10,13] контроля параметров микроструктуры позволяет достаточно точно определить параметры пористой структуры таблеток, а также прогнозировать термическую деспекаемость топливных таблеток.

То есть, кратко подытожить главу можно следующим – определены принципы (пути) изменения параметров пористости топливных таблеток – введение порообразователя и определены и описаны «инструменты» - методики контроля параметров микроструктуры, позволяющие сделать выводы о пригодности изменений технологических режимов.

### **3 Исследования структуры уран-гадолиниевых таблеток**

#### **3.1 Выбор способов изменения структуры уран-гадолиниевых таблеток, разработка программы исследований**

Как уже было сказано, современная технология изготовления уран-гадолиниевых таблеток использует совместный помол порошков диоксида урана и оксида гадолиния [6,53,54], а также температуры спекания, аналогичные температурам спекания таблеток из диоксида урана. Все это приводит к повышению значения плотности таблеток и практически полному подавлению микропористости [29-33]. С точки зрения увеличения ураноемкости это несомненный плюс. С другой стороны, такие таблетки могут иметь нулевую или отрицательную доспекаемость, что негативно сказывается на работе ТВЭГ, особенно при резком изменении мощности. На основании этого в перспективных проектах уран-гадолиниевых топлива для ВВЭР и ТВС-КВАДРАТ допустимые диапазоны плотности было решено уменьшить до 95-96 % теоретической плотности для обеспечения стабильной положительной доспекаемости. В главах 1 и 2 настоящей работы показано, что изменение плотности и доспекаемости топливных таблеток можно обеспечить путем изменения (оптимизации) структуры топливных таблеток, в первую очередь, за счет изменения характера распределения пор [29-33].

Рассмотрев в главе 2 возможные механизмы изменения пористой структуры, автором было решено использовать следующие подходы:

- изменение способа введения порообразователя;
- изменение количества вводимого порообразователя;
- уменьшение температуры спекания.

Предложенные подходы по изменению структуры топливных уран-гадолиниевых таблеток решено было проверить на штатном оборудовании ПАО «МСЗ» с последующим проведением исследований параметров микроструктуры и части свойств (внешний вид, плотность) непосредственно автором в условиях ПАО «МСЗ» и АО «ВНИИНМ». Такие параметры, как

доспекаемость, кислородный коэффициент, массовая доля водорода определяли сотрудники ЦЗЛ ПАО «МСЗ» в соответствии с разработанной автором программой исследований.

Рассмотрев действующий технологический процесс изготовления уран-гадолиниевых таблеток, предлагается:

- изменить способ введения порообразователя за счет частичного добавления его в шаровую мельницу на первом этапе и частичного добавления в смеситель при смешивании с пластификатором на последней стадии приготовления пресспорошка;

- количество вводимого порообразователя предлагается увеличить с 0,4 мас.% до 0,8 мас.%;

- уменьшить температуру спекания с 1750-1765 °С до 1730-1700 °С.

Программа исследований выглядит следующим образом.

Объем исследований – экспериментальные уран-гадолиниевые таблетки с содержанием оксида гадолиния 5 мас.% для перспективных проектов с изменением диапазонов плотности с 10,4-10,7 г/см<sup>3</sup> до 10,3-10,6 г/см<sup>3</sup>.

Уран-гадолиниевые таблетки изготавливают:

- при разном способе введения порообразователя (весь порообразователь добавляется в смеситель при смешении гранулята с пластификатором на последней стадии приготовления пресспорошка; 1/2 пластификатора вводится на начальном этапе изготовления пресспорошка в вибрмельницу при приготовлении гранулята, оставшаяся 1/2 пластификатора добавляется в смеситель при смешении гранулята с пластификатором на последней стадии приготовления пресспорошка);

- при различных давлениях прессования (верх/низ) (1,5/1,5 и 1,5/1,5 тс/см<sup>2</sup>);

- при различных температурах спекания (1730 и 1700 °С).

Время обработки в вибрмельнице – 50 мин.

Порядок проведения работы.

От исходного порошка диоксида урана отобрать пробы в количестве не менее 150 г для определения фракционного состава, насыпной плотности, текучести, полной удельной поверхности, прессуемости и спекаемости.

Для каждой экспериментальной партии уран-гадолиниевых таблеток при изготовлении пресспорошка использовать добавки 15 мас.% закиси-оксида урана, 0,02 мас.% гидрооксида алюминия, до 0,8 мас.% порообразователя, 0,2 мас.% пластификатора – стеарата алюминия.

Пресспорошок по всем вариантам изготавливать при разном времени обработки в шаровой мельнице и разной загрузке порообразователя.

Порообразователь добавлять частично в шаровую мельницу, частично в смеситель при смешивании с пластификатором.

Смешивание с пластификатором по действующему техпроцессу.

Полученный пресспорошок одного содержания оксида гадолиния разбить пропорционально на две подпартии и отправить на прессование по действующему техпроцессу. Прессование проводить на роторном прессе при разных давлениях. Прессованные таблетки оценивают по внешнему виду – визуально, на целостность (отсутствие внутренних трещин) – с помощью спирт-теста и на значение «сырой» плотности – по массе и длине столба таблеток.

Прессованные уран-гадолиниевые таблетки каждой экспериментальной партии одного содержания оксида гадолиния разбить пропорционально на две подпартии и отправить на спекание по действующему техпроцессу при выбранных температурных режимах. Спекание каждой экспериментальной партии проводят в отдельной молибденовой лодочке (контейнере) для исключения перемешивания.

Спеченные таблетки оценивают по внешнему виду и передают на операцию шлифования.

После спекания таблетки отправляются на шлифование и контроль качественных параметров.

Шлифованные таблетки визуально оценивают по внешнему виду. На выборках таблеток от каждой экспериментальной партии проводят контроль плотности, объемной доли открытых пор, дроспаемости, кислородного коэффициента, содержания водорода, параметров микроструктуры. В условиях АО «ВНИИНМ» автором оценивается плотность уран-гадолиниевых таблеток по ОИ 001.387-2005 [123], по изображениям, полученным в условиях ПАО «МСЗ» и АО «ВНИИНМ» автором проводится оценка параметров микроструктуры по ОИ 001.619-2006 [10] и 323.000.815-2017 [13].

Полученные результаты по контролируемым параметрам анализируют и сравнивают с аналогичными показателями для штатной продукции.

### **3.2 Исследование характеристик исходного порошка диоксида урана, пресспорошка, прессовок, спеченных таблеток**

В соответствии с программой исследований на каждом этапе изготовления уран-гадолиниевых контролировали параметры полуфабрикатов.

В таблице 3.1 представлены данные по качественным характеристикам исходного порошка диоксида урана марки Н, полученного методом «сухой» конверсии. Выбор такого типа сырья обусловлен тем, что до 90 % всего порошка диоксида урана, предназначенного для изготовления топливных таблеток ВВЭР и ТВС-КВАДРАТ, получают по «сухим» схемам [21,68] из сырья (гексафторида урана) марок Н, РС и РС-Э. То есть из исходного сырья, близкого по изотопному составу урана к природному сырью. Ранее специалистами АО «ВНИИНМ» для обоснования проектов для зарубежного заказчика по заказу АО «ТВЭЛ» было показано, что порошки диоксида урана, полученные из гексафторида урана марок «Н» и «РС» («РС-Э»), одинаковы по физико-химическим характеристикам. Небольшое отличие по содержанию четных изотопов урана: уран-232 и уран-236 в порошке диоксида урана из сырья «РС» не влияет на свойства топливных таблеток ВВЭР и не нарушает радиационную обстановку на производственных линиях и местах хранения. Содержание четных изотопов урана в порошке диоксида урана из сырья «РС»

(«РС-Э») меньше требований технических условий на порошки диоксида урана примерно в 35 раз по урану-232 и примерно в 3-5 раз по урану-236 (заключение ПДТК № 60 от 16.04.2014 г и разрешение на информационный обмен № ИО-323-138/2014 от 16.04.2014 г., утвержденные генеральным директором АО «ВНИИНМ» Ивановым В.Б.).

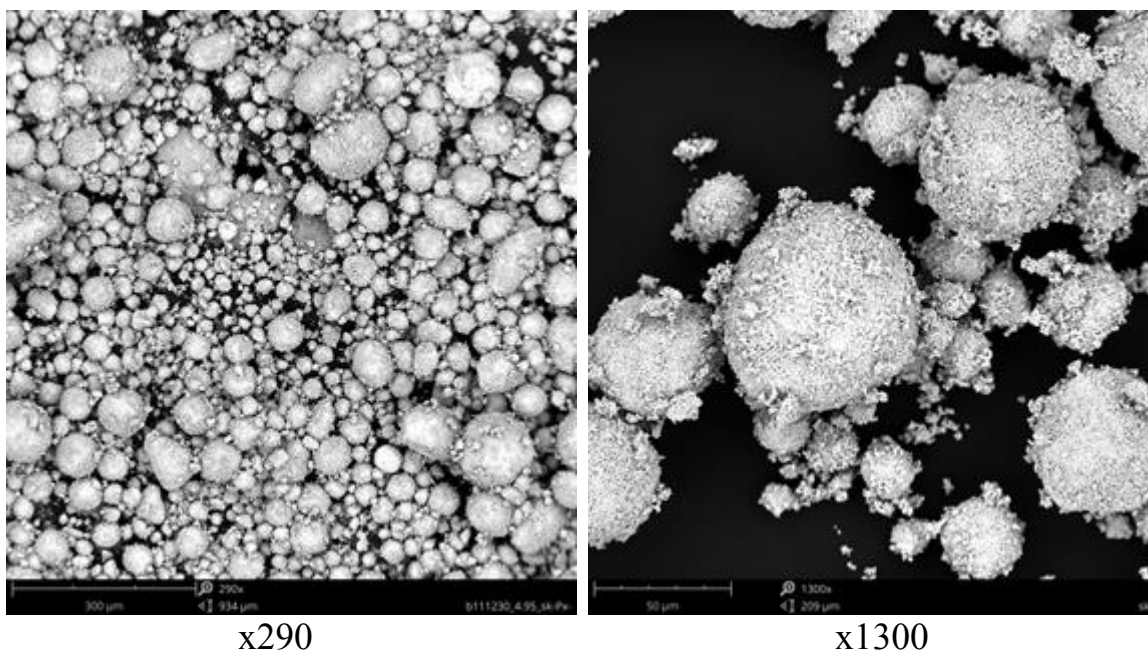
Тестирование порошка диоксида урана проведено в условиях ЦНИЛ ПАО «МСЗ» при участии автора. Тестирование включало анализ паспортных характеристик порошка диоксида урана, анализ гранулометрического состава по ГОСТ 18318-94 [124], насыпной плотности по ГОСТ 19440-94 [125], текучести по ГОСТ 20899-98 [126], прессуемости и спекаемости по методике № 323.000.452 МВИс [127]. Внешний частиц порошка диоксида урана исследован автором в условиях АО «ВНИИНМ» на электронном сканирующем микроскопе Phenom Pure G3, рисунок 3.1. Фракционный состав использованного порошка диоксида урана показан на рисунке 3.2.

Анализ полученных данных по исходному порошку диоксида урана, а также сравнение качественных характеристик с текущей продукцией проведен автором настоящей работы и представлен в следующей главе.

Таблица 3.1 – Свойства исходного порошка  $UO_2$

Размер частиц, $d_{ср}$ , мм	НП, $г/см^3$	Текучесть, г/с	СУРЧ, мкм	НПУ, $г/см^3$	ПУП, $м^2/г$	Сырая плотность, $г/см^3$	Спеченная плотность, $г/см^3$
0,091	1,60	12,3	0,497	2,22	2,44	5,15	10,72

Примечание – В таблице приняты обозначения: НП – насыпная плотность, СУРЧ – средний условный размер частиц, НПУ – насыпная плотность с утряской, ПУП – полная удельная поверхность. Данные указаны в соответствии с погрешностью методик определения.



x290

x1300

Рисунок 3.1 – Внешний вид частиц использованного порошка диоксида урана, полученного методом «сухой» конверсии

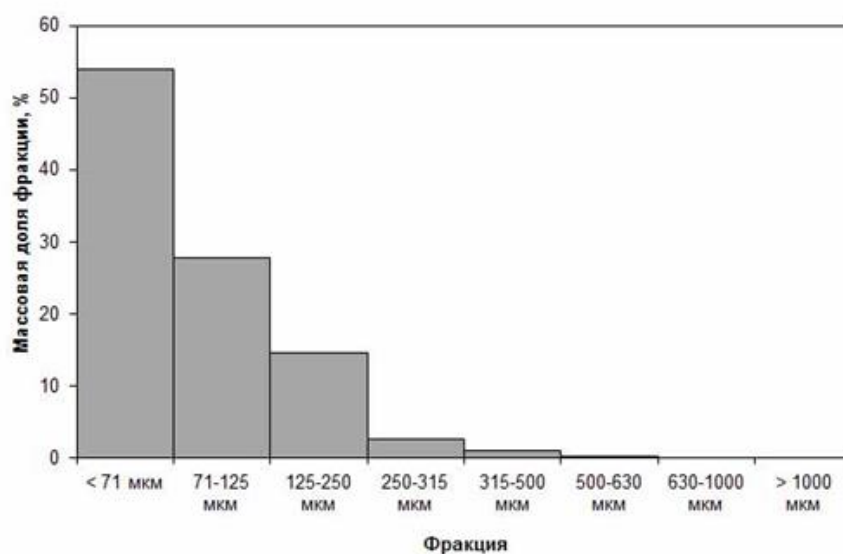


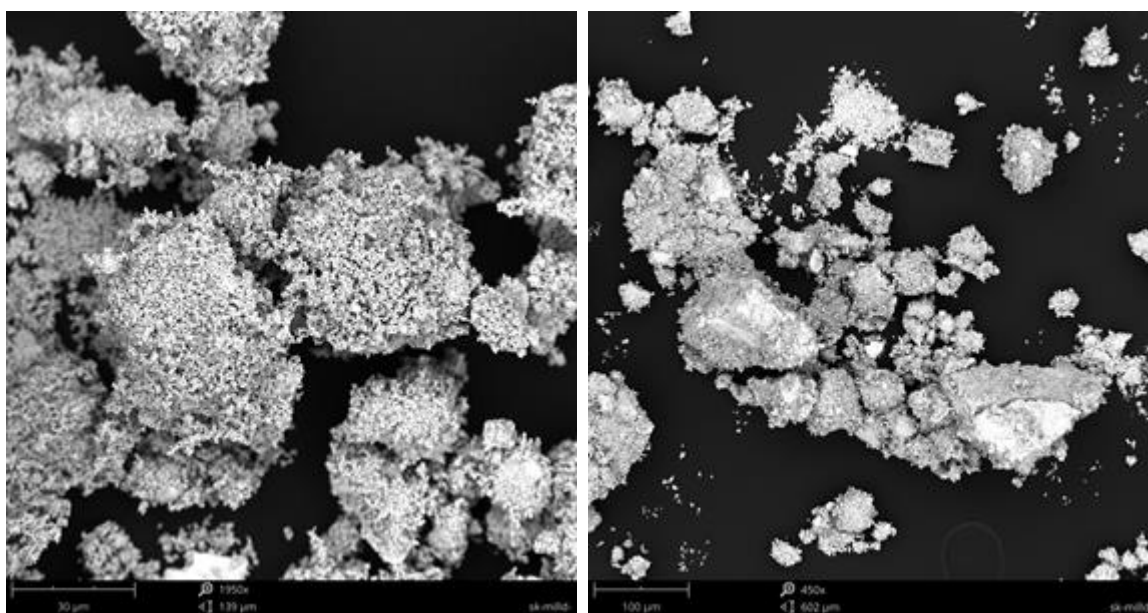
Рисунок 3.2 – Фракционный состав использованного порошка диоксида урана, полученного методом «сухой» конверсии

В соответствии с программой исследования полученные варианты пресспорошка проанализированы по насыпной плотности (по ГОСТ 19440-94 [125]), данные представлены в таблице 3.2. На рисунке 3.3 приведены характерные изображения полученного пресспорошка, изученного автором в условиях АО «ВНИИНМ» на электронном сканирующем микроскопе Phenom Pure G3.

Таблица 3.2 – Насыпная плотность с утряской партий пресспорошка

№ варианта	1	2
НПУ, г/см <sup>3</sup>	2,76	2,71

Примечание – В таблице приняты обозначения: НПУ – насыпная плотность с утряской. Вариант приготовления пресспорошка: 1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка.



x1950

x450

Рисунок 3.3 – Внешний вид полученного пресспорошка

Прессование подготовленных опытных партий пресс-порошка проводили на роторном прессе R53 «COURTOY» с использованием пресс-инструмента с диаметром матрицы Ø10,00 мм при давлениях прессования (верх/низ) 1,5/1,5 и 1,7/1,7 тс/см<sup>2</sup>.

Контроль высоты и диаметра прессованных таблеток проводили микрометром MITUTOYO серия 293 (диапазон измерений (0-25) мм погрешность измерения ± 0,001 мм), контроль массы проводили на весах «Mettler Toledo» PR503/A (диапазон измерений (0,02-510) г, погрешность измерения ± 0,003 г). По измеренной высоте и массе определяли плотность прессовок.



В таблице 3.3 приведены измеренные плотность и высота «сырых» уран-гадолиниевых таблеток. На рисунке 3.4 приведено характерное изображение изготовленных прессовок.



Рисунок 3.4 – Внешний вид прессовок

Таблица 3.3 – Режимы прессования и результаты контроля «сырых» таблеток

Вариант	1-1*	1-2	2-1	2-2
Давление прессования, верх/низ, тс/см <sup>2</sup>	1,5/1,5	1,7/1,7	1,5/1,5	1,7/1,7
Высота (средн.), мм	12,94	12,93	12,90	12,92
Плотность (средн.), г/см <sup>3</sup>	6,05	6,03	6,03	6,00
Примечание – * Первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см <sup>2</sup> , 2 – 1,7/1,7 тс/см <sup>2</sup> ).				

«Сырые» таблетки уложены в лодочки для спекания отдельно по подвариантам. Варьирование режимов спекания заключалось в различных температурах высокотемпературных зон печи BTU ERR-7. Первый подвариант спекания – 1730 °С, второй – 1700 °С. Цикл балки для всех подвариантов составлял 18 минут. Цикл балки – время, за которое лодочка с таблетками

сдвинется на  $1/3$  своей длины (принятый в производстве термин). Экспериментальные партии уран-гадолиниевых «сырых» таблеток укладывали в молибденовые лодочки в 3-4 слоя. Спекание проводили в смеси газов – водорода и азота в соотношении 70 % / 30 %. Остальные режимы спекания по штатному технологическому процессу.

Для всех вариантов, спеченных при цикле балки 18 минут, время выдержки в высокотемпературных зонах печи BTU ERR-7 № 3,4,5,6 составило: 6,94 часа (6 часов 56 минут). Время выдержки в высокотемпературных зонах печи BTU ERR-7 № 3,4,5,6 определяли по минимальному и максимальному значению цикла балки. Температуру в высокотемпературных зонах печи BTU ERR-7 № 3,4,5,6 определяли по минимальному и максимальному значению показаний термопар. Режимы спекания вариантов уран-гадолиниевых таблеток приведены в таблице 3.4.

Измеренные параметры таблеток приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.4 – Режимы спекания экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток

Варианты		1-1-1	1-1-2	1-2-1	1-2-2	2-1-1	2-1-2	2-2-1	2-2-2		
Температура спекания, °С		Зона 1;2	850; 1150	850; 1150	850; 1150	850; 1150	850; 1150	850; 1150	850; 1150		
		Зона 3-6	1730	1700	1730	1700	1730	1700	1730	1700	
Расход газа, л/мин		Н <sub>2</sub>	Зона 1-4	50	50	50	50	50	50	50	
			Зона 5-6	100	100	100	100	100	100	100	100
		N <sub>2</sub>	Зона 1-4	15	15	15	15	15	15	15	15
			Зона 5-6	30	30	30	30	30	30	30	30
Влажность (точка росы), °С (на входе/на выходе)		Зона 1;2	+13,1/+13,0								
		Зона 3-6	+20,6/+16,3								
Сатуратор, л/мин			50	50	50	50	50	50	50		
Примечание – В обозначении варианта: первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см <sup>2</sup> , 2 – 1,7/1,7 тс/см <sup>2</sup> ), третья цифра – температура спекания (1 – 1730°С, 2 – 1700°С).											

