

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

В.Б. Малыгин

**ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ОБОСНОВАНИЯ ПРОЕКТОВ ТВЭЛОВ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ**

Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии» в качестве
учебного пособия для студентов высших учебных заведений

Москва 2007

УДК 621.039.548(075)
ББК 31.46.я7
М20

М а л ы г и н В. Б. Эксплуатационные свойства материалов для обоснования проектов твэлов энергетических реакторов: *Учебное пособие.* М.: МИФИ, 2007. — 124 с.

Рассмотрены общие проблемы обоснования работоспособности и ресурса при проектировании твэлов энергетических реакторов. Проведена систематизация данных по свойствам топливных и конструкционных материалов, необходимых для обоснования конструкций твэлов и их эксплуатационной надежности.

Предназначено для студентов МИФИ при изучении курсов «Конструирование твэлов и ТВС ядерных реакторов», «Материалы атомной техники», для аспирантов и молодых специалистов, работа которых связана с созданием и обоснованием конструкций элементов активных зон энергетических реакторов.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы

Рецензент: д-р физ.-мат наук, проф. В.Л. Якушин

ISBN 978–5–7262–0810–7

© *Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2007*

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ И ОБОСНОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ ТВЭЛОВ.....	5
2. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНОГО ТОПЛИВА.....	16
3. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБОЛОЧЕК ИЗ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ.....	71
4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ	93
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123

ВВЕДЕНИЕ

Энергетика играет решающую роль в обществе, обеспечивая социальное развитие и экономический рост. Предоставление адекватных энергетических услуг по доступным ценам надежным и безопасным для окружающей среды способом является одним из основных условий устойчивого развития. Около 1,6 млрд населения земли в настоящее время лишены доступа к электричеству и другим формам коммерческой энергии. Более половины производимой в мире энергии потребляется в развитых странах с населением около 20 % от населения планеты, в то время как на 20 % бедных стран приходится 5 % энергопотребления. Для того, чтобы обеспечить энергопотребление в мире на уровне хотя бы 30 % от современного потребления в развитых странах, необходимо удвоить генерирующие мощности.

В связи с растущим спросом на энергоносители устойчивость энергоснабжения на основе органических ресурсов ископаемого топлива представляется сомнительной. При современных темпах роста энергопотребления ресурсы органического топлива могут быть исчерпаны в недалекой перспективе. Кроме того, в настоящее время главным препятствием развития энергетики на традиционных видах топлива становятся экологическая ситуация. Проблема может быть решена путем расширения строительства *атомных электростанций* (АЭС). Наличие достаточно больших запасов ядерного топлива, которые могут обеспечить производство энергии в течение нескольких столетий, а при замкнутом цикле — нескольких тысячелетий, высокая экономичность, минимальное воздействие на окружающую среду и возможность размещения в АЭС любом регионе делают атомную энергетику весьма привлекательной. В соответствии с Программой развития атомного энергопромышленного комплекса России на 2007 — 2010 гг. и на перспективу до 2015 г. планируется существенное увеличение доли атомной энергии в энергобалансе страны. Выполнение этой Программы связано с вводом новых энергоблоков, повышением эффективности и конкурентоспособности атомных электростанций. Одним из направлений достижения поставленных целей является увеличение среднего выгорания топлива в реакторе типа ВВЭР до 55 — 70 ГВт сут/т и продление кампании до 5 — 6 лет. Кроме того, важной проблемой

является разработка надежных твэлов реакторов на быстрых нейтронах, существенно расширяющих сырьевую базу атомной энергетики. Решение этих задач невозможно без обобщения имеющихся и получения новых знаний о поведении топливных и конструкционных реакторных материалов в эксплуатационных условиях работы, необходимых для обоснования конструкций твэлов энергетических ядерных реакторов.

1. ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ И ОБОСНОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ ТВЭЛОВ

Тепловыделяющие элементы ядерных реакторов эксплуатируются в сложных условиях совместного воздействия радиационного излучения, высоких температур, механических напряжений и коррозионных сред. Выбор надежного конструктивного решения, удовлетворяющего заданным требованиям, условиям и длительности эксплуатации проводится на этапе проектирования. Проектирование включает в себя поиск наилучшего варианта конструкции, выбор материалов, обоснование работоспособности, ресурса и разработку принципиальной схемы технологии изготовления твэла и *тепловыделяющей сборки* (ТВС). Разработка оптимальной конструкции проводится из условий требуемой надежности, экономичности, минимальной материалоемкости и технологичности.

1.1. Условия эксплуатации и требования к твэлам

Конструкции твэлов реакторов различного типа широко представлены в доступной литературе. В общем случае твэл состоит из герметичной оболочки, внутри которой размещается ядерное топливо в виде спеченных таблеток, и локализуются радиоактивные продукты деления. Оболочка обеспечивает требуемую механическую прочность конструкции, ее размерную стабильность, а также защищает ядерное топливо и продукты деления от коррозионно-эрозионного воздействия теплоносителя. Герметизация оболочки осуществляется приваркой по торцам концевых деталей. Под оболочкой для снижения давления газообразных продуктов деления предусмотрен свободный объем, а также размещены пружинные элементы для фиксации топливного столба, гетеры и т.д. Конст-

рукция твэла должна обеспечить его надежную работу в течение длительного времени в чрезвычайно тяжелых условиях эксплуатации.

Твэл считается работоспособным, если он в течение всего времени эксплуатации герметичен, а его геометрические размеры и форма не изменились настолько, чтобы заметным образом ухудшилось внешнее охлаждение и объемное распределение температур в активной зоне. Выход твэла из строя приводит к тяжелым последствиям — загрязнению теплоносителя ядерным топливом и радиоактивными продуктами деления. По этой причине одной из главных задач при разработке новых конструкций твэлов является обеспечение его надежности. В современных энергетических реакторах вероятность разгерметизации твэла должна быть меньше $(1 - 2) \cdot 10^{-5}$.

Физико-химические процессы в твэлах весьма специфичны, многогранны и сложны.

Высокие температуры и градиенты температур, достигающие 500 градусов на миллиметр, приводят к изменению структуры топлива, вследствие массопереноса и рекристаллизации. Это, в свою очередь, вызывает изменение распределения температуры в сердечнике.

Накопление продуктов деления, т.е. непрерывное легирование топлива и радиационные повреждения нейтронами и осколками деления изменяет его физико-механические и теплофизические свойства, приводит к изменению размеров и объема за счет процессов набухания, радиационного уплотнения или радиационного роста. Объемные изменения определяют напряжения в оболочке при ее силовом взаимодействии с топливом.

В реакторах, охлаждаемых водой или газом, на оболочку действует внешнее давление теплоносителя. В этом случае возможна потеря устойчивости оболочки. Выход *газообразных продуктов деления* (ГПД) увеличивает давление под оболочкой и может быть причиной повреждения твэлов, в первую очередь в реакторах на быстрых нейтронах.

Существенным фактором, ограничивающим работоспособность твэлов, является коррозия и абразивный износ со стороны теплоносителя, а также фреттинг-коррозия в местах контакта оболочки и дистанционирующих решеток. С внутренней стороны оболочка

подвержена коррозионному взаимодействию с топливом и продуктами деления. Некоторые продукты деления, например йод, цезий, теллур и др., вызывают коррозионное растрескивание оболочки под действием растягивающих напряжений.

Топливо и оболочка в процессе эксплуатации подвержены действию термических напряжений от теплового потока, термомеханических напряжений из-за различия температур и коэффициентов термического расширения.

Под действием нейтронного облучения изменяются размеры оболочек за счет набухания или радиационного роста. Эти процессы, наряду с силовым взаимодействием с топливом, во многом определяют напряженно-деформированное состояние.

Высокие скорости теплоносителя вызывают вибрации твэлов и циклическое изменение напряжений в оболочке, что может привести к циклической усталости и разрушению.

При высоких дозах облучения существенно изменяются механические свойства оболочки. Увеличивается предел текучести, снижается пластичность. Под действием облучения оболочки из нержавеющей стали становятся хрупкими, пластические деформации при разрушении падают практически до нуля. В области относительно низких температур, при которых без облучения скорость ползучести близка нулю, деформации контролируются радиационной ползучестью.

Отдельно следует рассмотреть факторы, обусловленные объединением твэлов в ТВС, такие, как установочные силы, изгиб и взаимодействие твэлов друг с другом через дистанционирующие элементы.

Степень изменений, происходящих в твэлах под влиянием перечисленных факторов, зависит от интенсивности и длительности реакторного облучения, температуры облучения, от исходной структуры и свойств материалов, от конструктивного оформления твэлов и т.д. В процессе эксплуатации происходит не только изменение геометрии и формы твэлов, но и накопление повреждений в оболочке, приводящих к ее разрушению. Все эти факторы должны быть в полной мере учтены при разработке конструкции, в противном случае возможна преждевременная разгерметизация оболочки и выход твэла из строя. Взаимосвязь основных процессов, определяющих работоспособность твэлов, показана на рис. 1.1.