Таблица 3.5 – Параметры спеченных экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток

Варианты	1-1-1	1-1-2	1-2-1	1-2-2	2-1-1	2-1-2	2-2-1	2-2-2
Диаметр (мин/макс), мм	8,01/ 8,08	8,05/ 8,08	8,05/ 8,11	8,03/ 8,08	8,03/ 8,09	8,01/ 8,05	8,04/ 8,09	8,02/ 8,06
Высота (мин/макс), мм	10,78/ 11,00	10,65/ 11,20	10,75/ 11,00	10,95/ 11,30	10,61/ 11,08	10,68/ 11,00	10,73/ 11,05	10,67/ 11,10
Плотность (средняя), г/см <sup>3</sup>	10,48	10,45	10,49	10,46	10,46	10,45	10,47	10,44
Примечание – В обозначении варианта: первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см <sup>2</sup> , 2 – 1,7/1,7 тс/см <sup>2</sup> ), третья цифра – температура спекания (1 – 1730°С, 2 – 1700°С).								

На рисунке 3.5 приведено характерное изображение нешлифованных топливных уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий.



Рисунок 3.5 – Характерное изображение экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток

Спеченные уран-гадолиниевые таблетки экспериментальных партий переданы на операцию шлифование и последующие исследования. Шлифование проведено по штатному технологическому процессу на бесцентровом шлифовальном станке ВШ-826М. На рисунке 3.6 приведено характерное изображение шлифованных топливных уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий.



Рисунок 3.6 – Характерное изображение шлифованных экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток

В соответствии с разработанной программой автором были исследованы плотность, объемная доля открытых пор и параметры микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий по указанным выше методикам. Данные по кислородному коэффициенту, массовой доли водорода и дроспекаемости [128] уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий были представлены сотрудниками ЦЗЛ ПАО «МСЗ». Для проведения исследований свойств таблетки отбирали случайным образом от тарного места сверху, из середины и снизу. В таблицах 3.6-3.10 представлены данные по исследованным параметрам уран-гадолиниевых таблеток. Объемная доля открытых пор уран-гадолиниевых таблеток всех экспериментальных партий была менее 0,3 % (при определении по методике ОИ 001.387-2005 [123] была достигнута нижняя предельная граница). Расширенные исследования параметров пористости уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий по методике 323.000.815-2017 МВИ [13] для определения связи пористой структуры с дроспекаемостью проведены автором при анализе полученных результатов и представлены в следующей главе работы. На рисунках 3.7-3.14 приведены характерные изображения пористой и зеренной структур, а также фазового состава уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий, полученные при исследовании параметров микроструктуры по ОИ 001.619-2006 [10]. Изображения на данных рисунках 3.6-3.14 получены при штатном контроле при увеличениях: по зерну –  $\times 200$ ; по пористости –  $\times 200$ , по фазовому составу –  $\times 400$ . Стоит отметить, что изображения приведены на рисунках 3.7-3.14 с дополнительным масштабированием для размещения на одном листе для иллюстрации приведенных в таблице 3.10 результатов

Таблица 3.6 – Плотность экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток

Варианты	1-1-1	1-1-2	1-2-1	1-2-2	2-1-1	2-1-2	2-2-1	2-2-2
Верх, г/см <sup>3</sup>	10,49	10,48	10,50	10,48	10,48	10,45	10,49	10,46
	10,48	10,48	10,48	10,48	10,47	10,45	10,48	10,46
	10,46	10,47	10,49	10,46	10,45	10,42	10,47	10,44
Середина, г/см <sup>3</sup>	10,48	10,47	10,51	10,46	10,46	10,43	10,46	10,43
	10,48	10,47	10,48	10,47	10,46	10,43	10,48	10,43
	10,49	10,45	10,49	10,47	10,47	10,44	10,47	10,44
Низ, г/см <sup>3</sup>	10,47	10,45	10,47	10,45	10,45	10,43	10,46	10,45
	10,48	10,45	10,49	10,47	10,45	10,42	10,46	10,43
	10,49	10,46	10,48	10,47	10,47	10,42	10,47	10,43
Среднее, г/см <sup>3</sup>	10,48	10,46	10,49	10,47	10,46	10,43	10,47	10,44
Мин., г/см <sup>3</sup>	10,46	10,45	10,47	10,45	10,45	10,42	10,46	10,43
Макс., г/см <sup>3</sup>	10,49	10,48	10,51	10,48	10,48	10,45	10,49	10,46
СКО, г/см <sup>3</sup>	0,0100	0,0124	0,0120	0,0097	0,0109	0,0120	0,0105	0,0127
Примечания – В обозначении варианта: первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см <sup>2</sup> , 2 – 1,7/1,7 тс/см <sup>2</sup> ), третья цифра – температура спекания (1 – 1730°С, 2 – 1700°С). Для перспективных проектов допустимый диапазон плотности уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10,3-10,6 г/см <sup>3</sup> .								

Таблица 3.7 – Доспекаемость экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток

Варианты	1-1-1	1-1-2	1-2-1	1-2-2	2-1-1	2-1-2	2-2-1	2-2-2
Верх, %	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,05	0,00	0,03
	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,05	0,00	0,03
	0,03	0,04	0,00	0,04	0,02	0,05	0,01	0,04
	0,03	0,02	0,01	0,03	0,02	0,05	0,02	0,05
	0,04	0,04	-0,05	0,03	0,01	0,04	-0,02	0,00
Середина, %	0,02	0,03	0,01	0,03	0,00	0,03	0,02	0,02
	0,02	0,04	0,02	0,04	0,00	0,04	0,02	0,04
	0,03	0,03	0,00	0,03	0,01	0,03	0,00	0,04
	0,01	0,02	0,02	0,05	0,00	0,03	0,01	0,03
	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02
Низ, %	0,01	0,02	0,02	0,05	0,01	0,03	0,02	0,03
	0,03	0,01	0,04	0,04	0,01	0,02	0,03	0,03
	0,03	0,02	0,06	0,02	0,01	0,05	0,02	0,04
	0,02	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,04
	0,02	0,02	0,04	0,03	0,01	0,04	-0,01	0,04
Среднее, %	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,04	0,01	0,03
Мин., %	0,01	0,01	-0,05	0,02	0,00	0,02	-0,02	0,00
Макс., %	0,04	0,04	0,06	0,05	0,03	0,05	0,04	0,05
СКО, %	0,0083	0,0096	0,0247	0,0090	0,0086	0,0108	0,0157	0,0120
Примечания – В обозначении варианта: первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см <sup>2</sup> , 2 – 1,7/1,7 тс/см <sup>2</sup> ), третья цифра – температура спекания (1 – 1730°С, 2 – 1700°С). Для уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> допустимый диапазон доспекаемости – 0,00-0,40 %.								



Таблица 3.8 – Кислородный коэффициент экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток

Варианты	1-1-1	1-1-2	1-2-1	1-2-2	2-1-1	2-1-2	2-2-1	2-2-2
Верх	2,0289	2,0295	2,0316	2,0275	2,0285	2,0301	2,0289	2,0293
Середина	2,0299	2,0298	2,0302	2,0294	2,0298	2,0296	2,0298	2,0276
Низ	2,0281	2,0271	2,0301	2,0289	2,0277	2,0288	2,0283	2,0287
Среднее	2,0290	2,0288	2,0306	2,0286	2,0287	2,0295	2,0290	2,0285

Примечания – В обозначении варианта: первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см<sup>2</sup>, 2 – 1,7/1,7 тс/см<sup>2</sup>), третья цифра – температура спекания (1 – 1730°С, 2 – 1700°С). Для уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> допустимый диапазон кислородного коэффициента – 2,0100-2,0400.

Таблица 3.9 – Массовая доля водорода экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток

Варианты	1-1-1	1-1-2	1-2-1	1-2-2	2-1-1	2-1-2	2-2-1	2-2-2
Верх, ppm	0,130	0,110	0,110	0,079	0,110	0,120	0,069	0,084
Середина, ppm	0,086	0,120	0,076	0,063	0,100	0,150	0,098	0,093
Низ, ppm	0,100	0,092	0,095	0,130	0,190	0,150	0,120	0,088
Среднее, ppm	0,105	0,107	0,094	0,091	0,133	0,140	0,096	0,088

Примечания – В обозначении варианта: первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см<sup>2</sup>, 2 – 1,7/1,7 тс/см<sup>2</sup>), третья цифра – температура спекания (1 – 1730°С, 2 – 1700°С). Для уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> массовая доля водорода не более 0,9 ppm.

Таблица 3.10 – Параметры микроструктуры экспериментальных уран-гадолиниевых таблеток по ОИ 001.619-2006 [116]

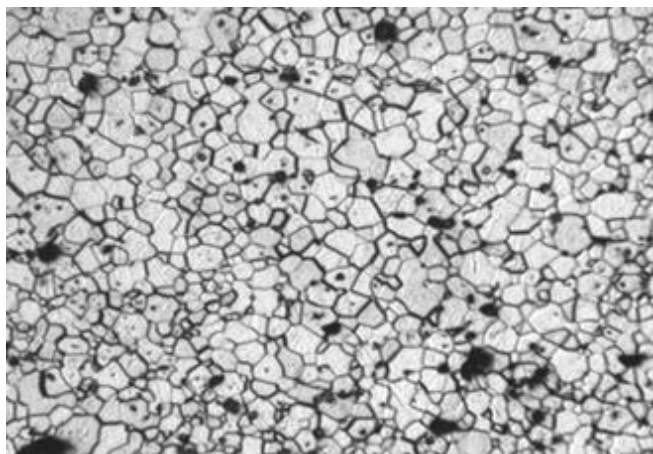
Варианты	1-1-1	1-1-2	1-2-1	1-2-2	2-1-1	2-1-2	2-2-1	2-2-2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Средний эффективный диаметр зерна, мкм (требования чертежа 8-25 мкм)								
Верх	16,4	10,6	14,6	14,5	14,9	14,3	14,5	12,2
	14,9	13,5	14,0	11,3	11,0	12,1	13,5	12,5
Середина	14,2	10,6	15,7	10,5	16,7	11,8	11,9	12,1
	14,6	13,6	15,3	14,5	16,7	11,9	13,9	12,6
Низ	11,0	10,7	8,5	13,8	16,2	12,0	13,9	11,8
	14,1	13,9	10,2	10,5	16,7	14,5	11,7	11,8
Среднее	14,2	12,2	13,1	12,5	15,4	12,8	13,2	12,2
Максимальный диаметр Фере отдельных пор на поле шлифа (в срезе шлифа), мкм (требования чертежа не более 500 мкм)								
Верх	51	166	131	102	180	103	309	236
	120	145	97	81	93	108	197	109
Середина	82	95	57	146	101	64	59	95
	91	134	98	98	82	90	93	361
Низ	65	406	140	95	79	401	68	91
	50	111	81	50	50	369	76	79
Среднее	77	176	101	95	98	189	134	162
Количественная доля пор, наблюдаемых в плоскости шлифа и имеющих эффективный диаметр 1-10 мкм, % (требования чертежа не менее 80 %)								
Верх	93,6	86,5	85,9	88,0	84,3	82,0	82,6	83,4
	90,7	87,0	88,2	89,2	84,2	80,8	88,4	83,5
Середина	90,9	89,4	87,0	88,3	84,7	81,2	84,3	87,5
	90,9	87,2	87,6	85,4	82,6	82,1	83,1	84,7
Низ	91,7	87,5	86,6	81,7	83,5	81,9	81,2	85,0
	92,9	88,4	91,4	85,1	89,7	83,9	85,7	84,2
Среднее	91,8	87,7	87,8	86,3	84,8	82,0	84,2	84,7

Продолжение таблицы 3.10

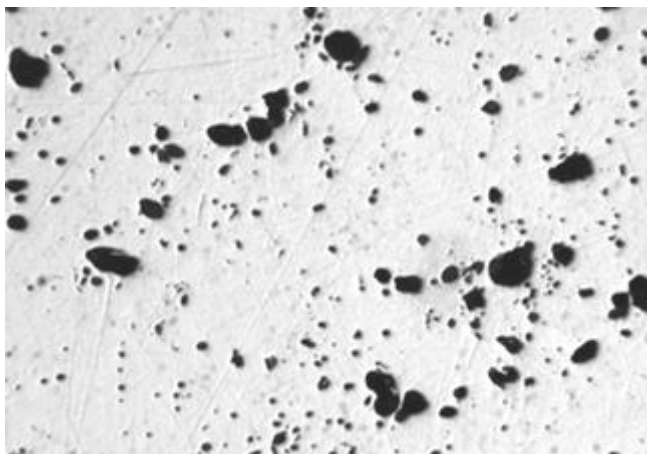
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Максимальный размер (максимальный диаметр Фере) отдельных непрореагировавших частиц $UO_2$ , мкм (требования чертежа не более 500 мкм)								
Верх	64	17	45	38	49	15	28	126
	25	16	32	19	67	16	24	15
Середина	31	38	54	18	16	107	27	124
	28	24	14	48	59	49	118	46
Низ	30	19	29	15	71	22	15	23
	44	21	15	39	54	18	19	16
Среднее	37	23	32	30	53	38	39	58
Максимальный размер (максимальный диаметр Фере) отдельных непрореагировавших частиц $Gd_2O_3$ , мкм (требования чертежа не более 100 мкм)								
Верх	Все значения < 15 мкм							
Середина								
Низ								
Среднее								
Доля площади шлифа, занятой непрореагировавшими частицами $Gd_2O_3$ , % (требования чертежа не более 2 %)								
Верх	Все значения < 0,1 %							
Середина								
Низ								
Среднее								

Окончание таблицы 3.10

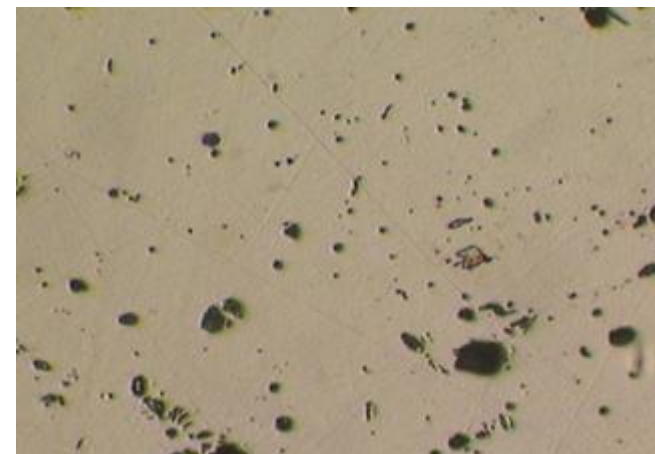
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Доля площади шлифа, занятой твердым раствором $UO_2-Gd_2O_3$ , % (требования чертежа не менее 80 %)								
Верх	96,7	93,3	98,8	98,9	98,9	98,6	98,7	98,4
	96,9	96,4	98,9	98,8	98,7	98,9	98,9	98,5
Середина	97,6	98,0	98,8	97,6	98,6	98,6	98,1	98,7
	96,8	98,5	98,9	98,3	98,4	98,6	98,5	98,9
Низ	97,4	98,0	98,3	97,9	98,9	98,8	98,8	98,9
	97,6	94,5	98,4	98,5	97,9	98,7	98,8	98,6
Среднее	97,2	96,5	98,7	98,3	98,6	98,7	98,6	98,7
Примечание – В обозначении варианта: первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см <sup>2</sup> , 2 – 1,7/1,7 тс/см <sup>2</sup> ), третья цифра – температура спекания (1 – 1730°С, 2 – 1700°С).								



а) зеренная структура, x200

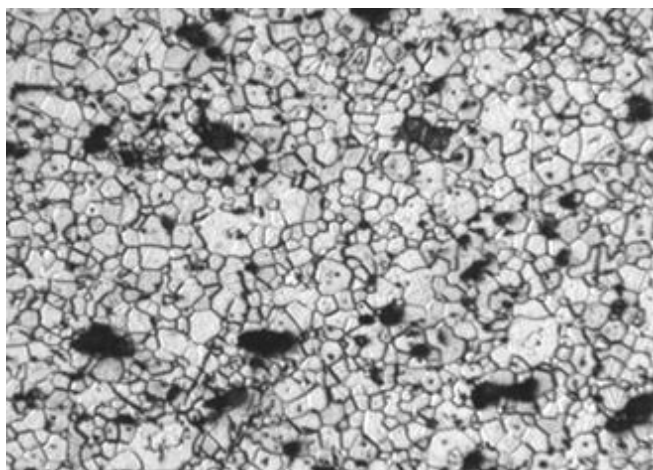


б) пористая структура, x200

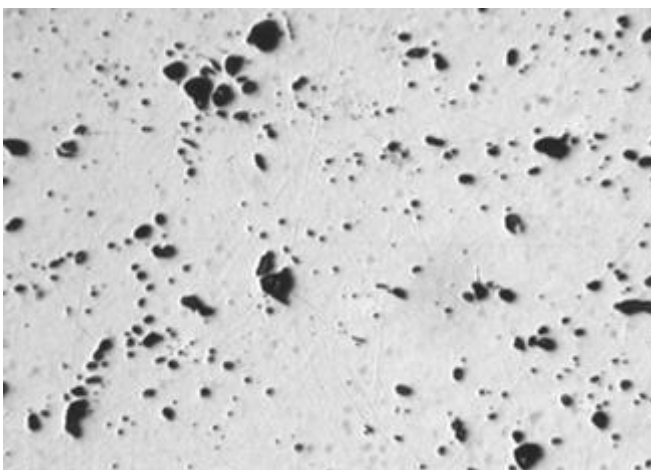


в) соотношения фаз, x400

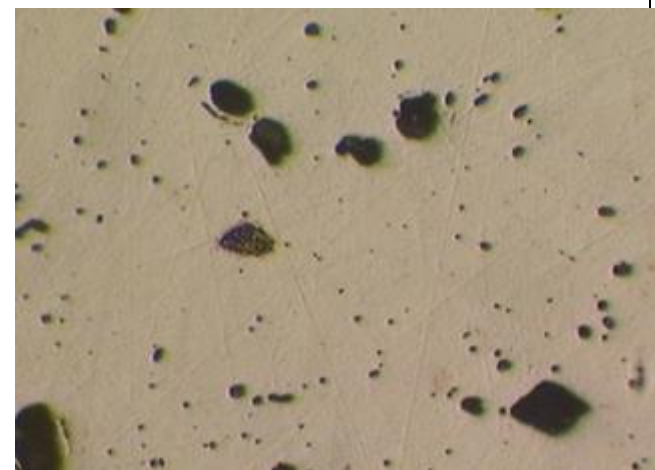
Рисунок 3.7 – Характерная микроструктура уран-гадолиниевых таблеток партии 1-1-1



а) зеренная структура, x200

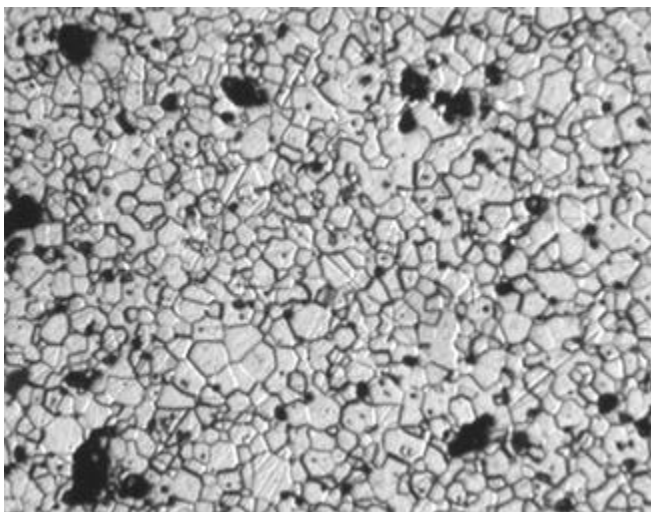


б) пористая структура, x200

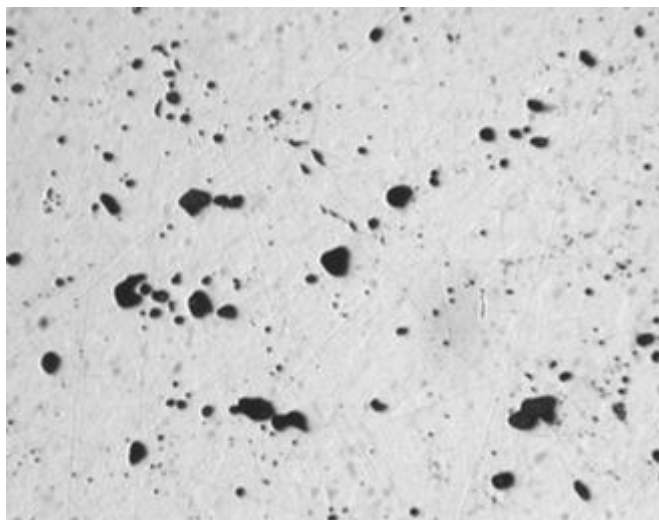


в) соотношения фаз, x400

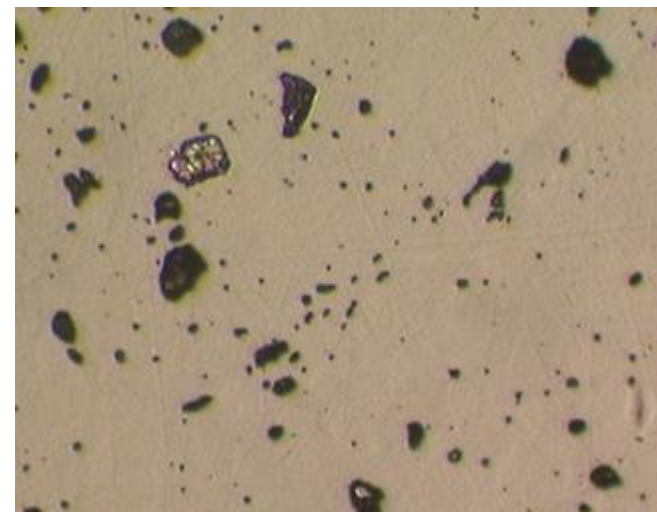
Рисунок 3.8 – Характерная микроструктура уран-гадолиниевых таблеток партии 1-1-2