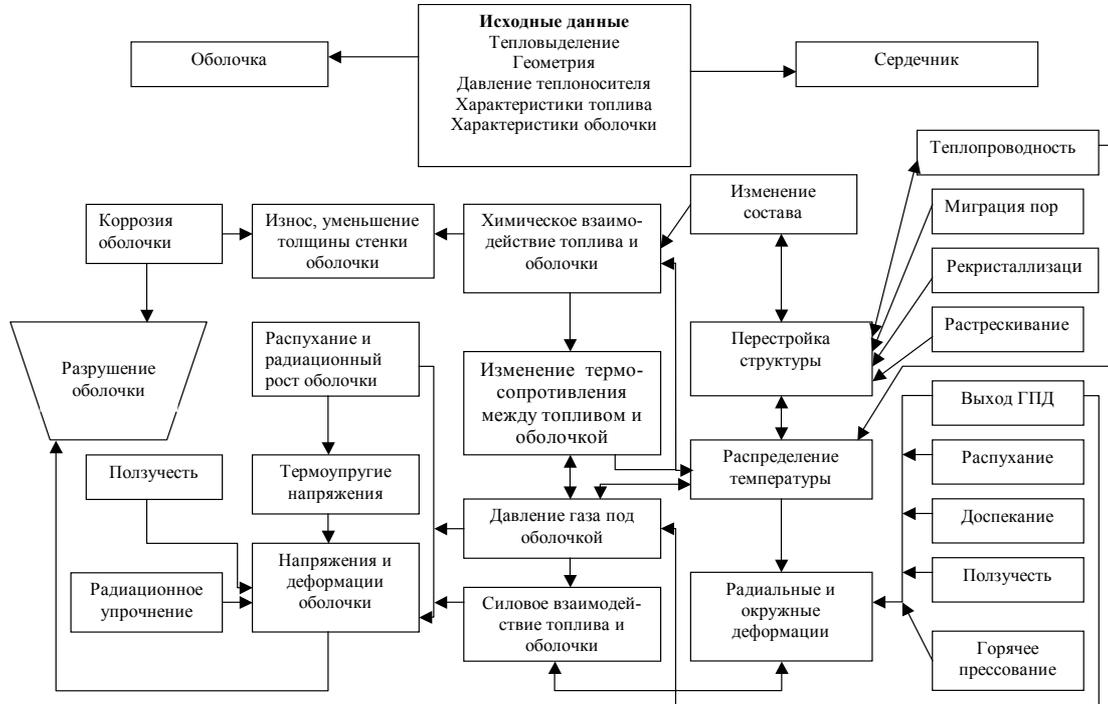


Рис. 1.1. Взаимосвязь основных процессов, определяющих работоспособность твэлов

С учетом сложных условий работы твэлов ядерных реакторов требования к ним, в принципе, довольно простые, представляются трудновыполнимыми. Эти требования вытекают из самого назначения твэлов и заключаются в выполнении следующих условий:

- оптимальное содержание делящихся и воспроизводящих материалов, необходимое для обеспечения критичности активной зоны в течение всей компании;
- минимальное содержание материалов, поглощающих нейтроны;
- герметичность, минимальные изменения формы и размеров в процессе эксплуатации;
- развитая поверхность теплопередачи;
- сохранение прочности всех элементов при эксплуатации и перегрузке;
- коррозионная и эрозионная устойчивость материалов и элементов твэла, совместимость топлива с оболочкой, совместимость топлива и оболочки с теплоносителем;
- отсутствие в конструкции локальных перегревов и концентраторов напряжений;
- надежность при проектных выгораниях;
- простота и низкая стоимость изготовления, возможность автоматизированного массового производства;
- безопасность и простота регенерации отработанных твэлов

1.2. Требования к материалам твэлов

В зависимости от типа реактора и конструкции твэла к материалам топлива и оболочки предъявляются различные требования. Рассмотрим наиболее общие из них.

Требования к топливу:

- высокая температура плавления, отсутствие фазовых переходов в области рабочих температур;
- высокое содержание делящихся и воспроизводящих материалов;
- радиационная стойкость, достаточная размерная стабильность;
- совместимость с материалами оболочки и теплоносителем;
- малое сечение паразитного поглощения нейтронов;

- высокая теплопроводность;
- малое сопротивление пластическому деформированию;
- низкая стоимость и экономичность технологии массового производства;
- высокая упругость паров;
- низкий коэффициент термического расширения;
- простота регенерации топлива.

Для разных типов реакторов или различных режимов их эксплуатации перечисленные выше требования имеют различное значение. Сравнительные характеристики некоторых видов топлива представлены в табл. 1.1. Знаком (+) в таблице отмечены высокие значения характеристик, знаком (–) — низкие.

Таблица 1.1

Сравнительные характеристики некоторых видов топлива

Топливо	Содержание Топлива, %	Температура плавления, °С	Теплопроводность	Размерная стабильность	Освоенность
U	100	1130	+	–	+
Pu	100	640	+	–	+, –
UO ₂	88	2880	–	+	+
UPuO ₂	88	2840	–	+	+
UC	95.2	2370	+	+	+, –
UPuC	95.2	2340	+	+	+, –
UN	94.4	2850	+	+	+, –
UPuN	94.4	2820	+	+	+, –

Трудно, практически невозможно, получить топливо, удовлетворяющее всем перечисленным требованиям. При выборе материала сердечника для каждого типа реакторов необходимо идти на компромисс. Примером такого компромисса является широкое использование диоксида урана и смешанного уран-плутониевого оксидного топлива, имеющих низкую теплопроводность и ядерную плотность, но обладающих хорошей радиационной стойкостью и высокой температурой плавления. Перспективными для использования являются нитриды и карбиды урана и плутония. Однако отсутствие широкого опыта эксплуатации и промышленного производства сдерживают внедрение этих соединений в топливный цикл.

Требования к оболочке определяются ее функциональным назначением — герметичная изоляция сердечника и обеспечение механической прочности твэла. Отметим наиболее общие требования к материалам оболочки:

- малое сечение поглощения нейтронов;
- достаточная прочность и пластичность при рабочих условиях;
- совместимость с теплоносителем, материалом сердечника и продуктами деления;
- высокая рабочая температура;
- отсутствие фазовых переходов при рабочих температурах;
- радиационная стойкость, минимальные изменения размеров в процессе эксплуатации;
- высокая теплопроводность;
- согласованный с материалом сердечника коэффициент термического расширения;
- низкая стоимость, экономичность и стабильность технологии производства.

В качестве материалов оболочек в реакторах на тепловых нейтронах используются сплавы циркония. Их применение обусловлено, прежде всего, низким сечением поглощения нейтронов. При конструировании элементов активной зоны реакторов на быстрых нейтронах используются нержавеющие стали аустенитного, ферритного и ферритно-мартенситного классов. В проектах высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов на тепловых нейтронах в качестве конструкционного материала для твэлов и ТВС предполагается использование графита.

1.3. Проблемы обоснования работоспособности твэлов

Работоспособность конструкции твэла может быть обоснована экспериментальными или расчетными методами. Экспериментальные методы обоснования работоспособности и надежности конструкции требуют массового облучения твэлов, значительных временных и материальных затрат. Основная задача при планировании испытаний на надежность — выбор объема испытаний, который характеризуется двумя величинами: количеством испытываемых твэлов n и продолжительностью испытаний $t_{и}$. Типичный план ис-

пытания на надежность изделий в реакторостроении называется планом $[N, B, T]$. Он состоит в испытании $n = N$ образцов в течение времени $t_n = T$ без замены (Б) отказавших образцов новыми в процессе испытаний. Требуется подтвердить, что вероятность безотказной работы изделия в течение требуемого времени t_k (время кампании) будет удовлетворять условию: $P(t_k) \geq P_{\text{доп}}$ с доверительной вероятностью α . Это означает, что в 100α случаев доля изделий, проработавших период t_k безотказно должна быть меньше $P_{\text{доп}}$ или доля отказавших — не больше $1 - P_{\text{доп}}$. Для решения задачи необходимо знать тип закона надежности $P(t)$. В случае экспоненциального закона надежности объем испытаний определяется из уравнения:

$$n t_n = K_m t_k, \quad (1.1)$$

где K_m — коэффициент, зависящий от m — количества отказавших изделий из общего количества n за время t_n , доверительной вероятности α и допустимого значения $P_{\text{доп}}$. Значения коэффициентов K_m представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Значения коэффициентов K_m

m	$P_{\text{доп}} = 0,95$		$P_{\text{доп}} = 0,99$		$P_{\text{доп}} = 0,999$	
	$\alpha = 0,8$	$\alpha = 0,9$	$\alpha = 0,8$	$\alpha = 0,9$	$\alpha = 0,8$	$\alpha = 0,9$
0	31,4	44,8	159	228	1610	2300
1	58,3	75,7	296	385	2990	3890
2	83,5	104	424	526	4280	5320
3	108	130	546	661	5520	6680
4	131	156	665	791	6720	7990

Используя данные таблицы легко посчитать необходимое число испытанных твэлов для экспериментального обоснования их надежности. Например, для кампании в четыре года при длительности испытаний два года для обоснования вероятности безотказной работы 0,999 при доверительном интервале 0,9 и отказе одного твэла в процессе облучения необходимо испытать $3890 \cdot 4/2 = 7780$ твэлов.

В случае отсутствия отказов в процессе испытаний ($m = 0$), коэффициент K_0 может быть вычислен по соотношению:

$$K_0 = \ln(1 - \alpha) / \ln P_{\text{доп}}. \quad (1.2)$$

Для обоснования требуемой надежности твэлов $1 - P_{\text{доп}} = 5 \cdot 10^{-5}$ и доверительной вероятности 0,9 $K_0 = 45363$. Именно такое число твэлов должно безотказно отработать в течение времени испытаний, равному кампании. Если испытания длятся два года при отсутствии отказов, необходимо облучить более девяноста тысяч твэлов. Экспериментальная отработка твэлов, таким образом, кроме временных затрат, требует высоких расходов, так как стоимость одного твэла ВВЭР составляет 1,5 — 2 тыс. дол.

При возрастающей конкуренции в разработке новых конструкций твэлов между ведущими производителями топлива сроки их внедрения должны быть максимально сокращены. В этой связи особую важность приобретают расчетные методы обоснования работоспособности твэлов, базирующиеся на математических моделях их поведения и верификации моделей на доступном экспериментальном материале.