а) зеренная структура, х200



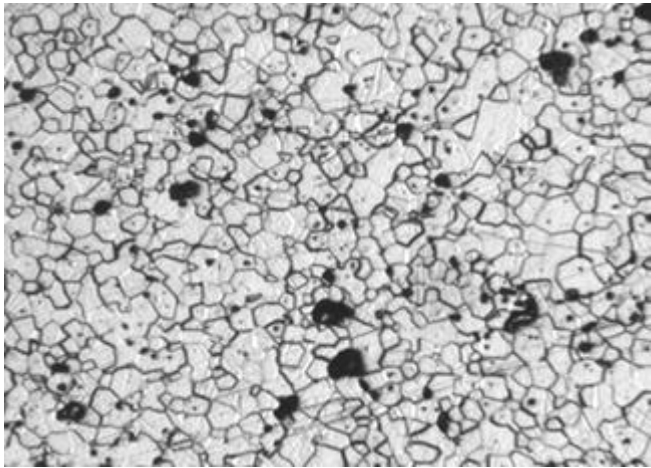
б) пористая структура, х200



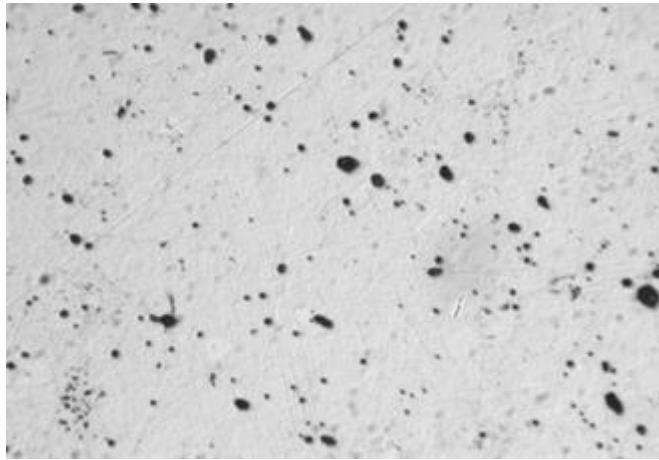
в) соотношения фаз, х400

Рисунок 3.9 – Характерная микроструктура уран-гадолиниевых таблеток партии 1-2-1

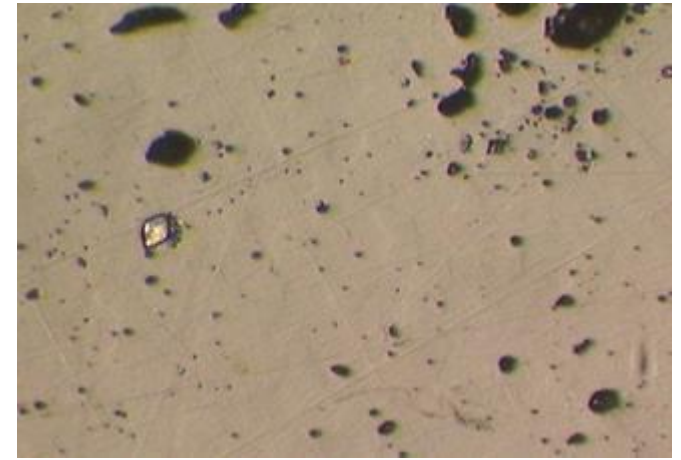




а) зеренная структура, x200

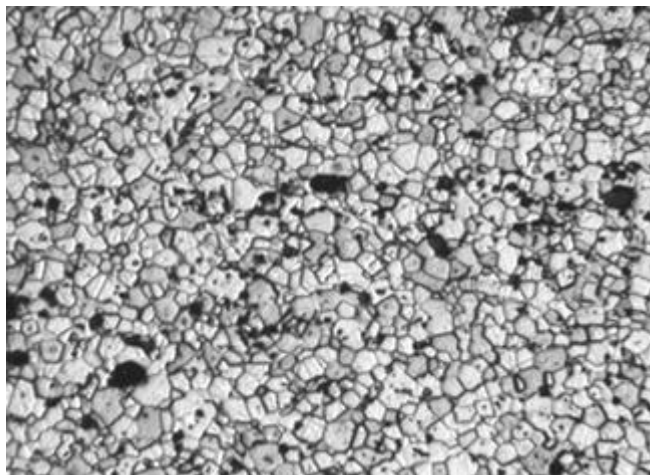


б) пористая структура, x200

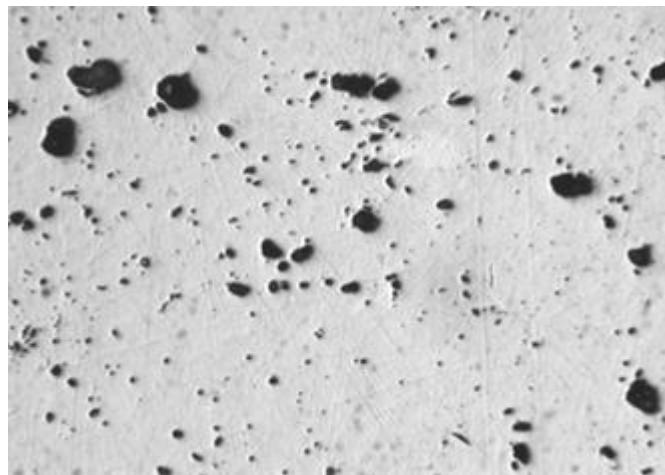


в) соотношения фаз, x400

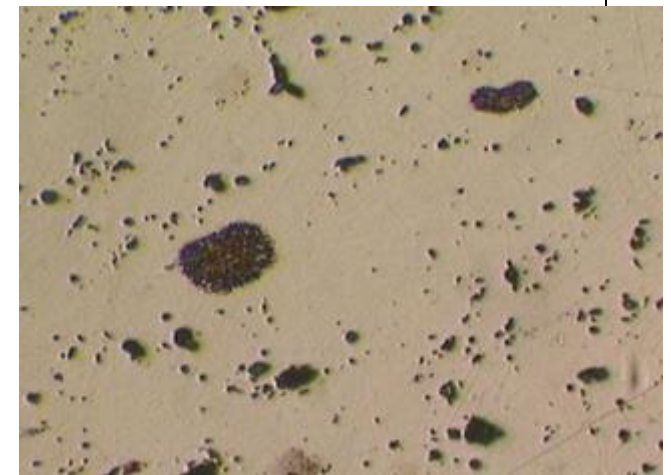
Рисунок 3.10 – Характерная микроструктура уран-гадолиниевых таблеток партии 1-2-2



а) зеренная структура, x200

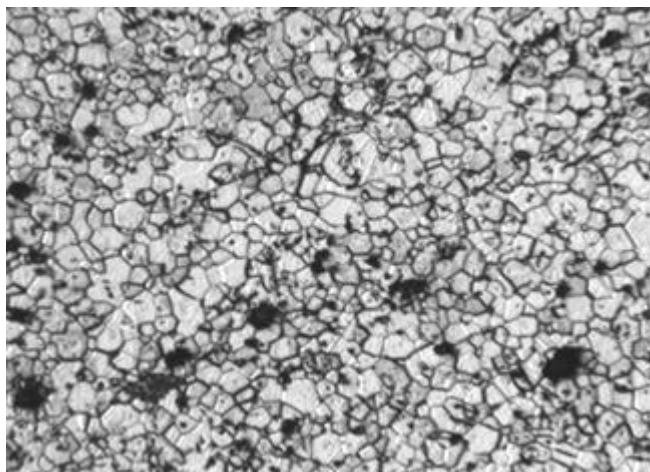


б) пористая структура, x200

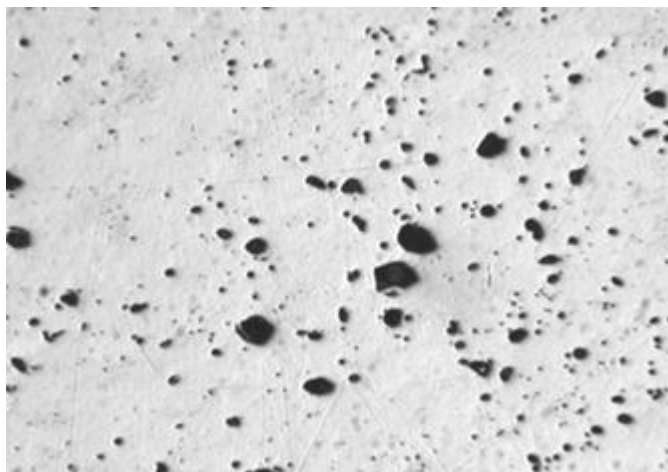


в) соотношения фаз, x400

Рисунок 3.11 – Характерная микроструктура уран-гадолиниевых таблеток партии 2-1-1



а) зеренная структура, x200

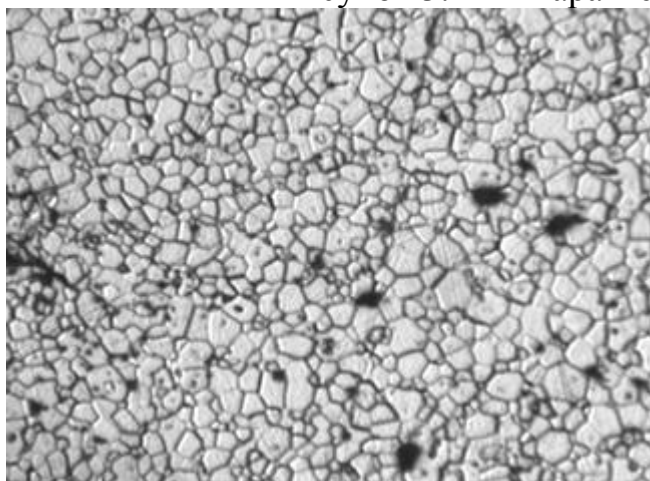


б) пористая структура, x200

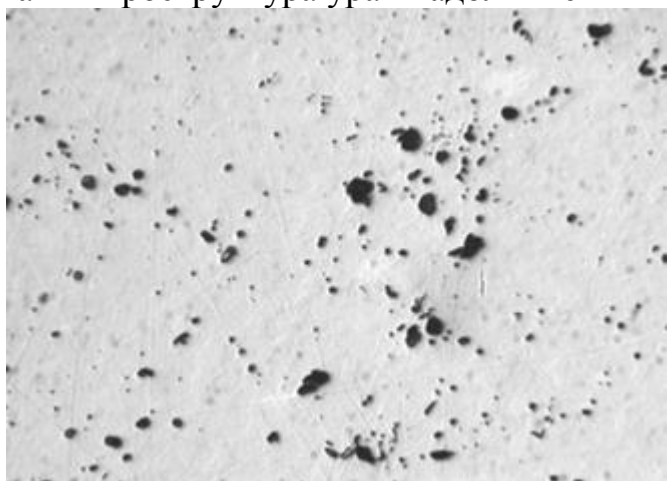


в) соотношения фаз, x400

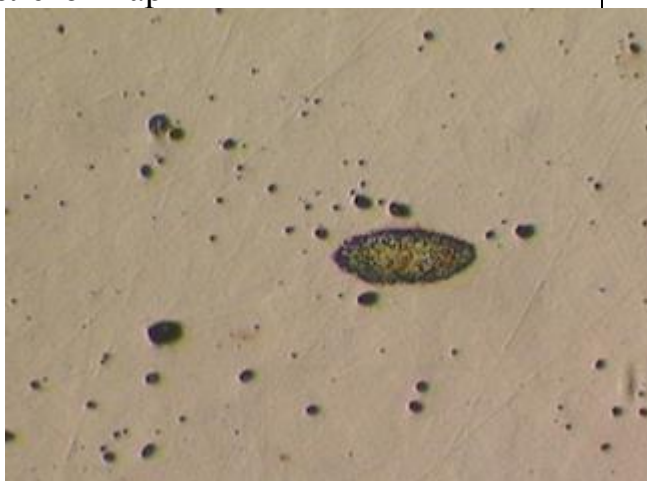
Рисунок 3.12 – Характерная микроструктура уран-гадолиниевых таблеток партии 2-1-2



а) зеренная структура



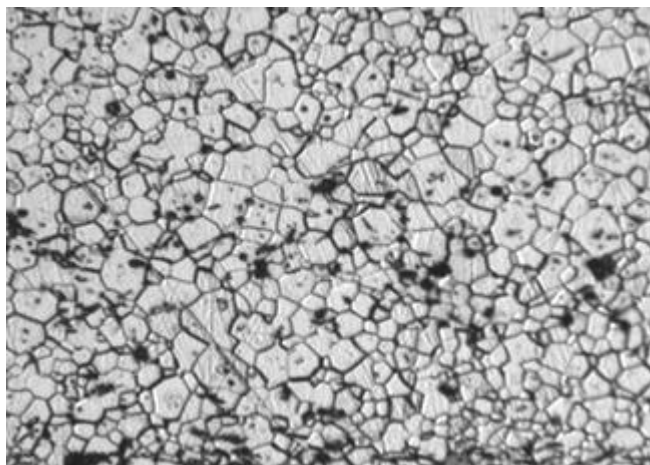
б) пористая структура, x200



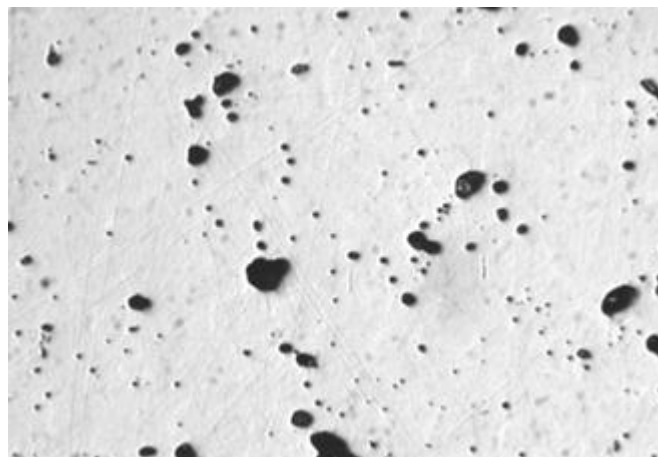
в) соотношения фаз, x400

Рисунок 3.13 – Характерная микроструктура уран-гадолиниевых таблеток партии 2-2-1

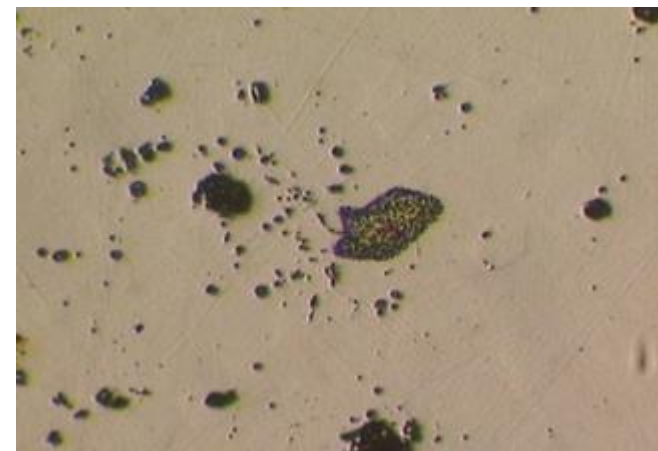




а) зеренная структура, х200



б) пористая структура, х200



в) соотношения фаз, х400

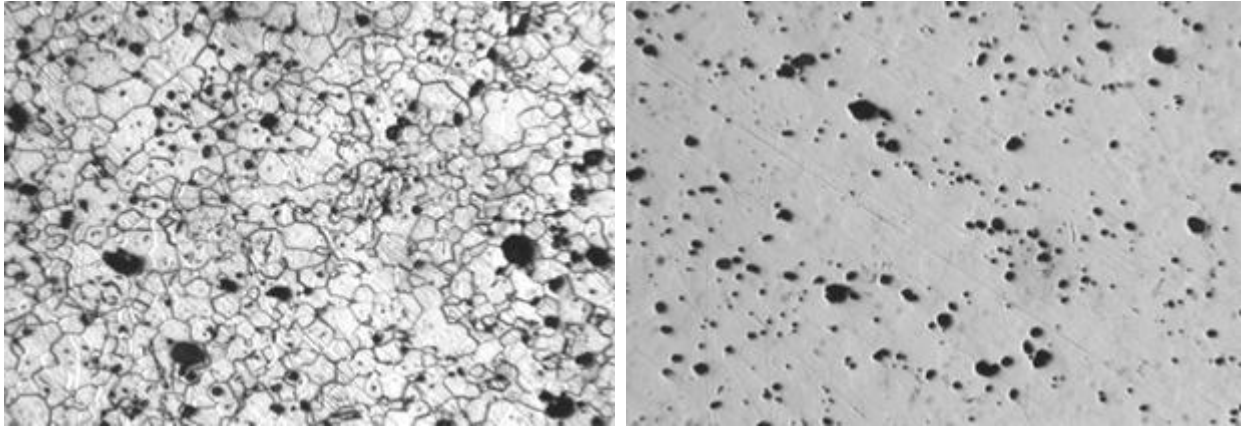
Рисунок 3.14 – Характерная микроструктура уран-гадолиниевых таблеток партии 2-2-2

### 3.3 Данные по штатному уран-гадолиниевому топливу

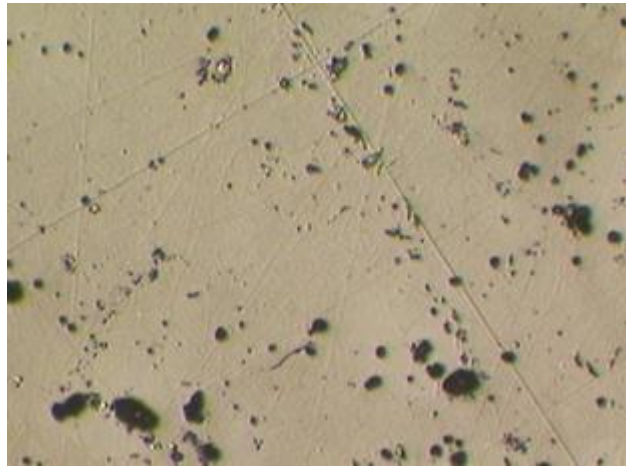
Для оценки сделанных изменений технологических операций собраны аналогичные исследованным данные для уран-гадолиниевых таблеток ВВЭР текущих проектов, и изготовленных по действующему технологическому процессу (порообразователь добавляют в гранулят при смешивании с пластификатором на последней стадии приготовления пресспорошка, температура спекания – 1750-1765 °С). Результаты приведены в таблице 3.11 и на рисунке 3.15.