В основу разработки конструкции твэлов, определения допустимых эксплуатационных характеристик и ресурса их работы заложены принципы оценки коэффициентов запаса по следующим критериям:

- по температуре плавления топлива, оболочки, дистанционирующих элементов при всех условиях эксплуатации и при максимальной проектной аварии (МПА);
- по температуре начала физико-химического или металлургического взаимодействия между топливом и оболочкой, теплоносителем и оболочкой, топливом и теплоносителем;
- по комплексу факторов, приводящих к кризису теплосъема (для реакторов с водяным охлаждением);
- по критическому давлению потери устойчивости оболочки, включая потерю устойчивости вследствие ползучести;
- по напряжениям коррозионного растрескивания и глубине прорастания трещин в оболочке в условиях агрессивной среды, содержащей продукты делений;

- по величине коррозии со стороны теплоносителя, включая локальное окисление и гидрирование при нормальных условиях эксплуатации;
- по величине окисления оболочки и доли прореагировавшего материала в условиях МПА;
- по величине деформации в нормальных условиях эксплуатации и в условиях МПА;
- по предельному напряженному состоянию;
- по длительной прочности материала оболочки, в том числе при воздействии агрессивных продуктов делений;
- по количеству и величине циклических реверсивных и односторонних деформаций;
- по величине динамических нагрузок, в том числе при максимально возможном землетрясении и падении тяжелого самолета на реакторный блок.

Правильный подход к решению вопросов эксплуатационной надежности конструкции твэла позволяет оптимально сочетать требуемую безопасность и высокие экономические показатели работы реакторной установки. Чрезмерный консерватизм в выборе допускаемых запасов, с одной стороны, приводит к повышению стоимости производства твэлов и возрастанию доли топливной составляющей в общей стоимости электроэнергии. С другой стороны, недостаточная обоснованность тех или иных конструкторских и технологических решений и допустимых эксплуатационных параметров твэлов может привести к их разрушению, к снижению безопасности реакторной установки, а в отдельных случаях к аварийным ситуациям с большим экономическим ущербом.

Для анализа поведения твэлов во всех ведущих странах — производителях топлива созданы расчетные коды. Основные этапы создания компьютерных кодов для моделирования поведения и расчетного обоснования работоспособности конструкций твэлов показаны на рис. 1.2.

Условия эксплуатации твэлов определяются типом реактора, заданным тепловыделением, условиями охлаждения, выгоранием и другими характеристиками, указанными в техническом задании. Для детального анализа распределения температур, нейтронных потоков, выгорания и т.д. используют программы теплогидравлических и нейтронно-физических расчетов.

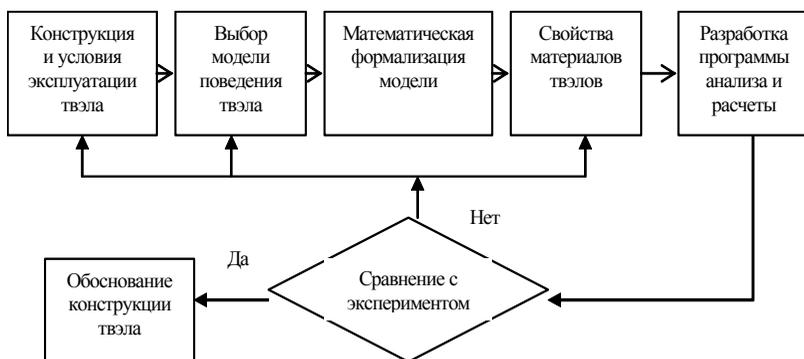


Рис. 1.2. Основные этапы анализа работоспособности твэлов

Модель поведения учитывает все процессы и явления, определяющие состояние и работоспособность твэлов. При создании моделей поведения используются основные уравнения, определяющие тепловое и напряженно-деформированное состояние, закономерности диффузии, массопереноса, коррозии и т.д.

Конкретные данные о свойствах материалов, необходимых для определения состояния твэла по выбранной модели получают экспериментальными исследованиями в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным. В случае отсутствия экспериментальных данных по тем или иным параметрам проводят теоретические оценки.

В зависимости от конкретных условий работы твэла математическое описание его поведения может быть различным. В общем случае напряженно-деформированное состояние твэла может быть описано системой интегро-дифференциальных уравнений, состоящих из дифференциальных уравнений равновесия, зависимостей Коши и уравнений механического состояния, связывающих компоненты напряжений и деформаций. Кроме уравнений, описывающих напряжения и деформации в твэлах модель поведения включает распределение температур, закономерности изменения объема материалов при облучении, изменения структуры, выхода ГПД и др. Решение должно удовлетворять начальным условиям и граничным условиям в любой момент времени. В качестве математических методов решения используют методы последовательных приближений, конечных разностей и конечных элементов.

2. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНОГО ТОПЛИВА

В этом разделе приведены свойства диоксида урана и смешанного уран-плутониевого оксидного топлива. Основным видом ядерного топлива, используемого в настоящее время в энергетических реакторах, является диоксид урана. В процессе облучения в реакторе за счет захвата нейтронов изотопом ^{238}U идет накопление плутония, в том числе делящихся изотопов ^{239}Pu и ^{241}Pu , которые могут быть возвращены в топливный цикл в виде смешанного уран-плутониевого оксидного топлива (МОХ-топлива). В твэлах реакторов на быстрых нейтронах обычно используют МОХ-топливо с массовым содержанием плутония от 15 до 30 %, а в твэлах реакторов на тепловых нейтронах — с массовым содержанием от 4 до 8 %.

Под эксплуатационными свойствами мы будем понимать комплекс физико-механических, теплофизических, физико-химических и других свойств топлива, необходимых для компьютерного моделирования твэлов и определяющих их работоспособность и надежность в процессе эксплуатации.

2.1. Физико-химические свойства

Оксиды урана и плутония — соединения со структурой гранецентрированного куба типа CaF_2 (пространственная группа F_m3_m). Ионы урана занимают узлы в центре граней куба. Внутри каждой элементарной ячейки имеется куб, вершины которого заняты ионами кислорода. Основной характер межатомной связи — ионный с некоторой долей ковалентной связи. Параметр ячейки при нормальной температуре в UO_2 равен 0,546 нм, в PuO_2 — 0,539 нм. Зависимость параметра решетки от температуры для диоксида урана имеет вид:

$$a = 0,546743 + 0,4511 \cdot 10^{-5} T + 1,209 \cdot 10^{-9} T^2, \quad (2.1)$$

для диоксида плутония:

$$a = 0,54153 + 0,410 \cdot 10^{-5} T - 0,2415 \cdot 10^{-8} T^2 + 0,1525 \cdot 10^{-11} T^3, \quad (2.2)$$

где a — параметр решетки, нм; T — температура, °С.

Теоретическая плотность UO_2 — $10,97 \text{ г/см}^3$, PuO_2 — $11,46 \text{ г/см}^3$; содержание атомов в единице объема топлива $2,44 \cdot 10^{22} \text{ 1/см}^3$ и $2,54 \cdot 10^{22} \text{ 1/см}^3$ соответственно.

2.1.1. Фазовый состав и структуры оксидного топлива

Уран в соединениях может изменять валентность от 4 до 6. По этой причине диоксид урана относится к классу нестехиометрических соединений, образуя составы UO_{2+x} . Состав определяется кислородным коэффициентом (отношением атомов кислорода к урану — O/U) или отклонением от стехиометрии — $X = 2 - \text{O/U}$. Кислородный коэффициент во многом определяет свойства и поведение оксидного топлива в процессе эксплуатации. Для диоксида урана характерна область гомогенности, нижний предел которой соответствует составу $\text{UO}_{1,98}$. Область отклонений состава может простираться от стехиометрической до $\text{UO}_{2,25}$, но положение границы верхнего предела зависит от температуры. При увеличении содержания кислорода в соединении в пределах области гомогенности период решетки UO_{2+x} уменьшается линейно до $0,545 \text{ нм}$.

Оксиды урана и плутония образуют твердый раствор, т.е. атомы плутония замещают атомы урана в катионной подрешетке в количестве, соответствующем содержанию плутония. В системе UO_2 — PuO_2 область твердых растворов простирается до содержания оксида плутония примерно 30 %.

Таблетки МОХ-топлива из $(\text{UPu})\text{O}_2$ имеют структуру, состоящую из однородных зерен твердого раствора. В то же время при производстве МОХ-топлива из смеси порошков UO_2 и PuO_2 взаимодействие между ними при спекании таблеток может происходить не полностью, вследствие чего в таблетках обнаруживаются несколько твердых растворов с различным содержанием плутония. Основу такой структуры составляет твердый раствор UO_2 — PuO_2 , в котором имеются отдельные участки с большим содержанием урана.

Смешанные оксиды урана и плутония относятся к нестехиометрическим оксидам, которые в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в окружающей газовой среде могут в широких пределах менять содержание кислорода в кристалличе-

ской решетке. Состав характеризуется отношением количества атомов кислорода к количеству атомов металла в оксиде (отношение O/M , где $M = U + Pu$) или степенью нестехиометрии, определяемой как $X = O/M - 2$. Для застехиометрических смешанных оксидов ($O/M > 2$) величина X имеет положительное значение, а для достехиометрических ($O/M < 2$) — отрицательное. При $X = 0$ состав оксида соответствует стехиометрическому значению, т.е. значению, при котором на целое количество атомов кислорода приходится целое количество атомов металла. В общем виде химическая формула нестехиометрического смешанного оксида урана и плутония имеет вид $(U_{1-y}Pu_y) O_{2\pm x}$, где Y — мольная доля PuO_2 .

Отклонение смешанных оксидов урана и плутония от стехиометрического состава возможно, поскольку эти элементы обладают многими валентными состояниями. У урана наиболее устойчивы валентные состояния U^{+4} , U^{+5} и U^{+6} , а у плутония — Pu^{+3} и Pu^{+4} . В стехиометрическом диоксиде ионы урана и плутония имеют заряд +4. При удалении или добавлении к стехиометрическому оксиду некоторого количества ионов кислорода определенная часть катионов должна изменить свою валентность, чтобы сохранить электрическую нейтральность твердого тела. Заряды, вводимые в кристалл $(U, Pu) O_{2+x}$ при добавлении в него кислорода, компенсируются, по видимому, окислением части ионов урана до валентных состояний +5 или +6 (так же как и в чистом диоксиде урана), в то время как плутоний остается в катионной подрешетке в виде Pu^{+4} .

В достехиометрическом МОХ-топливе $(U, Pu) O_{2-x}$ восстановление катионов плутония протекает легче, чем катионов урана. Поэтому достехиометрические смешанные оксиды урана и плутония содержат в катионной подрешетке U^{4+} и смесь катионов Pu^{3+} и Pu^{4+} .

В кристаллической структуре диоксида урана застехиометрического состава основными видами дефектов являются междоузельные анионы, катионные вакансии и их комплексы. В смешанных оксидах урана и плутония достехиометрического и стехиометрического составов характерными типами дефектов кристаллической структуры, так же как и в PuO_2 являются кислородные вакансии и междоузельные катионы. Кроме того, возможно упорядочение кислородных вакансий.

Простые и смешанные оксиды урана и плутония при заданной температуре характеризуются определенным парциальным давлением газообразного кислорода, находящегося в термодинамическом равновесии с оксидом. Кислородный потенциал (ΔG_{O}) описывается выражением:

$$\Delta \bar{G}_{\text{O}} = RT \ln P_{\text{O}}, \quad (2.3)$$

где P_{O} — равновесное парциальное давление кислорода над оксидом при температуре T , R — газовая постоянная. Кислородный потенциал представляет собой свободную энергию, приходящуюся на моль кислорода в твердом теле. Кислородный потенциал является весьма важной характеристикой топливных оксидов. Его величина определяет интенсивность взаимодействия продуктов деления с оболочкой твэла, контролирует химическое состояние продуктов деления, их взаимодействие с топливом, вклад в набухание, летучесть и перераспределение паров компонентов топлива, контролирует перераспределение урана и плутония в МОХ-топливе, оказывает влияние на теплопроводность, ползучесть, диффузионную подвижность и многие другие свойства. Связь между парциальными молярными энтальпией (ΔH_{O}) и энтропией (ΔS_{O}) растворения кислорода в твердом теле выражается через кислородный потенциал соотношением:

$$\Delta G_{\text{O}} = \Delta H_{\text{O}} - \Delta S_{\text{O}}. \quad (2.4)$$

Типичные изотермические зависимости кислородного потенциала от отношения О/М смешанного уран-плутониевого оксидного топлива, содержащего 30 мас. % оксида плутония показаны на рис. 2.1.

В застехиометрической области значения кислородного потенциала, приведенные на рисунке, близки к значениям для диоксида урана. Видно, что с ростом температуры кислородный потенциал увеличивается, а вблизи стехиометрического состава происходит его резкое изменение. Это свойство кислородного потенциала оказывает сильное влияние на его изменение в условиях облучения в реакторе. Возрастание отношения О/М и концентрации диоксида плутония в МОХ-топливе повышает кислородный потенциал.

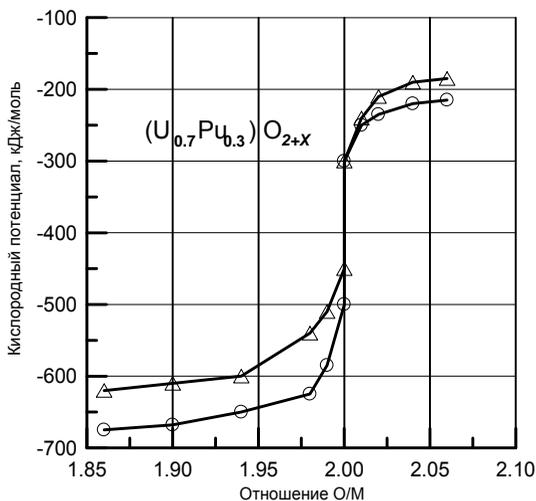


Рис. 2.1. Изотермические кривые зависимости кислородного потенциала от кислородного коэффициента: O — 800 °С, Δ — 1100 °С