Таблица 3.11 – Качественные показатели уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  текущего производства

Показатель	Значение
Плотность, г/см <sup>3</sup>	10,57
Объемная доля открытых пор, %	< 0,3
Доспекаемость, %	0,02
Кислородный коэффициент	2,0287
Массовая доля водорода, ppm	0,115
Средний эффективный диаметр зерна, мкм	15,0
Максимальный диаметр Фере отдельных пор на поле шлифа (в срезе шлифа), мкм	249
Количественная доля пор, наблюдаемых в плоскости шлифа и имеющих эффективный диаметр от 1 до 10 мкм, %	88
Максимальный размер (максимальный диаметр Фере) отдельных непрореагировавших частиц $UO_2$ , мкм	42
Максимальный размер (максимальный диаметр Фере) отдельных непрореагировавших частиц $Gd_2O_3$ , мкм	< 15
Доля площади шлифа, занятой непрореагировавшими частицами $Gd_2O_3$ , %	< 0,1
Доля площади шлифа, занятой твердым раствором $UO_2-Gd_2O_3$ , %	97



а) зеренная структура, x200 б) пористая структура, x200



в) соотношения фаз, x400

Рисунок 3.14 – Характерные изображения микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  текущего производства

### 3.4 Выводы по главе

В главе 3 на основе проведенного анализа действующей технологии производства уран-гадолиниевых таблеток и теоретических возможностей изменения структуры топливных таблеток предложены пути изменения пористой структуры: изменение способа введения порообразователя за счет частичного добавления его в шаровую мельницу на первом этапе и частичного добавления в смеситель при смешивании с пластификатором на последней стадии приготовления пресспорошка; количество вводимого порообразователя увеличить с 0,4 мас.% до 0,8 мас.%; уменьшить температуру спекания с 1750-1765 °С до 1730-1700 °С.

В главе описана разработанная автором программа изготовления экспериментальных партий по измененным технологическим режимам и исследований уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% оксида гадолиния.

В соответствии с разработанной программой на каждом этапе изготовления исследованы характеристики исходного порошка диоксида урана, пресспорошка, прессовок, спеченных таблеток.

Показано, что все качественные показатели пресспорошка, прессовок, спеченных таблеток, исследованные на каждом этапе изготовления соответствуют требованиям, предъявляемым к уран-гадолиниевым таблеткам с 5 мас.% оксида гадолиния в действующем технологическом процессе.

В соответствие с разработанной программой для последующего анализа были исследованы плотность, объемная доля открытых пор, дроспекаемость, кислородный коэффициент, массовая доля водорода и параметры микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий.

Для проведения последующего анализа сделанных изменений технологических операций для изменения пористой структуры таблеток собраны данные по качественным показателям уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% оксида гадолиния текущих проектов ВВЭР, изготовленных по действующему технологическому процессу (порообразователь добавляют в гранулят при смешивании с пластификатором на последней стадии приготовления пресспорошка, температура спекания – 1750-1765 °С). Из данных, представленных в таблицах 3.6-3.14, следует, что все показатели, за исключением дроспекаемости отдельных экспериментальных партий уран-гадолиниевых таблеток, соответствуют требованиям действующих технических условий и чертежей.

Более детальный анализ и определение связи между изменением пористой структуры с помощью изменения режимов изготовления и исследованными параметрами уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий приведены в следующей главе.

#### **4 Анализ и обобщение полученных экспериментальных данных исследований свойств уран-гадолиниевых таблеток**

В данной главе проанализированы полученные в предыдущей главе результаты исследований по изменению структуры уран-гадолиниевых таблеток и влиянию этих изменений на свойства уран-гадолиниевых таблеток. Для проведения исследований было изготовлено 8 экспериментальных партий уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% оксида гадолиния. Партии отличались друг от друга по способу изготовления. Обозначение изготовленных вариантов таблеток следующее:

- первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка);

- вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см<sup>2</sup>, 2 – 1,7/1,7 тс/см<sup>2</sup>);

- третья цифра – температура спекания (1 – 1730 °С, 2 – 1700 °С).

Все экспериментальные партии таблеток изготовлены из одного типа исходного порошка – порошка диоксида урана марки Н, полученного методом «сухой» конверсии.

При проведении анализа результаты исследований сравнивали с данными, полученными на штатной продукции.

##### **4.1 Анализ основных технологических свойств уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий**

В таблице 4.1 приведены средние по партиям значения основных технологических свойств (плотность, доспекаемость, кислородный коэффициент, массовая доля водорода, параметры микроструктуры) в

сравнении с требованиями конструкторской и технологической документации (КД и ТД) по перспективным проектам, а также в сравнении с аналогичными показателями штатного производства уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% оксида гадолиния. Основные технологические свойства для уран-гадолиниевых таблеток ВВЭР текущих проектов относятся к таблеткам, изготовленным по действующему технологическому процессу (порообразователь добавляют в гранулят при смешивании с пластификатором на последней стадии приготовления пресспорошка, температура спекания – 1750-1765 °С). Подробные значения основных технологических свойств уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий по выборкам приведены в главе 3 в таблицах 3.6-3.10.

Из данных представленных в таблице 4.1, можно сделать следующие выводы:

Все показатели, за исключением отдельных значений доспекаемости (таблица 3.7), уран-гадолиниевых таблеток, соответствуют требованиям конструкторской и технологической документации новых проектов ВВЭР.

Плотность уран-гадолиниевых таблеток снижается с изменением способа введения порообразователя и увеличением его количества до 0,8 мас.%, а также при снижении температуры спекания с 1750-1765 °С до 1700-1730 °С.

Одновременное использование этих двух подходов обеспечивает для уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  значение плотности, близкое к номинальному значению 10,45 г/см<sup>3</sup>, установленному в конструкторской документации для новых проектов ВВЭР.

Масса столба таблеток длиной 1000 мм напрямую определяется величиной плотности уран-гадолиниевых таблеток. Таким образом, влияние изменения способа введения порообразователя и изменения температуры спекания на данный параметр такое же, как и для плотности: снижается с увеличением количества вводимого порообразователя и при снижении температуры спекания.

Таблица 4.1 – Основные технологические свойства уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий

Параметр	Экспериментальные партии								Текущее производство	Требования КД и ТД
	1-1-1	1-1-2	1-2-1	1-2-2	2-1-1	2-1-2	2-2-1	2-2-2		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	10,48	10,46	10,49	10,47	10,46	10,43	10,47	10,44	10,57	10,3-10,6
Доспекаемость, %	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,04	0,01	0,03	0,02	0,0-0,4
Кислородный коэффициент	2,0290	2,0288	2,0306	2,0286	2,0287	2,0295	2,0290	2,0285	2,0287	2,0100-2,0400
Массовая доля водорода, ppm	0,105	0,107	0,094	0,091	0,133	0,140	0,096	0,088	0,115	≤ 0,9
Средний эффективный диаметр зерна, мкм	14,2	12,2	13,1	12,5	15,4	12,8	13,2	12,2	15,0	8-25
Максимальный диаметр Фере отдельных пор на поле шлифа (в срезе шлифа), мкм	77	176	101	95	98	189	134	162	249	≤ 500
Количественная доля пор, наблюдаемых в плоскости шлифа и имеющих эффективный диаметр 1-10 мкм, %	91,8	87,7	87,8	86,3	84,8	82,0	84,2	84,7	88	≥ 80
Максимальный размер (максимальный диаметр Фере) отдельных непрореагировавших частиц UO <sub>2</sub> , мкм	37	23	32	30	53	38	39	58	42	≤ 500
Максимальный размер (максимальный диаметр Фере) отдельных непрореагировавших частиц Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мкм	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	≤ 100
Доля площади шлифа, занятой непрореагировавшими частицами Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	≤ 2
Доля площади шлифа, занятой твердым раствором UO <sub>2</sub> -Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	97,2	96,5	98,7	98,3	98,6	98,7	98,6	98,7	97	≥ 80
Примечание – В обозначении варианта: первая цифра – вариант приготовления пресспорошка (1 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен на последней стадии приготовления пресспорошка, 2 – порообразователь 0,4 мас.% добавлен в шаровую вибромельницу на первой стадии приготовления пресспорошка + 0,4 мас.% порообразователя добавлено на последней стадии приготовления пресспорошка), вторая цифра – вариант давления прессования (1 – 1,5/1,5 тс/см <sup>2</sup> , 2 – 1,7/1,7 тс/см <sup>2</sup> ), третья цифра – температура спекания (1 – 1730°С, 2 – 1700°С).										

Исследования дроспекаемости уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  показали, что основное влияние на данный параметр оказывает изменение температуры спекания. При уменьшении температуры спекания с 1750-1765 °С до 1700-1730 °С средняя по партии дроспекаемость положительная на уровне 0,02-0,03 %. Отдельные отрицательные значения, таблица 3.7, обнаружены на партиях таблеток с температурой спекания 1730 °С, давлении прессования 1,7 тс/см<sup>2</sup> и случаях добавления порообразователя только на заключительном этапе приготовления пресспорошка. При использовании режимов спекания при температуре 1700 °С, когда в пресспорошок порообразователь добавляли на первом этапе при приготовлении гранулята, а затем прессовали таблетки при давлении 1,5 тс/см<sup>2</sup>, уран-гадолиниевые таблетки имели стабильную положительную дроспекаемость на уровне 0,02-0,05 %.

Влияние способа введения порообразователя проявилось в дополнительном небольшом увеличении значения дроспекаемости на 0,01 %. Увеличение давления прессования с 1,5 тс/см<sup>2</sup> до 1,7 тс/см<sup>2</sup> приводит к увеличению средней плотности для всех экспериментальных партий уран-гадолиниевых таблеток, и к снижению дроспекаемости на 0,01-0,02 %.

Из данных, приведенных в таблицах 3.10 и 4.1, следует, что по параметрам микроструктуры уран-гадолиниевые таблетки экспериментальных партий соответствуют требованиям конструкторской документации. Полученные данные по параметрам микроструктуры и фазового состава характерны для уран-гадолиниевых таблеток массового производства с соответствующим номинальным содержанием оксида гадолиния 5 мас.%.

Анализ параметров микроструктуры уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий показал, что на параметры микроструктуры в основном влияет температура высокотемпературных зон спекания и цикл балки. Средний эффективный диаметр зерна уран-гадолиниевых таблеток с температурой спекания 1700-1730 °С составляет от 10-17 мкм.



Показано, что количественная доля пор с размером от 1 до 10 мкм уменьшается с уменьшением плотности таблеток.

Отмечено, что снижение температуры спекания до 1700 °С и введение порообразователя только в смеситель на заключительной стадии приготовления пресспорошка приводит снижению количественной доли пор с эффективным размером от 1 до 10 мкм до значения примерно 80 %. Возможным объяснением данных значений количественной доли пор с эффективным размером от 1 до 10 мкм является увеличение количества средних пор с эффективным размером от 10 до 100 мкм за счет порообразователя.

Из данных, приведенных в таблицах 3.8-3.9 и 4.1, следует, что уран-гадолиниевые таблетки экспериментальных партий по массовому содержанию водорода и кислородному коэффициенту соответствуют требованиям действующих технических условий на уран-гадолиниевые таблетки.

#### **4.2 Определение влияния изменения пористой структуры на термическую стабильность геометрических размеров уран-гадолиниевых топливных таблеток**

Значительное влияние на обоснование безопасной работы реактора оказывает стабильность геометрических размеров топливных таблеток под облучением, которая может быть определенным образом соотнесена с термической стабильностью геометрических размеров и плотности таблеток (т.е. с доспекаемостью) [29-33]. В свою очередь, доспекаемость, в основном, определяется параметрами субмикронной пористости (размер пор от 0,1 мкм до 1 мкм). Таким образом, чтобы определить влияние изменения структуры уран-гадолиниевых таблеток путем изменения технологических режимов на термическую стабильность геометрических размеров (доспекаемость) проведены исследования пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток в диапазоне размеров пор от 0,1 до 100 мкм.

Исследования пористой структуры проведены по методике измерения параметров пористости топливных таблеток № 323.000.815-2017 МВИ [13]. Как

сказано ранее, методика позволяет проводить измерения параметров пористости в диапазоне от 0,1 до 100 мкм за счет комбинирования применения оптического микроскопа и сканирующего электронного микроскопа. При проведении исследований полученные результаты сравнивали с данными для уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$ , изготовленных по штатной технологии. Исследования проведены автором в условиях АО «ВНИИНМ» на уран-гадолиниевых таблетках, изготовленных по указанным в предыдущей главе режимам в аналогичных условиях и на аналогичном оборудовании, а также имеющих те же характеристики.

Результаты исследований представлены на рисунках 4.1-4.9 и в таблице 4.2. Характерная микроструктура исследованных уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий приведена на рисунках 4.10-4.11. Для удобства концентрация пор в зависимости от эффективного диаметра пор представлены в логарифмическом масштабе. На рисунке 4.12 представлена зависимость дроспекаемости от концентрации пор. Данная зависимость построена автором работы при написании статьи [15] и дополнена экспериментальными данными настоящей работы.

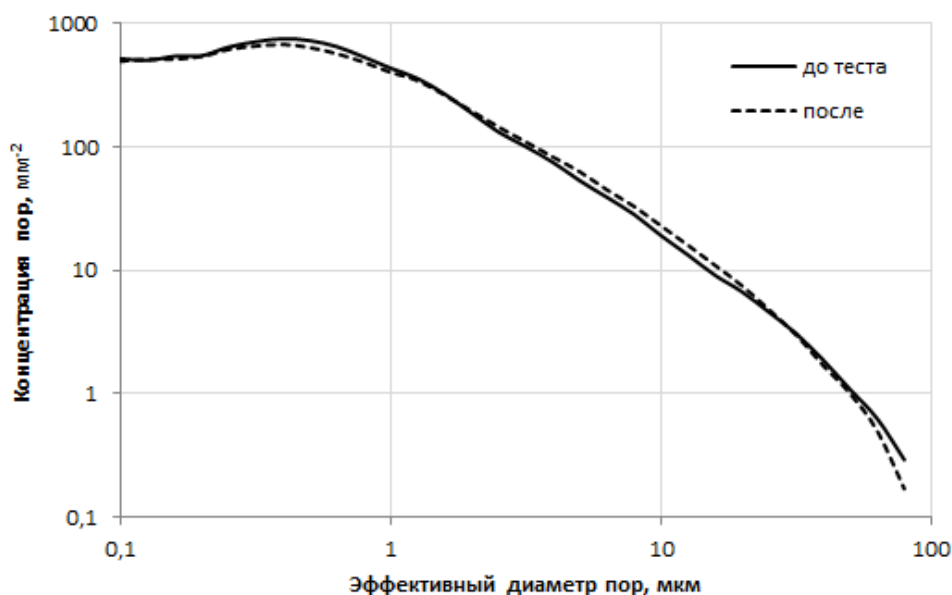


Рисунок 4.1 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  штатной партии (ПАО «МСЗ») до и после теста на дроспекаемость

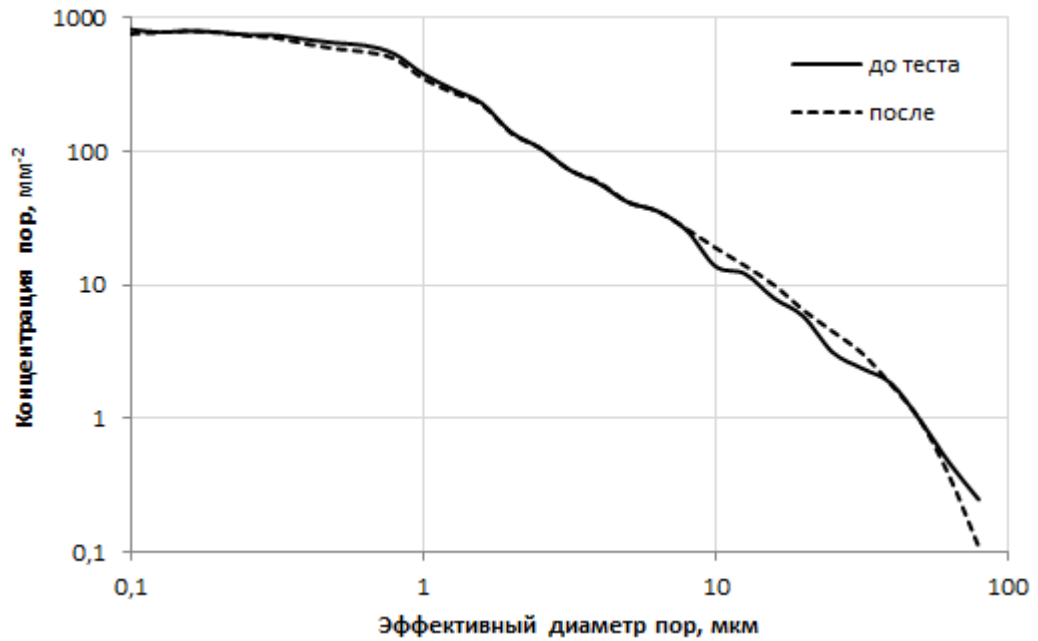


Рисунок 4.2 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  экспериментальной партии № 1-1-1 до и после теста на дроспекаемость

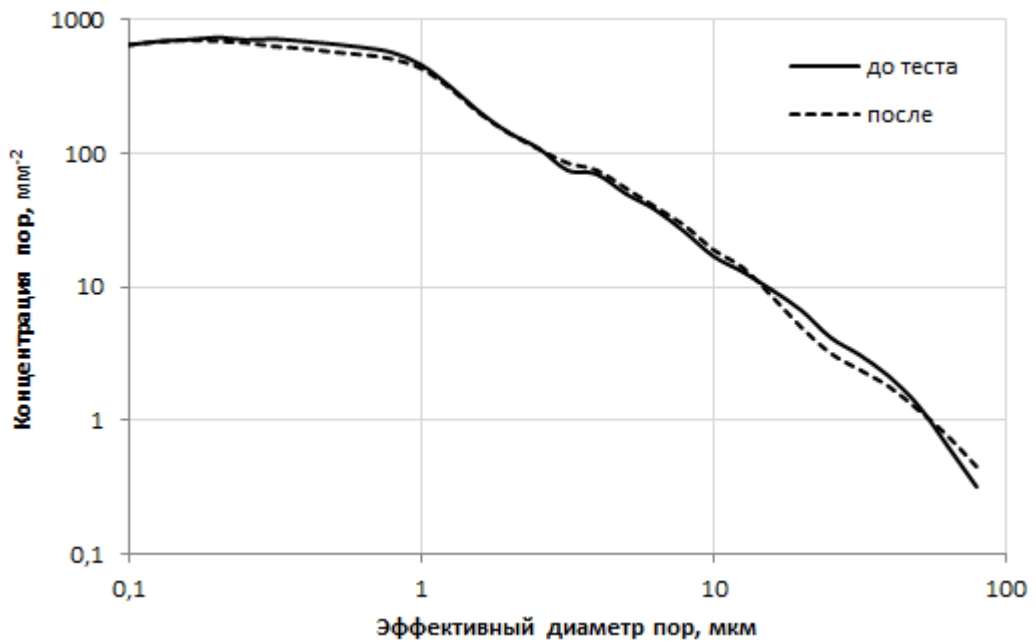


Рисунок 4.3 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  экспериментальной партии № 1-1-2 до и после теста на дроспекаемость

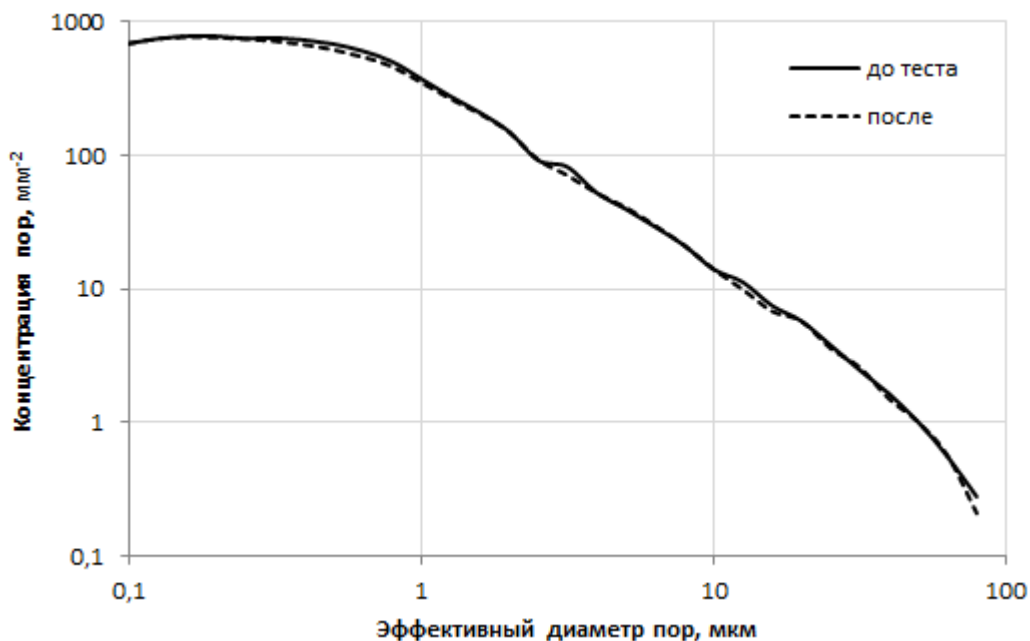


Рисунок 4.4 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> экспериментальной партии № 1-2-1 до и после теста на доспекаемость

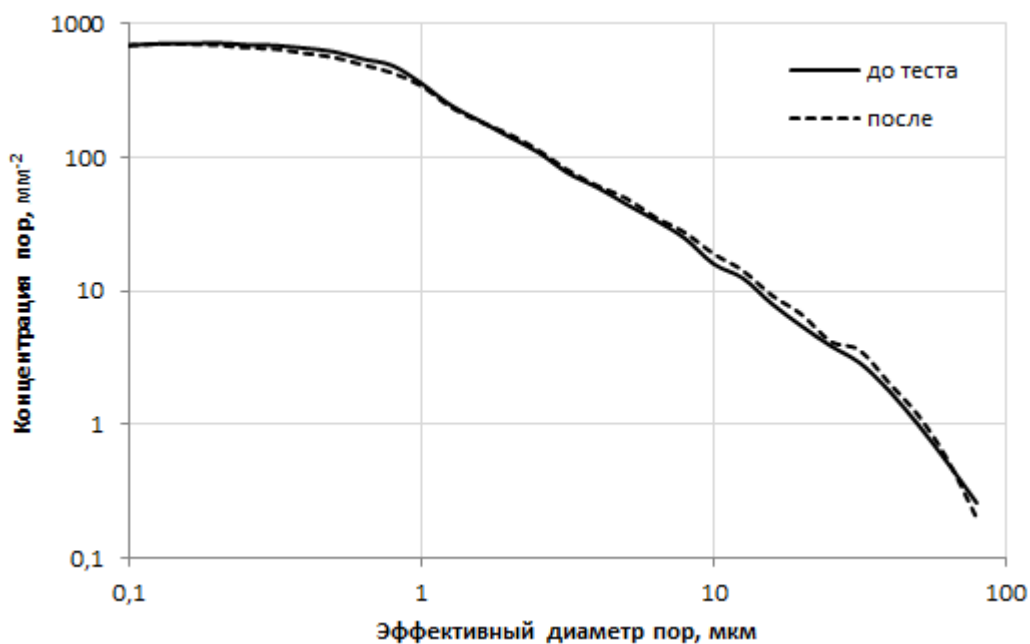


Рисунок 4.5 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> экспериментальной партии № 1-2-2 до и после теста на доспекаемость

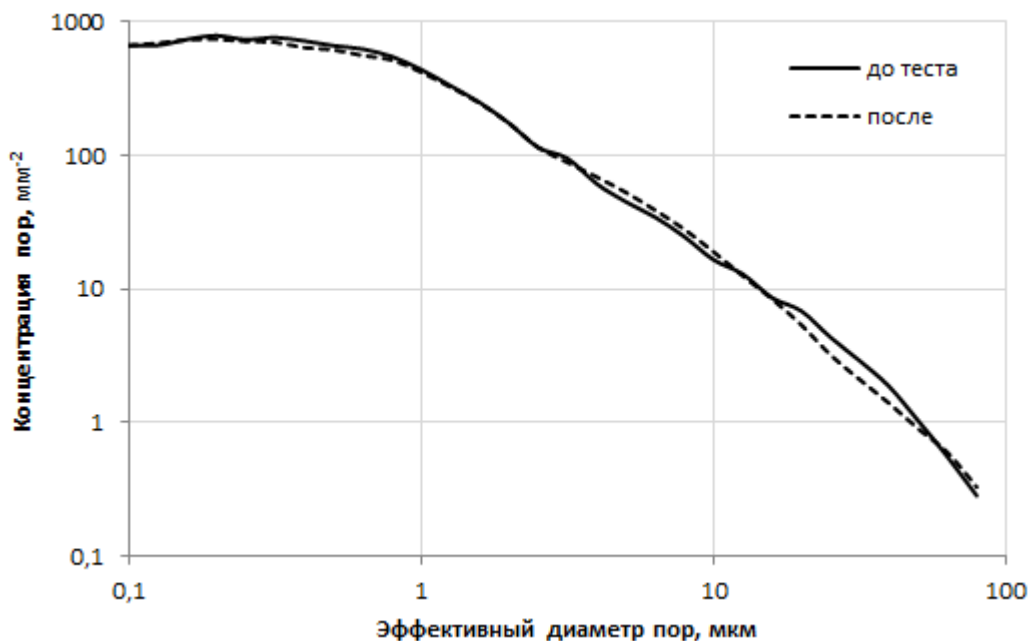


Рисунок 4.6 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  экспериментальной партии № 2-1-1 до и после теста на доспекаемость

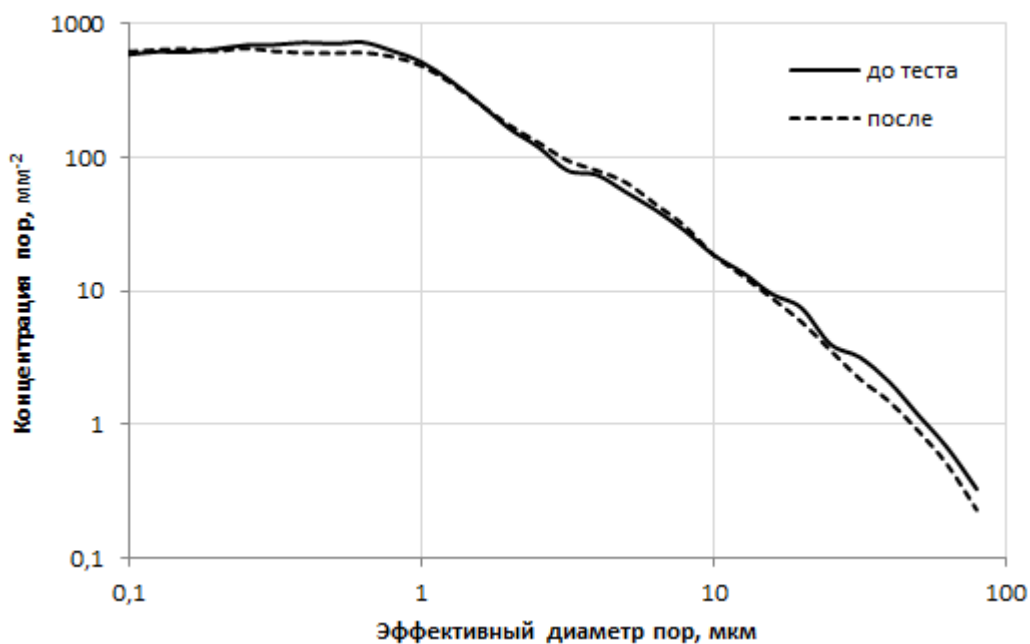


Рисунок 4.7 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  экспериментальной партии № 2-1-2 до и после теста на доспекаемость

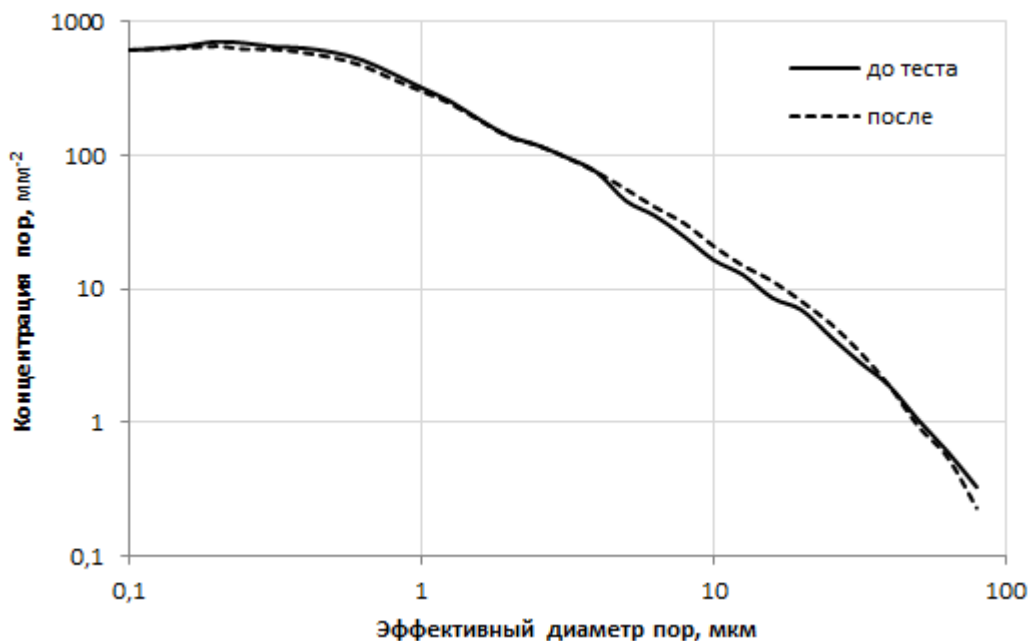


Рисунок 4.8 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  экспериментальной партии № 2-2-1 до и после теста на доспекаемость

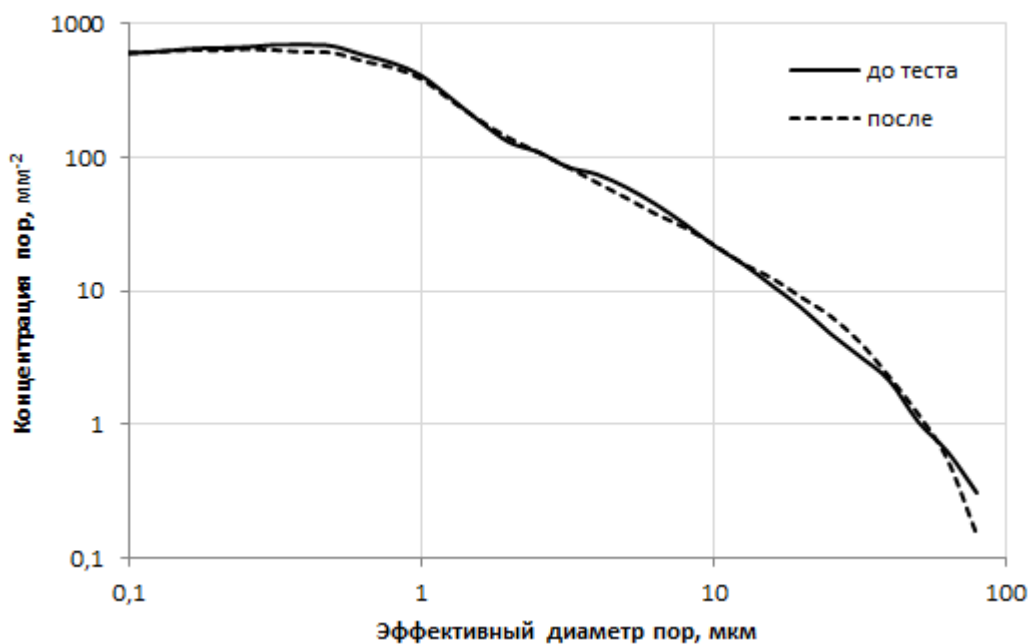
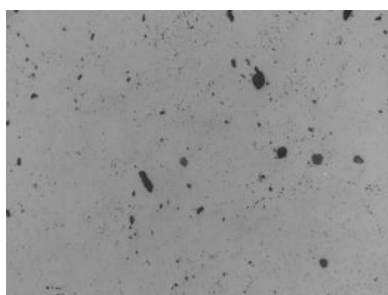
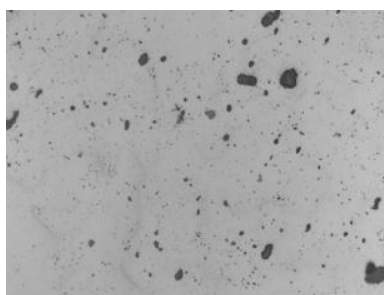


Рисунок 4.9 – Концентрация пор в зависимости от размера пор уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  экспериментальной партии № 2-2-2 до и после теста на доспекаемость

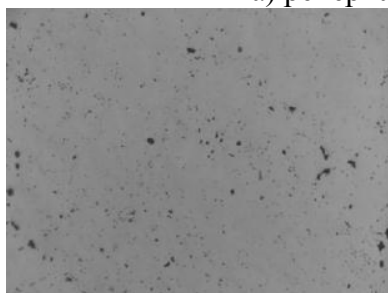


до теста на доспекаемость

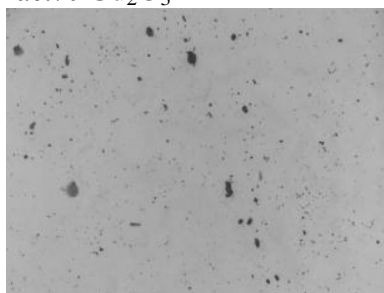


после теста на доспекаемость

а) реперная партия, 5,00 мас.%  $Gd_2O_3$

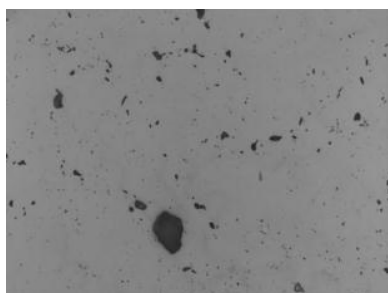


до теста на доспекаемость

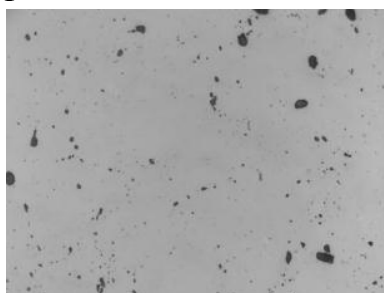


после теста на доспекаемость

б) партия 1-1-1

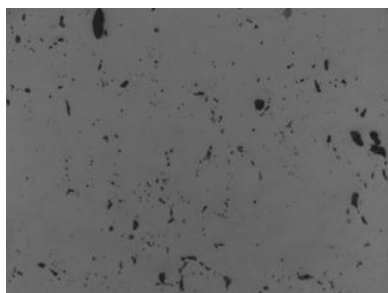


до теста на доспекаемость

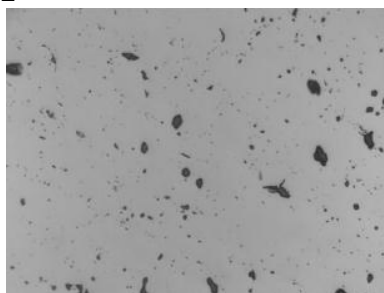


после теста на доспекаемость

в) партия 1-1-2

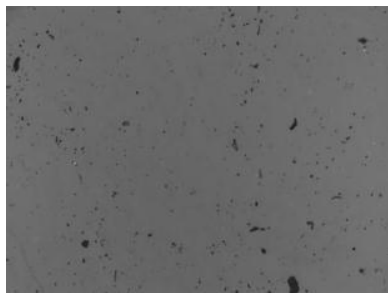


до теста на доспекаемость

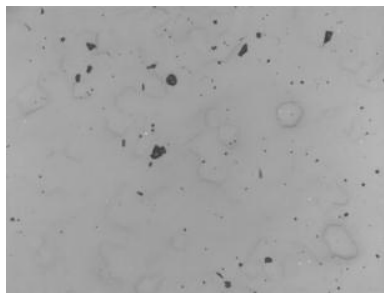


после теста на доспекаемость

г) партия 1-2-1



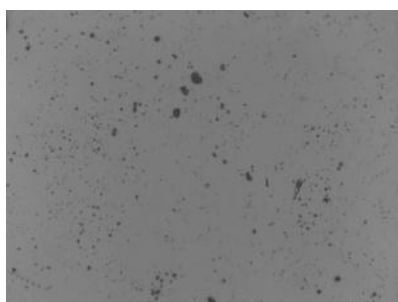
до теста на доспекаемость



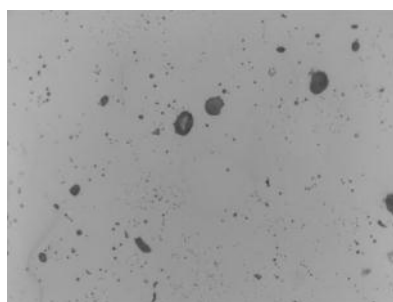
после теста на доспекаемость

д) партия 1-2-2

Рисунок 4.10 – Характерные изображения партий таблеток при увеличении x200 (Leica DMI5000M)

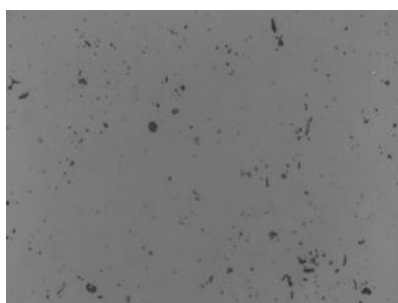


до теста на деспекаемость

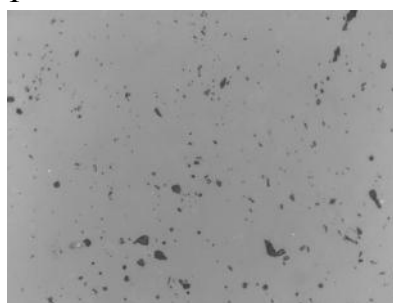


после теста на деспекаемость

е) партия 2-1-1

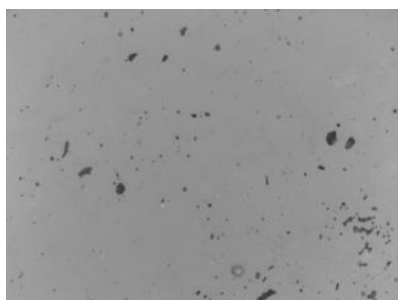


до теста на деспекаемость

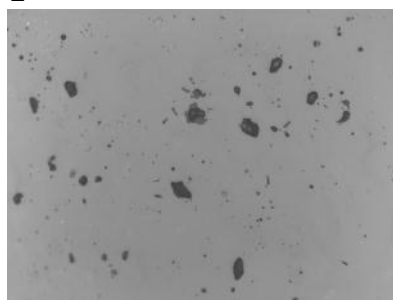


после теста на деспекаемость

ж) партия 2-1-2

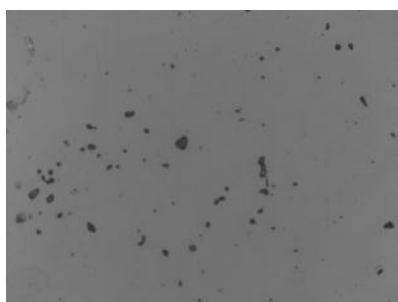


до теста на деспекаемость

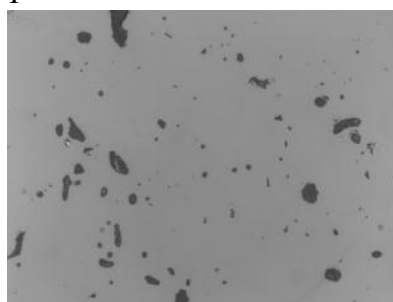


после теста на деспекаемость

з) партия 2-2-1



до теста на деспекаемость

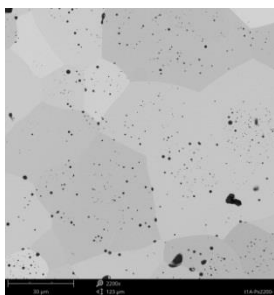


после теста на деспекаемость

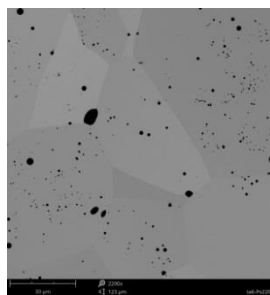
и) партия 2-2-2

Рисунок 4.10 – Характерные изображения партий таблеток при увеличении x200 (Leica DMI5000M) (окончание)



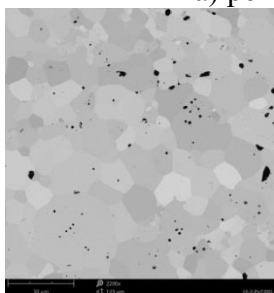


до теста на доспекаемость

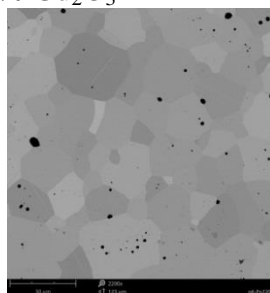


после теста на доспекаемость

а) реперная партия, 5,00 мас.%  $Gd_2O_3$

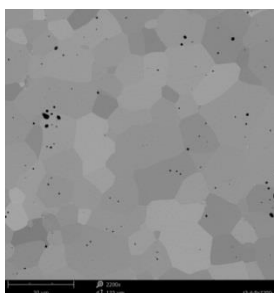


до теста на доспекаемость

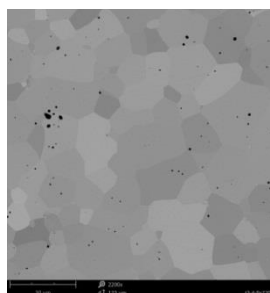


после теста на доспекаемость

б) партия 1-1-1

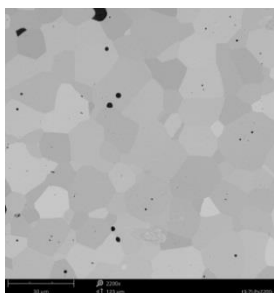


до теста на доспекаемость

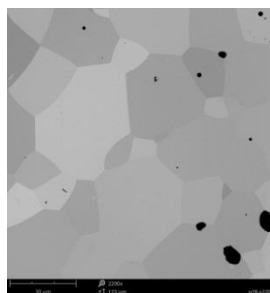


после теста на доспекаемость

в) партия 1-1-2

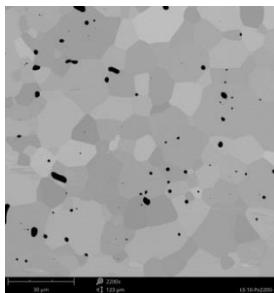


до теста на доспекаемость

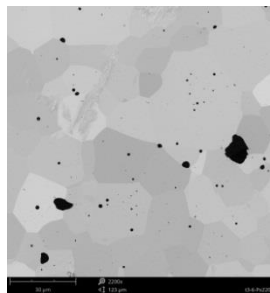


после теста на доспекаемость

г) партия 1-2-1



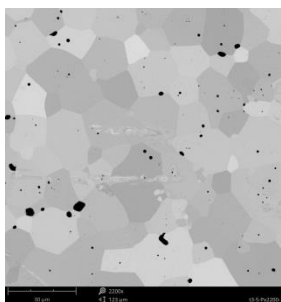
до теста на доспекаемость



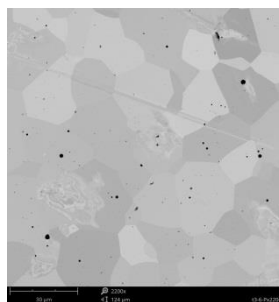
после теста на доспекаемость

д) партия 1-2-2

Рисунок 4.11 – Характерные изображения партий таблеток при увеличении x2200 (Phenom G2 Pure)

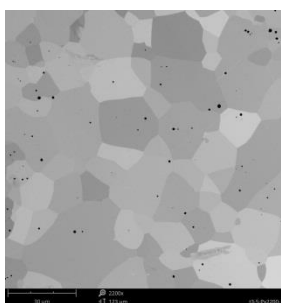


до теста на доспекаемость

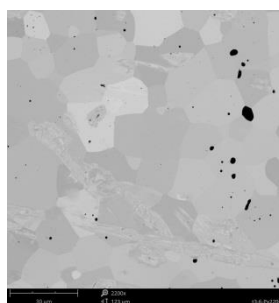


после теста на доспекаемость

е) партия 2-1-1

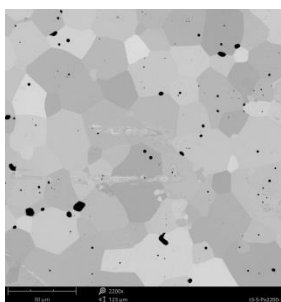


до теста на доспекаемость

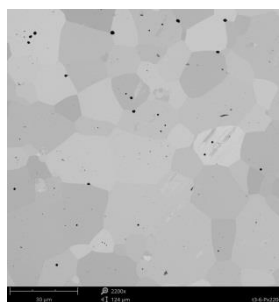


после теста на доспекаемость

ж) партия 2-1-2

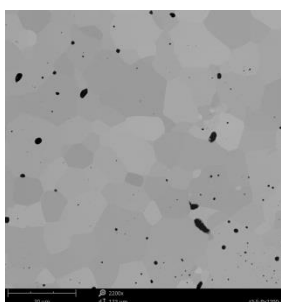


до теста на доспекаемость

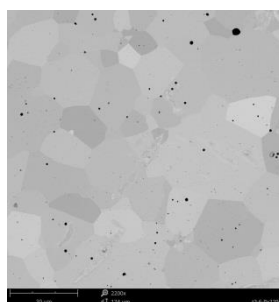


после теста на доспекаемость

з) партия 2-2-1



до теста на доспекаемость



после теста на доспекаемость

и) партия 2-2-2

Рисунок 4.11 – Характерные изображения партий таблеток при увеличении x2200 (Phenom G2 Pure) (окончание)

Таблица 4.2 – Плотность, дроспекаемость и концентрация пор уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий в сравнении с таблетками из диоксида урана и штатной партии с 5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№ партии	UO <sub>2</sub>	(U,Gd)O <sub>2</sub>	2-1-2	2-2-2	1-1-2	1-2-2	1-1-1	1-2-1	2-1-1	2-2-1
Плотность, г/см <sup>3</sup>	10,59	10,51	10,43	10,44	10,46	10,47	10,48	10,49	10,46	10,47
Дроспекаемость по диаметру, %	0,2	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01
Концентрация пор, мм <sup>-2</sup>										
- общая	70459	7890	8432	7868	8314	7876	8604	8418	8560	7478
- в диапазоне 0,1-1,0 мкм	67340	6151	6659	6386	6763	6535	7172	7040	6931	6123
- в диапазоне 1,0-10,0 мкм	3046	1679	1712	1412	1493	1288	1383	1330	1573	1299
- в диапазоне 10-100 мкм	73	60	61	69	58	52	49	48	56	56

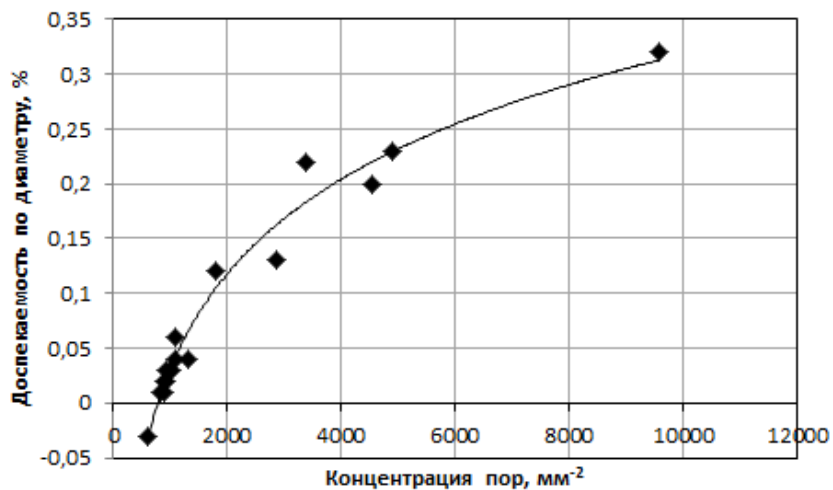


Рисунок 4.12 – Доспекаемость топливных таблеток в зависимости от концентрации пор

На рисунках 4.13-4.21 представлено изменение размеров пор после проведения теста на доспекаемость.

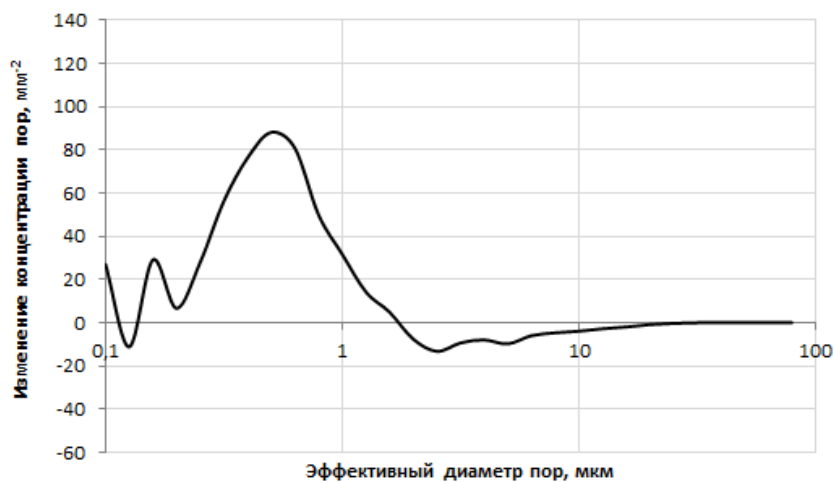


Рисунок 4.13 – Изменение концентрации пор после теста на доспекаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> штатной партии

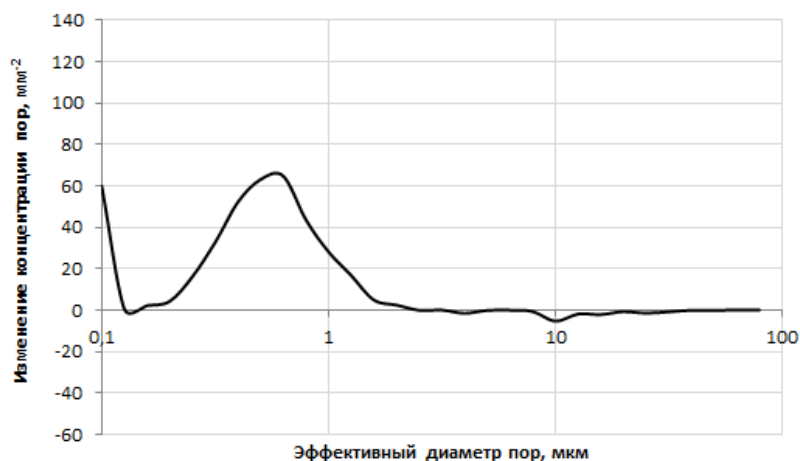


Рисунок 4.14 – Изменение концентрации пор после теста на дроспаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  экспериментальной партии №1-1-1



Рисунок 4.15 – Изменение концентрации пор после теста на дроспаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  экспериментальной партии №1-1-2

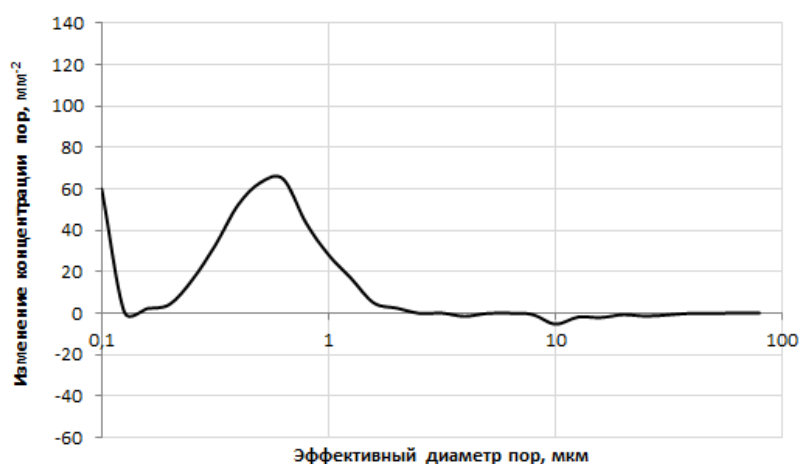


Рисунок 4.16 – Изменение концентрации пор после теста на дроспаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  экспериментальной партии №1-2-1

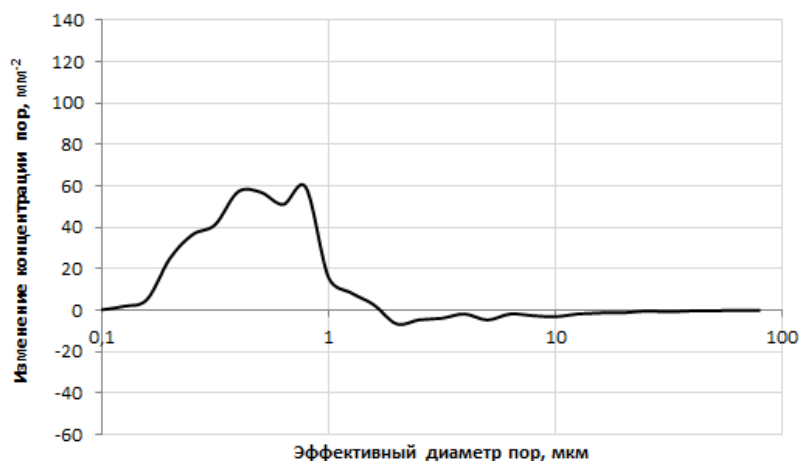


Рисунок 4.17 – Изменение концентрации пор после теста на дроспаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  экспериментальной партии №1-2-2



Рисунок 4.18 – Изменение концентрации пор после теста на дроспаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  экспериментальной партии №2-1-1

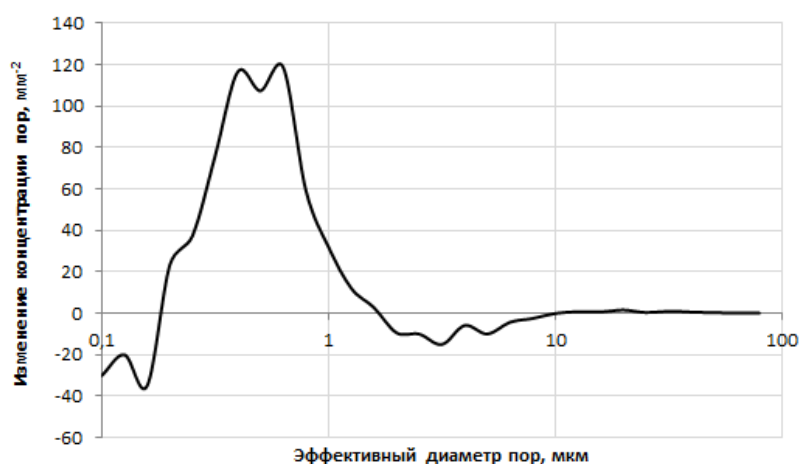


Рисунок 4.19 – Изменение концентрации пор после теста на дроспаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  экспериментальной партии №2-1-2

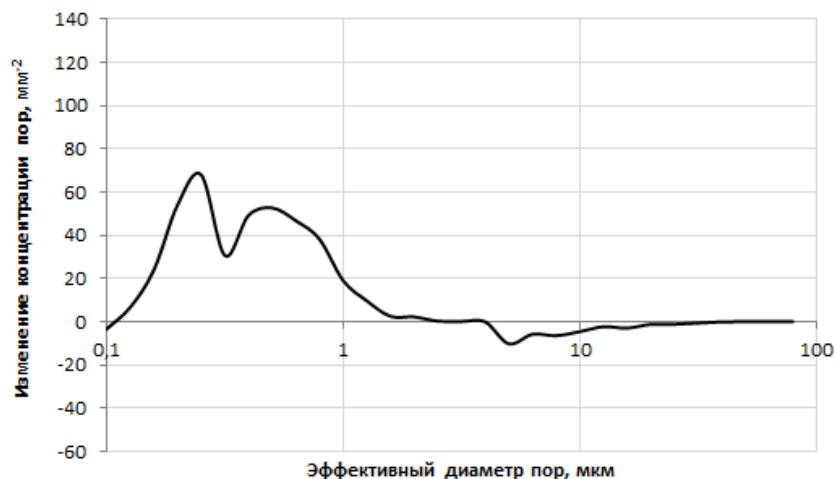


Рисунок 4.20 – Изменение концентрации пор после теста на дроспаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  экспериментальной партии №2-2-1

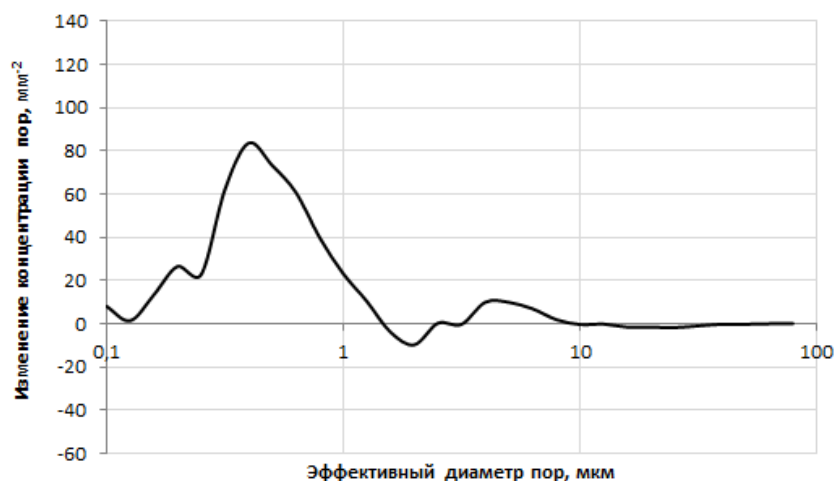


Рисунок 4.21 – Изменение концентрации пор после теста на дроспаемость, уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  экспериментальной партии №2-2-2

Для определения зависимости дроспаемости по диаметру, определенной по методике [128], используемой при штатном контроле на производстве, исследованных топливных таблеток от поверхностной концентрации пор был проведен корреляционный анализ для различных вариантов взвешенной концентрации пор и различных аппроксимирующих функций. Взвешенная концентрация определялась суммой произведений концентрации пор для каждой категории размеров на весовой коэффициент. Весовые коэффициенты устанавливались, как значения функции нормального распределения с

заданными средним и дисперсией, умноженными на квадрат диаметра пор в данной категории.

$$N^* = \sum N_i \cdot \omega_i, \quad (4.1)$$

$$\omega_i = C \cdot D_i^2 \cdot e^{-\frac{(D_i - \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4.2)$$

где:  $N^*$  – взвешенная концентрация пор;

$N_i$  – концентрация пор в  $i$ -категории;

$\omega_i$  – весовой коэффициент для  $i$ -категории;

$D_i$  – эффективный диаметр пор в  $i$ -категории;

$\mu$  – математическое ожидание нормального распределения;

$\sigma^2$  – дисперсия нормального распределения;

$C$  – нормирующий коэффициент.

Таким образом, зависимость доспекаемости от концентрации пор, приведенная на рисунке 4.12, можно описать аппроксимирующей функцией вида

$$\frac{\Delta D}{D} = 0,124 \ln N^* - 0,824, \quad (4.3)$$

где  $\Delta D/D$  – доспекаемость по диаметру, %;

$N^*$  – взвешенная концентрация пор по (4.1),  $\text{мм}^{-2}$ .

Проведенные исследования пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий, таблица 4.2, подтвердили выводы, сделанные в разделе 4.1. Наилучшей – стабильной положительной доспекаемостью характеризуются партии уран-гадолиниевых таблеток (№№ 2-1-2, 2-2-2), изготовленные по модернизированным режимам введения порообразователя (половина порообразователя (0,4 мас.%) вводится на первом этапе приготовления пресспорошка в вибротельницу с остальными компонентами шихты, другая половина порообразователя вводится на заключительном этапе – в смеситель при введении пластификатора) и спекания



(уменьшения температуры спекания до 1700-1730 °С). В этих случаях плотность уран-гадолиниевых таблеток находится в пределах 10,43-10,45 г/см<sup>3</sup>, а максимальное количество пор приходится на диапазоны от 0,1 до 1,0 мкм и от 1,0 до 10,0 мкм. Использование приема – снижения температуры спекания незначительно увеличивает доспекаемость (партия № 1-1-2), но при этом возможна отрицательная доспекаемость у отдельных таблеток в выборке для теста на доспекаемость. Из таблицы 4.2. видно, что из-за образования твердого раствора замещения диоксид урана – оксид гадолиния при спекании уран-гадолиниевых таблеток происходит заметное снижение количества пор в диапазоне от 0,1 до 1,0 мкм (в 8-9 раз меньше у уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по сравнению с таблетками из UO<sub>2</sub>). Таким образом, следует, что, добавляя порообразователь дополнительно на первом этапе приготовления пресспорошка, обеспечиваются требования новых проектов таблеток для ВВЭР по плотности и массе столба таблеток с сохранением стабильной положительной доспекаемости [15,129].

Из рисунков 4.15-4.23 следует, что при проведении теста на доспекаемость по методике [128], соответствующей требованиям зарубежных партнеров [33], основное изменение количества пор приходится на диапазон от 0,1 до 1,0 мкм, что подтверждает выводы более ранних исследователей [29-33] по связи количества пор субмикронного уровня с доспекаемостью.

Полученная эмпирическая зависимость (4.3) доспекаемости от концентрации пор может быть использована для прогнозирования доспекаемости путем контроля только параметров пористости при изменении параметров технологических операций изготовления уран-гадолиниевых таблеток.

### **4.3 Рекомендации в технологический процесс изготовления уран-гадолиниевых таблеток**

В соответствии с анализом полученных результатов автором работы предложены рекомендации по изменению технологического процесса изготовления уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% оксида гадолиния. Предлагается увеличить количество вводимого порообразователя с 0,4 % до 1,0 % от массы смеси порошков. Кроме этого, порообразователь предлагается вводить в две стадии: в количестве до 0,5 % от массы смеси порошков перед компактированием порошков в вибрационной мельнице и вводить до 0,5 % от массы смеси порошков совместно с пластификатором перед смешиванием в биконическом смесителе. Учитывая, что для уран-гадолиниевых таблеток новых проектов ВВЭР диапазоны плотности изменены в сторону уменьшения, предлагается снизить верхнее значение плотности «сырых» таблеток с 6,8 г/см<sup>3</sup> до 6,2-6,4 г/см<sup>3</sup>. Также по результатам исследований партий экспериментальных таблеток предлагается ограничить температуру высокотемпературных зон печи до 1710-1730 °С при изготовлении уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% оксида гадолиния.

Данные рекомендации введены в технические процессы изготовления уран-гадолиниевых топливных таблеток для проектов АЭС «Темелин» mod.2 и ТВС-КВАДРАТ.

### **4.4 Апробация сделанных рекомендаций**

Предложенные рекомендации апробировали при выпуске опытно-промышленных партий уран-гадолиниевых таблеток для нового проекта топлива ВВЭР для АЭС «Темелин» mod.2. В декабре 2017 г. по утвержденной документации выпущена партия уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для ТВСА-Т mod.2. Партия изготовлена с использованием сделанных рекомендаций. Опытно-промышленная партия была предъявлена на предварительные и приемочные испытания, которые с успехом прошла.

Все характеристики уран-гадолиниевых таблеток выпущенной партии полностью соответствовали требованиям технического проекта и нормативно-технической документации. В соответствии с данными приемочных испытаний партии таблеток; средняя по партии плотность таблеток составила  $10,45 \text{ г/см}^3$ , обеспечена стабильная положительная доспекаемость в диапазоне от 0,03 % до 0,09 % со средним значением 0,06 %.

Уран-гадолиниевые таблетки данной партии были снаряжены в твэги и вошли в состав ТВСА-Т mod.2, загруженные в 2018 г. на 2 блок АЭС «Темелин». При проведении планово-предупредительных работ в 2019 г. были осмотрены герметичные кассеты ТВСА-Т mod.2. Отмечено, что искривление твэгов отсутствует, а также отсутствует разновысотность твэлов и твэгов после одного года эксплуатации (Памятная записка TRM\_2019.07.01-07\_CEZ\_ТЕМ от 08.07.2019 г.).

Успешная эксплуатация твэгов в составе ТВСА-Т mod.2 и отсутствие разновысотности твэлов и твэгов, по сравнению с [3], показала правильность выбора уменьшения плотности и дефектности уран-гадолиниевых таблеток, а также правильность подхода по изменению пористой структуры топливных таблеток за счет увеличения количества пор в диапазоне от 0,1 до 1,0 мкм путем модернизации способа введения порообразователя и уменьшения температуры спекания.

Результаты работы доложены на международном семинаре [133].

#### **4.5 Выводы по главе**

В данной главе проанализированы полученные в предыдущей главе результаты исследований по изменению структуры уран-гадолиниевых таблеток и влиянию этих изменений на свойства уран-гадолиниевых таблеток. Для проведения исследований было изготовлено 8 экспериментальных партий уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% оксида гадолиния. Партии отличались друг от друга по способу изготовления.

Из полученных результатов следует:

Все показатели уран-гадолиниевых таблеток, соответствуют требованиям конструкторской и технологической документации новых проектов ВВЭР.

Плотность уран-гадолиниевых таблеток снижается с изменением способа введения порообразователя и увеличением его количества до 0,8 мас.%, а также при снижении температуры спекания с 1750-1765 °С до 1700-1730 °С.

Одновременное использование этих двух подходов обеспечивает для уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  значение плотности, близкое к номинальному значению 10,45 г/см<sup>3</sup>, установленному в конструкторской документации для новых проектов ВВЭР.

Масса столба таблеток длиной 1000 мм напрямую определяется величиной плотности уран-гадолиниевых таблеток. Таким образом, влияние изменения способа введения порообразователя и изменения температуры спекания на данный параметр такое же, как и для плотности: снижается с увеличением количества вводимого порообразователя и при снижении температуры спекания;

При уменьшении температуры спекания с 1750-1765 °С до 1700-1730 °С средняя по партии доспекаемость уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.%  $Gd_2O_3$  положительная на уровне 0,02-0,03 %. Отдельные отрицательные значения доспекаемости обнаружены на партиях таблеток с температурой спекания 1730 °С при увеличении давления прессования до 1,7 тс/см<sup>2</sup> и в случаях добавления порообразователя только на заключительном этапе приготовления пресспорошка.

При использовании режимов спекания при температуре 1700 °С, когда в пресспорошок порообразователь добавляли на первом этапе при приготовлении гранулята, а затем прессовали таблетки при давлении 1,5 тс/см<sup>2</sup>, уран-гадолиниевые таблетки имели стабильную положительную доспекаемость на уровне 0,02-0,05 %.

Увеличение давления прессования с  $1,5 \text{ тс/см}^2$  до  $1,7 \text{ тс/см}^2$  приводит к увеличению средней плотности для всех экспериментальных партий уран-гадолиниевых таблеток, и к снижению доспекаемости на  $0,01-0,02 \%$ .

Полученные данные по параметрам микроструктуры и фазового состава характерны для уран-гадолиниевых таблеток массового производства с соответствующим номинальным содержанием оксида гадолия  $5 \text{ мас.}\%$  и соответствуют требованиям конструкторской документации.

Из данных, приведенных в таблицах 3.8-3.9 и 4.1, следует, что уран-гадолиниевые таблетки экспериментальных партий по массовому содержанию водорода и кислородному коэффициенту соответствуют требованиям действующих технических условий на уран-гадолиниевые таблетки.

Проведенные исследования пористой структуры уран-гадолиниевых таблеток экспериментальных партий показали, что стабильная положительная доспекаемость обеспечивается при использовании модернизированных режимов введения порообразователя (половина порообразователя ( $0,4 \text{ мас.}\%$ ) вводится на первом этапе приготовления пресспорошка в вибрмельницу с остальными компонентами шихты, другая половина порообразователя вводится на заключительном этапе – в смеситель при введении пластификатора) и спекания (уменьшения температуры спекания до  $1700-1730 \text{ }^\circ\text{C}$ ). В этих случаях плотность уран-гадолиниевых таблеток находится в пределах  $10,43-10,45 \text{ г/см}^3$ , а максимальное количество пор приходится на диапазоны от  $0,1$  до  $1,0 \text{ мкм}$  и от  $1,0$  до  $10,0 \text{ мкм}$ .

Показано, что из-за образования твердого раствора замещения диоксид урана – оксид гадолия при спекании уран-гадолиниевых таблеток происходит заметное снижение количества пор в диапазоне от  $0,1$  до  $1,0 \text{ мкм}$  (в  $8-9$  раз меньше у уран-гадолиниевых таблеток с  $5 \text{ мас.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3$ , по сравнению с таблетками из  $\text{UO}_2$ ). Таким образом, следует, что, добавляя порообразователь дополнительно на первом этапе приготовления пресспорошка, обеспечиваются

требования новых проектов таблеток для ВВЭР по плотности и массе столба таблеток с сохранением стабильной положительной доспекаемости.

Полученная эмпирическая зависимость доспекаемости от концентрации пор может быть использована для прогнозирования доспекаемости путем контроля только параметров пористости при изменении параметров технологических операций изготовления уран-гадолиниевых таблеток.

Сделаны и апробированы рекомендации по изменению технологического процесса изготовления уран-гадолиниевых таблеток с 5 мас.% оксида гадолиния. Показано, что при эксплуатации в течение одного года отсутствует искривление твэгов, а также отсутствует разновысотность твэлов и твэгов. Таким образом, подтверждена правильность выбора уменьшения плотности и дефектности уран-гадолиниевых таблеток, а также правильность подхода по изменению пористой структуры топливных таблеток за счет увеличения количества пор в диапазоне от 0,1 до 1,0 мкм путем модернизации способа введения порообразователя.

## Общие выводы

1. Сохранение качества производимых уран-гадолиниевых таблеток в условиях увеличения объёмов производства и обеспечения полного выполнения требований технических проектов решается путем регулирования микроструктуры топливных таблеток, определяющей плотность, термическую стабильность геометрических размеров и прочность таблеток, а также выход газообразных продуктов деления.

2. Впервые разработана эмпирическая зависимость доспекаемости от концентрации пор уран-гадолиниевых таблеток. Полученную зависимость рекомендовано использовать для прогнозирования величины доспекаемости путем контроля параметров пористости, включая субмикронную пористость, в процессе изготовления уран-гадолиниевых таблеток.

3. Разработан способ регулирования субмикронной пористости уран-гадолиниевых таблеток для обеспечения стабильной положительной доспекаемости:

- изменение последовательности операций введения порообразователя: добавление порообразователя в шаровую мельницу на первом этапе и добавление на последнем этапе при смешивании с пластификатором (ранее порообразователь вводился на последнем этапе);

- увеличение количества вводимого порообразователя с 0,4 мас.% до 0,8 мас.%;

- уменьшение температуры спекания с 1750-1765 °С до 1700-1730 °С.

4. Проведены исследования основных свойств уран-гадолиниевых таблеток (плотность, доспекаемость, параметры микроструктуры) при изменении технологических режимов их изготовления. Исследования подтвердили правильность предлагаемых изменений операции введения порообразователя при изготовлении уран-гадолиниевых таблеток для управления их пористостью.

5. По измененному технологическому процессу в АО «МСЗ» выпущены уран-гадолиниевые таблетки для твэгов проектов АЭС «Темелин» mod.2 и ТВС-КВАДРАТ.

6. Тепловыделяющие сборки ТВСА-Т mod.2 с уран-гадолиниевыми таблетками, изготовленные по измененному технологическому процессу, успешно эксплуатируются с 2018 года на АЭС «Темелин».

Проведенные на АЭС «Темелин» визуальные инспекции, выполненные персоналом АЭС, подтвердили отсутствие разновысотности твэлов и твэгов. Тем самым, обоснована правильность подхода управления пористостью для обеспечения заложенного в техническом проекте формоизменения уран-гадолиниевых таблеток и твэгов.



**Список использованных источников**

- 1 Горский В.В. Применение гадолиния в легководных реакторах // Атомная техника за рубежом. - 1987, №3. – с.3-11.
- 2 Махова В.А., Семеновская И.В. Использование редкоземельных элементов в качестве выгорающих поглотителей для реакторов PWR во Франции // Атомная техника за рубежом. - 1997, №11. - с.3-7.
- 3 Jongsung Yoo, Jaeik Kim, Youngki Jang, Kyeonglak Jeon Examination of the Irradiation Growth Behavior of  $Gd_2O_3-UO_2$  Fuel Rod in PWR// In Proc.: Top Fuel 2009, France, Paris, 2009, - p.p.144-150.
- 4 Бибилашвили Ю.К., Годин Ю.Г., Кулешов А.В. и др. Исследование теплофизических и механических свойств уран-гадолиниевого топлива. Препринт ИАЭ-6138/11. М. – 1999 – 24 С.
- 5 Amaya M., Hirai M. The effects of oxidation on the thermal conductivity of  $(U,M)O_2$  pellets (M=Gd and/or simulated soluble FPs) // Journal of Nuclear Materials – 1997, v.246, №2,3 – p.p.158-164.
- 6 Novikov V.V., Mikheev E.N., Lysikov A.V. et al. Property investigations of  $(U,Gd)O$  fuel with higher content of gadolinium oxide // In Proc.: 8th International Conference «WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support», Varna, Bulgaria, 2009. - p.p.257-262.
- 7 Fukushima S., Ohmichi T., Maeda A. and Watanabe H. The Effect of Gadolinium Content on the Thermal Conductivity of Near-Stoichiometric  $(U,Gd)O_2$  Solid Solutions. // Journal of Nuclear Materials. -1982, v 105. – p.p.201-210.
- 8 Кузнецов В.И., Крупкин А.В., Новиков В.В, Петров О.М. Влияние технологического дефекта в топливной таблетке на работоспособность твэла реактора / Девятый межотраслевой семинар. Прочность и надежность оборудования. Сборник докладов. М.: АО «НИКИЭТ», 2015, - с.73-80.
- 9 Новиков В.В., Кузнецов В.И., Пудов В.А. и др. Разработка конструкции твэла и твэга нового поколения ТВСА-Т.mod.2 для повышения

эффективности эксплуатации блоков 1,2 АЭС «Темелин» на форсированном уровне мощности // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. - 2018, в.2(93). - с.97-116.

10 ОИ 001.619-2006 Параметры микроструктуры таблеток ядерного топлива. Методика выполнения измерений – М.: ФГУП ВНИИНМ, 2007. – 36 с.

11 Бахтеев О.А., Лысиков А.В., Михеев Е.Н. Вопросы методического исследования субмикронной пористости таблеток // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2013, в. 2 (75). - с.11-18.

12 Бахтеев О.А., Лысиков А.В., Дегтярев Н.А., Михеев Е.Н. Разработка методики измерения распределения пор в объеме топливных таблеток из диоксида урана // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2015, № 2(34). - с. 52-60.

13 323.000.815-2017 МВИ Методика измерения параметров пористости топливных таблеток – Взамен 323.000.815 МВИ. М.: АО «ВНИИНМ», 2017 – 34 с.

14 Свидетельство № 2015618312 о госрегистрации программы для ЭВМ. Система обработки и анализа изображений микроструктуры уранового оксидного топлива IRBIS 2.0 [текст] / Бахтеев О.А., Лысиков А.В., Дегтярев Н.А.; заявитель и патентообладатель АО «ВНИИНМ» 05.08.2015 г.

15 Бахтеев О.А., Лысиков А.В., Угрюмов А.В. и др. Влияние параметров пористости топливных таблеток на их доспекаемость // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. - 2018, № 4(95). - с. 109-115.

16 Лысиков А.В., Бахтеев О.А., Угрюмов А.В. и др. Исследование микроструктуры уран-молибденового топлива, полученного методами порошковой металлургии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. - 2020, № 3(104). - с.79-83.

- 17 Лысиков А.В., Угрюмов А.В. Изготовление ядерного топлива на основе диоксида урана: учебное пособие [текст] / – М.: АО «ВНИИНМ», 2019. – 36 с.
- 18 Разработка, производство и эксплуатация твэлов энергетических реакторов. В 2 кн. Кн.1. Под ред. Ф.Г. Решетникова. - М.: Энергоатомиздат, 1995. – 320 с.
- 19 Самойлов А.Г., Волков В.С., Солонин М.И. Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов. – М.: Энергоатомиздат, 1996. – 400 с.
- 20 Паттон Ф.С. Ядерное горючее на основе обогащенного урана: пер. с англ. / Ф. С. Паттон, Д. М. Гуджин, В. Л. Гриффитс; пер. А. Д. Власова, Д. Косынкина, В. И. Щербакова; под ред. Н. П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1966. – 290 с.
- 21 Жиганов А.Н, Гузеев В.В., Андреев Г.Г. Технология диоксида урана, как керамического ядерного топлива. – Томск: STT, 2003. – 328 с.
- 22 Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. Расп. Правительства РФ от 13 ноября 2009 г. № 1715-р.
- 23 Алексеев П.Н., Асмолов В.Г., Гагаринский А.Ю. и др. О стратегии ядерной энергетики России до 2050 года / МНТК-2012 Восьмая международная научно-техническая конференция «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики». Сборник трудов. М.:Концерн Росэнергоатом, 2012. – с.29-34.
- 24 Молчанов В.Л. Ядерное топливо для АЭС: современное состояние и перспективы МНТК-2012 / Восьмая международная научно-техническая конференция «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики». Сборник трудов. М.:Концерн Росэнергоатом, 2012. – с.35-40.
- 25 Krupkin A., Kuznetsov V., Nesterov B, Novikov V. Simulation of ramp tests on WWER–1000 fuel rod without a central hole in ANSYS software // In Proc.: 11 th International Conference on WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support. Varna, Bulgaria, 2015. – p.p.416-421.

26 Nogita K., Une K. Effect of grain size on microstructural change and damage recovery in  $\text{UO}_2$  fuels irradiated to 23 GWd/t // Journal of Nuclear Science and Technology – 1994, v.31, №9 – p.p.929-936.

27 Suzuki S., Takahashi T., Doi S. et al. Burnup extension and improved reliability // In Proc.: International Topical Meeting on LWR Fuel Perform – West Palm Beach, USA, 1994 – p.p.252-259.

28 Khovstov G, Novikov V, Medvedev A, Bogatyr S. Approaches to Modeling of High Burn-up Structure and Analysis of its Effects on the Behaviour of Light Water Reactor Fuels in the START-3 Fuel Performance Code // In Proc.: 2005 Water Reactor Fuel Performance Meeting – October 2-6, 2005, Kyoto, Japan – p.p. 992-1009.

29 Freshley M.D., Brite D.W., Daniel J.L. Irradiation-induced densification of  $\text{UO}_2$  pellet fuel // Journal of Nuclear Materials. - 1976. v. 62, № 2-3. - p.p. 138-166.

30 Assmann H., Stehle H. Thermal and in-reactor densification of  $\text{UO}_2$ : Mechanisms and experimental results // Nuclear Engineering and Design. - 1978. v. 48, № 1. - p.p. 49-67.

31 Stehle H., Assmann H. The dependence of in-reactor  $\text{UO}_2$  densification on temperature and microstructure // Journal of Nuclear Materials. - 1974. v 52, № 2. - p.p. 303-308.

32 Stehle H., Assmann H. In-reactor  $\text{UO}_2$  densification // Journal of Nuclear Materials. - 1976. v. 61, № 3. - p.p. 326-329.

33 Regulatory Guide 1.126 An acceptable model and related statistical methods for the analysis of fuel densification. Rev. 2 / U.S. Nuclear Regulatory Commission, 2010. – 10 p.

34 Fedotov P.V., Kuznetsov V.I., Nechaeva O.A. et al. Influence of pre-hydriding on embrittlement of E110 alloy under LOCA conditions // In Proc.: 11th International Conference «WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support», Varna, Bulgaria, 2015. - p.p.409-415.

35 Novikov V.V., Kuznetsov V.I., Fedotov P.V. et al. Influence of pre-hydriding and quench on embrittlement of E110 alloy under LOCA conditions // In Proc.: Top Fuel 2016, USA, Boise, ID, 2016, - p.p.499-504.

36 Bleiberg M.L., Berman R.M., Lustman B. Effect on high burnup on oxide ceramic fuels // In proc.: Symposium on Radiation Damage in Solids and Reactor Materials – IAEA, Venice, 1962 – p.p.319-428.

37 Une K., Hirai M., Nogita K. et al. Rim structure formation and high burnup fuel behavior of large-grained  $\text{UO}_2$  fuels // Journal of Nuclear Materials. – 2000, v.278 – p.p.54-63.

38 Yuda R., Harada H., Hirai M. et al. Effect of pellet microstructure on irradiation behavior of  $\text{UO}_2$  fuel // Journal of Nuclear Materials. – 1997, v.248 – p.p.262-267.

39 Shirai Y., Ogata K. Material development for high burnup BWR fuel // Technical Committee Meeting on Advanced in Pellet Technology for Improved Performance at High Burnup – Tokio, Japan, 1996 – Paper 8, p.p. 1-31.

40 Kinoshita M., Koldstad E., Matzke H. et al. High burnup RIM project (II). Irradiation examination to investigate RIM-structure fuel // In Proc.: 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance – Park City, USA, 2000.

41 Manzel R., Walker C.T. High burnup fuel microstructure and its effect on fuel rod performance // In Proc.: 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance – Park City, USA, 2000.

42 Hirai M., Hosokawa T., Yuda R. et al. Performance of improved  $\text{UO}_2$  pellets at high burnup // In Proc.: International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, USA, 1997 – p.p.490-498.

43 Itagaki N., Ohira K., Tsuda K. et al. Fission gas release and pellet microstructure change of high burnup BWR fuel – IAEA-Tecdoc-1036. IAEA, Vienna, 1998. - p.p. 297-310.

44 Manzel R., Coquerelle M.. The role of the pellet rim on fission gas release at extended burnup. – IAEA-Tecdoc-1036. IAEA, Vienna, 1998. - p.p. 267-276.

45 Itagaki N., Tsuda K., Azumo T. et al. Experience and development of BWR fuel supplied by NFI // In Proc.: 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance – Park City, USA, 2000.

46 Brohan P. Grain boundary swelling and gas release in UO<sub>2</sub>// In Proc.: 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance – Park City, USA, 2000.

47 Une K., Kashibe S. and Akira Takagi A. Fission Gas Release Behavior from High Burnup UO<sub>2</sub> Fuels at Rapid Heating Conditions // In Proc.: 2005 Water Reactor Fuel Performance Meeting – October 2-6, 2005, Kyoto, Japan – p.p. 978-991.

48 Likhanskii V.V., Zborovskii V.G. Modeling of Threshold Conditions for Beginning of Rim Formation in High Burnup UO<sub>2</sub> Fuel // In Proc.: 2005 Water Reactor Fuel Performance Meeting – October 2-6, 2005, Kyoto, Japan – p.p. 1149-1160.

49 Une K., Nogita K., Suzawa Y. et al. Effect on grain size and PCI restraint on the RIM structure formation of UO<sub>2</sub> fuel // In Proc.: 2000 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance – Park City, USA, 2000.

50 Ishijima K. Experimental study on the behavior of high burnup LWR fuels under RIA conditions // Technical Committee Meeting on Advanced in Pellet Technology for Improved Performance at High Burnup – Tokio, Japan, 1996 – Paper 9, p.p.1-44.

51 Dehaut P., Caillot L., Delette G. et al. Irradiation of UO<sub>2+x</sub> fuels on the TANOX device – IAEA-Tecdoc-1036. IAEA, Vienna, 1998. - p.p. 277-288.

52 Pontillon Y., Bonnin J., Cornu B. et al. Fuel Performance under different PWR conditions: An Overview of the Annealing Test Facilities at the CEA

Cadarache // In Proc.: 2005 Water Reactor Fuel Performance Meeting – October 2-6, 2005, Kyoto, Japan – p.p. 848-857.

53 Baranov V., Ivanov A., Kondratjuk Y. et al. Improvement of technological aspects for fabrication of ceramic nuclear fuel with adjustable microstructure // In Proc.: 10th International Conference «WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support», Varna, Bulgaria, 2013. - p.p.204-209.

54 Nishida R., Yuda R. Effect of particle size and oxygen potential on  $UO_2/Gd_2O_3$  pellet sintering. – IAEA-Tecdoc-1036. IAEA, Vienna, 1998. - p.p. 73-84.

55 Popov S.G., Proselkov V.N., Lysenko V.A. Thermodynamic analysis of uranium-gadolinium fuel stability // Atomic Energy. – 2011. Vol. 110, No. 4. – p.p.221-229.

56 Peehs M., Dorr W., Gradel G., Maier G. Zur Wärmleitfähigkeit und Plastizität von  $UO_2$  mit Gd-Zusätzen // Journal of Nuclear Materials, 1982. - v. 106, № 1-3. – p.p.221-230.

57 Hålldahl L., Friksson S. Characterization of homogeneity in  $(U,Gd)O_2$  pellets. - Journal Nuclear Materials, - 1988, v.153. - p.66-70.

58 Федотов А.В., Михеев Е.Н., Лысиков А.В. и др. Теоретическая и экспериментальная плотность соединений  $(U,Gd)O_2$  и  $(U,Er)O_2$ . // Атомная энергия, - 2012, т.113, в.6. - с.344-347.

59 Balakrishna P., Singh A., Gupta U.C., Sinha K.K. Agglomerate – free fine powders// In Proc.: International Topical Meeting TopFuel 1997 – p.p.5.284-5.291.

60 Singh R.N. Isothermal grain-growth kinetics in sintered  $UO_2$  pellets// Journal of Nuclear Materials. – 1977, v.64, № 1-2 – p.p.174-178.

61 Патент № 2353988 Российская Федерация, МПК8 G21 C3/62. Способ изготовления таблеток ядерного топлива с выгорающим поглотителем [текст] / Иванов А.В., Лупанин А.С., Басов В.В. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «МСЗ» - № 2007135532/06; заявл. 26.09.2007; опубл. 27.04.2009. – 7 с. : ил.

62 Wood G.A., Perkins C.P. Grain size distribution in seeded large grain size  $UO_2$ . – IAEA-Tecdoc-1036. IAEA, Vienna, 1998. - p.p. 49-59.

63 Локтев И.И. Моделирование технологического процесса промышленного изготовления ядерного топлива как детерминированной системы физических процессов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики, ОАО «НЗХК», г.Новосибирск, 2007.

64 Локтев И.И., Александров А.Б., Вергазов К.Ю., Гузеев В.В. Подготовка порошков диоксида урана к сухому прессованию топливных таблеток. Часть 1. / Известия Томского политехнического университета. Т. 307. № 6, 2004. – с.84-89.

65 Локтев И.И., Александров А.Б., Вергазов К.Ю., Гузеев В.В. Подготовка порошков диоксида урана к сухому прессованию топливных таблеток. Часть 2. / Известия Томского политехнического университета. т. 307. № 7, 2004. – с.60-64.

66 Патент № 2362223. Российская Федерация, МПК G21C 21/02. Ядерное уран-гадолиниевое топливо высокого выгорания на основе диоксида урана и способ его получения (варианты) [текст] / Лысиков А.В., Кулешов А.В., Самохвалов А.Н.; заявитель и патентообладатель ОАО «ВНИИНМ» - № 2007137747/06; заявл. 11.10.2007; опубл. 20.07.2009. – 6 с. : ил.

67 Патент № 2376665. Российская Федерация, МПК G21C 3/62. Таблетка ядерного топлива высокого выгорания и способ ее изготовления (варианты) [текст] / Кулешов А.В., Новиков В.В., Михеев Е.Н. и др.; заявители и патентообладатели ОАО «ТВЭЛ», ОАО «ВНИИНМ», ОАО «МСЗ» - № 2007149499/06; заявл. 27.12.2007; опубл. 20.12.2009. – 6 с. : ил.

68 Майоров А.А., Браверман И.Б. Технология получения порошков двуокиси урана. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 127 с.



- 69 Галкин Н.П., Майоров А.А., Верятин У.Д. и др. Химия и технология фтористых соединений урана. Под ред. Н.П.Галкина – М.: Госатомиздат, 1961. – 348 с.
- 70 Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. Изд. 2-е. – М.: Атомиздат, 1978. – 432 с.
- 71 Тураев, Н.С. Химия и технология урана / Н.С. Тураев, И.И. Жерин; Федеральное агентство по образованию; Томский политехнический университет; под ред. А. М. Чекмарева. – М.: Руда и металлы, 2006. – 396 с.
- 72 Раков Э.Г., Тесленко В.В. Пирогидролиз неорганических фторидов. - М.Энергоатомиздат, 1987. – 152 с.
- 73 Патент № 2567633 Российская Федерация, МПК C01G43/025, C01G43/06 Способ получения порошка диоксида урана из гексафторида урана и установка для его осуществления [текст] / Лысиков А.В., Михеев Е.Н., Миссорин Д.С. и др.; заявители и патентообладатели АО «ВНИИНМ» и НИ ТГУ - № 2014138412/05; заявл. 24.09.2014; опубл. 10.11.2015 – 12 с. : ил.
- 74 Завалишин Е.Н. Тестирование порошков. / Семинар-совещание «Состояние и перспективы развития производств порошка диоксида урана и топливных таблеток в ОАО «ТВЭЛ», ОАО «НЗХК», г.Новосибирск, 02.-06.04.2007.
- 75 Une K. Thermal Expansion of  $UO_2-Gd_2O_3$  Fuel Pellets // Journal of Nuclear Science and Technology. - 1986, v. 23 № 11. – p.p. 1020-1022.
- 76 IAEA-Tecdoc-844 Characteristics and Use of Urania-Gadolinia Fuels, 1995, p.p.50-58.
- 77 IAEA-Tecdoc-584 Guidebook on QC of MOX and Gd Bearing Fuels, IAEA, Vienna, 1991. – 76 p.
- 78 Патент №2193242. Российская Федерация, МПК G21C 3/62, C01/G 43/025. Таблетка ядерного топлива [текст] / Решетников Ф.Г., Бибилашвили

Ю.К., Милованов О.В. и др.; заявитель и патентообладатель ФГУП ВНИИНМ - № 2000131713/06; заявл. 18.12.2000; опубл. 20.11.2002. – 6 с. : ил.

79 Balestrieri D. Study of the  $UO_2/Gd_2O_3$  composite fuel – IAEA-Tecdoc-1036. IAEA, Vienna, 1998. - p.p. 63-72.

80 Патент № 2256246 Российская Федерация. МПК G21C3/62, G21C21/10. Линия изготовления таблетированного топлива для тепловыделяющих элементов [текст] / Чапаев И.Г., Батуев В.И., Вергазов К.Ю. и др.; заявитель и правообладатель ОАО «НЗХК» – № 2003115149/06; заявл. 21.05.2003; опубл. 20.11.2004. – 8 с. : ил.

81 Патент № 2396611 Российская Федерация, МПК8 G21 C3/62. Способ изготовления таблеток ядерного топлива [текст] / Басов В.В., Васина Ж.Г., Иванов А.В. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «МСЗ» - № 2009128639/06; заявл. 27.07.2009; опубл. 10.08.2010. – 6 с. : ил.

82 Song K.W., Kim K.S., Kim Y.M., Jung Y.H. Sintering of mixed  $UO_2$  and  $U_3O_8$  powder compacts // Journal of Nuclear Materials. - 2000, v.277, № 2,3. - p.p.123-129.

83 Решетников Ф.Г. Проблемы создания топлива для энергетических ядерных реакторов // Труды конференции по реакторному материаловедению – 1978 Т.4, Алушта, СССР, 29.05-01.06.1978 – с.3-12.

84 Radford K., Pope J.,  $UO_2$  fuel pellet microstructure modification through impurity additions // Journal of Nuclear Materials. – 1983, v.116, №2 – p.p.305-313.

85 Dehaut P., Chotard A. Concerto: French R&D of advanced fuels from lab to NPPs // Nuclear Worldscan .– 1997, v.11-12 – p.p.65.

86 Flipot A., Gilissen R., Smolders A. Importance of stearates in the fabrication of  $UO_2$  and  $(U,Pu)O_2$  pellets// Powder Metallurgy. – 1971, v.14, №27 – p.p.93-109.

87 Arborelius J., Backman K., Hallstadius L. et al. Advanced Doped  $UO_2$  Pellets in LWR Applications// In Proc.: 2005 Water Reactor Fuel Performance Meeting – October 2-6, 2005, Kyoto, Japan – p.p. 35-46.

88 Davies J.N., Vaidyanathan S., Rand R.A. Modified UO<sub>2</sub>-fuel for high burnups // In Proc.: International Topical Meeting TopFuel'99 – Avignon, France, 1999 – p.p.385-395.

89 Zhou G., Arborelius J., Hallstadius L. et al, Westinghouse Advanced UO<sub>2</sub> Fuel Behaviors during Power Transient // In Proc.: 2005 Water Reactor Fuel Performance Meeting – October 2-6, 2005, Kyoto, Japan – p.p. 147-156.

90 Lysikov A.V., Mikheev E.N., Novikov V.V., Pimenov Yu.V. High burnup UO<sub>2</sub> fuel pellets with dopants for WWER – IAEA-Tecdoc-1654. IAEA, Vienna, 2010. – p,p. 107-116.

91 Backman K., Hallstadius L., Rönnerberg G. Westinghouse Advanced Doped Pellet - Characteristics and Irradiation Behaviour. – IAEA-Tecdoc-1654. IAEA, Vienna, 2010. – p,p. 117-126.

92 Delafoy C., Zemek M. Washout Behaviour of Chromia-doped UO<sub>2</sub> and Gadolinia Fuels in LWR Environments. – IAEA-Tecdoc-1654. IAEA, Vienna, 2010. – p,p. 127-138.

93 Wang P., Xiaoxiang C. Research on manufacturing technology of large grain size fuel pellets // In Proc.: TopFuel 2015, Switzerland, Zurich, 2015, – p.p.493-501.

94 Xiang Li, Jianxiong Dai, Haitao Li Manufacture of Large Grain Size of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-UO<sub>2</sub> Pellets Adding Al(OH)<sub>3</sub> // In Proc.: Top Fuel 2016, USA, Boise, ID, 2016, - p.p.1005-1009.

95 Matsuda T., Yuasa Y., Kobayashi S., Toba M. Characteristics of fuel pellet with additive of Al and Si. – IAEA-Tecdoc-1036. IAEA, Vienna, 1998. - p.p. 9-18.

96 Лысиков А.В., Михеев Е.Н., Бахтеев О.А., Дегтярев Н.А. Исследование свойств топливных таблеток из диоксида урана с повышенным содержанием кремния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. - 2013, в.2 (74). - с.50-57.

- 97 Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1980. – 496 с.
- 98 Либенсон Г.А., Панов В. С. Оборудование цехов порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1983. – 264 с.
- 99 Федорченко И.М., Андриевский Р.А. Основы порошковой металлургии. - Киев: Академиздат АН УССР, 1963. - 420 с.
- 100 Судариков Б. Н., Раков Э. Г. Процессы и аппараты урановых производств. – М.: Машиностроение, 1969. – 383 с.
- 101 Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. - М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
- 102 Гегузин Я.Е. Физика спекания. – М.: Наука, 1967. – 463 с.
- 103 Маделунг О. Теория твердого тела. Пер. с нем. / под ред. А.И.Ансельма. – М.: Наука, 1980. – 416 с.
- 104 Ho S., Radford K. Structure chemistry of solid solution in the  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  system// Nuclear Technology. – 1986, v.73, № 3 – p.p.350-360.
- 105 Durazzo M., Riella H.G. Studies on the Sintering Behavior of  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  Fuel Pellets. – IAEA-Tecdoc-1654. IAEA, Vienna, 2010. – p,p. 35-55.
- 106 Бибилашвили Ю.К., Попов С.Г., Проселков В.Н. Термические свойства топливных таблеток из диоксида урана. Препринт ИАЭ-6139/11.М. – 1999 – 44 с.
- 107 Manzel R., Dorr W. Manufacturing and Irradiation Experience with  $UO_2/Gd_2O_3$  Fuel // American Ceramic Society Bulletin. - 1980, v.59, № 6. – p.p. 31-34 (601-603).
- 108 Assman H., Peehs M., Roepenack H. Survey of Binary Oxide Fuel Manufacturing and Quality Control. // Journal of Nuclear Materials. - 1988, v. 153. – p.p.115-126.
- 109 Assmann H., Dorr W., Peehs M. Oxide fuels with controlled microstructure // Journal of American Ceramic Society.- 1984, v.67, № 9. – p.p. 631-636.

- 110 Song K.W., Lee Y.W., Yang M.S. et al. Pore growth in sintered  $\text{UO}_2$  // Journal of Nuclear Materials. - 1994, v.209, № 3. - p.p.263-269.
- 111 Song K.W., Choo W.K. Changes in the duplex grain structure of  $\text{UO}_2$  with a bimodal grain size distribution and irregular grains // Journal of Nuclear Materials. - 1993, v.203, № 2. - p.p.122-127.
- 112 Radford K.C., Pope J.M. Controlled porosity reactor fuel // Journal of Nuclear Materials. - 1977, v.64, № 3. - p.p.289-299.
- 113 Radford K. Effect of fabrication parameters and microstructure on the mechanical strength of  $\text{UO}_2$  fuel pellets // Journal of Nuclear Materials. - 1979, v.84, № 1-2. - p.p.222-236.
- 114 Assmann H., Manzel R. The matrix swelling rate of  $\text{UO}_2$  // Journal of Nuclear Materials. - 1977, v.68, № 3. - p.p.360-364.
- 115 Song K.W., Kim K.S., Kim Y.M., Kong K.W., Jung Y.H. Reduction of the open porosity of  $\text{UO}_2$  pellets through pore structure control // Journal of Nuclear Materials. - 2000, v.279, № 2. - p.p.253-258.
- 116 Peehs M., Assmann H. Process in oxidative sintering of  $\text{UO}_2$  fuel pellets (NIKUSI-process) // In Proc. of Symposium on Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization, Stockholm, 1986, Vienna: IAEA. 1987. p.p.481-490.
- 117 Assmann H., Dorr W., Peehs M. Control of  $\text{UO}_2$  microstructure by oxidative sintering // Journal of Nuclear Materials. - 1986, v.140, № 1. - p.p.1-6.
- 118 Conturier J., Lolievre B. Experience de fabrication de combustible  $\text{UO}_2$  acquise par FRAGEMMA et FBFC // In Proc. of Symposium on Improvements in Water Reactor Fuel Technology and Utilization, Stockholm, 1986, Vienna: IAEA, 1987. - p.p.471-481.
- 119 Ohai D., Roth M. Sintered pellets obtaining for advanced fuel manufacturing. – IAEA-Tecdoc-1416. IAEA, Vienna, 2004. – p.p. 133-146.
- 120 Restivo T.A.G., Claudio A.E.L., Silva E.D., Pagano L.Jr. Effect of additives on the sintering kinetics of the  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system. – IAEA-Tecdoc-1416. IAEA, Vienna, 2004. – p.p. 147-153.

121 Поляков А. А. Технология керамических радио-электронных материалов. – М.: Радио и связь, 1989. – 200 с.

122 Кипарисов С. С., Падалко О. В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1988. – 447 с.

123 ОИ 001.387-2005 Топливные таблетки. Методика выполнения измерений плотности и пористости с использованием гидростатического взвешивания – Взамен ОИ 001.387-97 – М.: ФГУП «ВНИИНМ», 2005. – 22 с.

124 ГОСТ 18318-94 Порошки металлические. Определение размера частиц сухим просеиванием. – Взамен ГОСТ 18318-73. – Введ. 1997-01-01. – ИПМ НАНУ им.И.Н.Францевича, 1994. – 10 с.

125 ГОСТ 19440-94 Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра Скотта. – Взамен ГОСТ 19440-74. – Введ. 1997-01-01. – ИПМ НАНУ им.И.Н.Францевича, 1994. – 8 с.

126 ГОСТ 20889-98 Порошки металлические. Определение текучести с помощью калиброванной воронки (прибора Холла). – Взамен ГОСТ 20889-75. – Введ. 2001-07-01. – ИПМ НАНУ им.И.Н.Францевича, 1998. – 15 с.

127 323.000.452 МВИс Порошок диоксида урана. Определение прессуемости. Методика выполнения испытаний [текст]. Введ. 2005-06-22 – М.: ВНИИНМ, 2005. – 10 с.

128 323.000.302-2015 МВИ Топливные таблетки из диоксида урана с массовой долей оксида гадолиния от 3,0 до 10,5 %. Определение термической стабильности геометрических размеров и плотности (доспекаемости) – Взамен 323.000.302-2012 МВИ. М.: АО «ВНИИНМ», 2015. – 44 с.

129 Лысиков А.В., Михеев Е.Н., Угрюмов А.В. и др. Разработка технологии для обеспечения стабильной доспекаемости уран-гадолиниевого топлива // Тезисы докладов конференции НТК-2018. Научно-техническая конференция АО «ТВЭЛ» «Ядерное топливо нового поколения для АЭС», Сочи, «ОЗК Дагомыс», 09-10.10.2018 г. - с.50.

130 Новиков В.В., Лысиков А.В., Угрюмов А.В. и др. Разработка технологических процессов в обеспечение требований по дефектности топливных таблеток водоохлаждаемых реакторов // Тезисы докладов конференции НТК-2018. Научно-техническая конференция АО «ТВЭЛ» «Ядерное топливо нового поколения для АЭС», Сочи, «ОЗК Дагомыс», 09-10.10.2018 г. - с.49.

131 Novikov V.V., Lysikov A.V., Ugrumov A.V. et al. A Large grain fuel for water-cooled reactors // In Proc.: Top Fuel 2021, Spain, Santander, 2021.

132 Угрюмов А.В., Хадеев В.Г., Шишкин А.А. и др. Разработка ядерных и конструкционных материалов для современных энергетических реакторных установок типа ВВЭР и БН // Тезисы докладов «Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» МАЯТ-2019», г.Москва, АО «ВНИИНМ», 8 октября 2019 г. – с.12-13.

133 Лысиков А.В., Михеев Е.Н., Угрюмов А.В. и др. Оптимизация конструкции и технологии уран-гадолиниевого топлива для активных зон реакторов ВВЭР-1000 // Международный семинар по вопросам, связанным с проектированием, производством и эксплуатацией ядерного топлива для ВВЭР-1000, 12-18.09.2021, г. Несебр, Болгария.