2.1.2. Изменение состава и структуры оксидного топлива в процессе облучения

Наибольшим изменениям в процессе эксплуатации твэла подвержено топливо. Кроме облучения нейтронами, радиационные повреждения в топливе вызваны торможением осколков деления, энергия которых достигает 100 МэВ. Осколок деления смещает из равновесного положения в кристаллической решетке порядка 10^5 атомов. При выгорании 1 % (примерно 9500 МВт·сут/т) каждый атом смещается около 600 раз, т.е. образуется 600 пар точечных дефектов Френкеля. Дальнейшая их судьба зависит от температуры, контролирующей процессы аннигиляции, миграции и образования скоплений. После прохождения осколка деления в топливе остаются наблюдаемые экспериментально треки длиной 7 — 10 мкм с диаметром около 8 нм. При повышенных температурах треки могут залечиваться. Повышение концентрации точечных дефектов усиливает все процессы, контролируемые диффузией. Наблюдается ряд явлений, отсутствующих без облучения при температурах ниже половины от температуры плавления, например радиационно-стимулированные ползучесть и уплотнение.

На изменение свойств топлива оказывает влияние накопление продуктов деления, общая концентрация которых равна выгоранию или числу разделившихся атомов урана. Исследования химического и фазового состава облученного оксидного топлива дают возможность классифицировать продукты деления по химическому состоянию и выделить следующие группы:

- газообразные продукты деления (Xe, Kr);
- летучие продукты деления (J, Br, Rb, Cd, Sb, Cs);
- продукты деления, образующие металлические включения (Mo, Zr, Tc, Ru, Rh, Pd и др.);
- продукты деления, образующие оксидные включения с кристаллической решеткой, отличной от решетки диоксида урана (Rb, Cs, Ba, Sr, Zr, Mo Nb, Te);
- продукты деления, полностью растворимые в диоксиде урана и плутония (редкоземельные элементы, Y);
- частично растворимые продукты деления (Zr, Sr, Cs, Zr, Mo).

В зависимости от концентрации, температуры и химического потенциала кислорода некоторые продукты деления могут присутствовать в оксидном топливе одновременно в нескольких формах. Например, цирконий при высоких температурах и малых уровнях выгорания (10 — 20 МВт·с/кг) может растворяться в заметных количествах. При более высоких выгораниях, когда температура топлива снижается, цирконий большей частью входит в состав соединений с перовскитовой решеткой типа (Ba, Sr) ZrO₃. Аналогично ведут себя такие продукты деления, как Ba, Sr, Rb, Cs. Щелочные металлы Cs и Rb могут находиться в топливе в виде соединений с галогенами и халькогенидами (CsI, ITe, RbBr, Cs₂Te и др.)

Молибден присутствует в оксидном топливе в металлической фазе или в виде оксидной фазы MoO₂, которая частично растворяется в диоксиде урана, частично в перовскитовой фазе типа ABO₃. Степень окисления молибдена определяет кислородный потенциал топлива, т.е. отклонение состава топлива от стехиометрического. В диоксиде урана и смешанном уран-плутониевом оксидном топливе химический состав продуктов деления для данного отношения Pu/U и известного начального отношения O/M зависит при определенной температуре от сродства продуктов деления к кислороду, которое может быть выражено через равновесное давление кислорода для реакции:

$$\frac{2}{n}(FP) + O_2(\text{зас}) = \frac{2}{n}(FP) O_n, \quad (2.5)$$

где (FP) и $(FP) O_n$ означают, соответственно, продукт деления и его оксид с валентностью катиона $2n$. Из закона действующих масс следует:

$$P_o = \exp \left(\frac{\Delta G_{FP}}{RT} \right), \quad (2.6)$$

где ΔG_{FP} — свободная энергия образования оксида продукта деления на моль кислорода при температуре T , равная свободной энергии реакции (2.5).

Вероятность нахождения продуктов деления в топливной матрице в виде элементов или оксидов зависит от разности между свободной энергией образования оксида продукта деления и кислородным потенциалом топлива, который для оксидов и смешанных оксидов урана и плутония лежит между -170 и -670 кДж/моль.

Если свободная энергия образования оксида продукта деления меньше, чем -670 кДж/моль, то он может окисляться кислородом топлива и образовывать стабильный оксид. С другой стороны, продукты деления, для которых ΔG_{FP} больше -170 кДж/моль, будут существовать в топливе в виде свободных элементов при всех режимах работы реактора. В соответствии с этими соображениями палладий в топливе должен находиться в виде металла, а лантан — в виде оксида.

Температурные зависимости энергии образования оксидов продуктов деления, имеющих большой выход, показаны на рис. 2.2. Их сравнение с температурными зависимостями кислородного потенциала диоксида урана и смешанного уран-плутониевого оксида с различными значениями O/M , которые представлены на том же рисунке, позволяет определить состояние продукта деления. Если свободная энергия образования оксида продукта деления лежит ниже кислородного потенциала топлива, то этот продукт деления будет образовывать оксид, если же она лежит выше, то продукт деления будет существовать в виде металлической фазы.

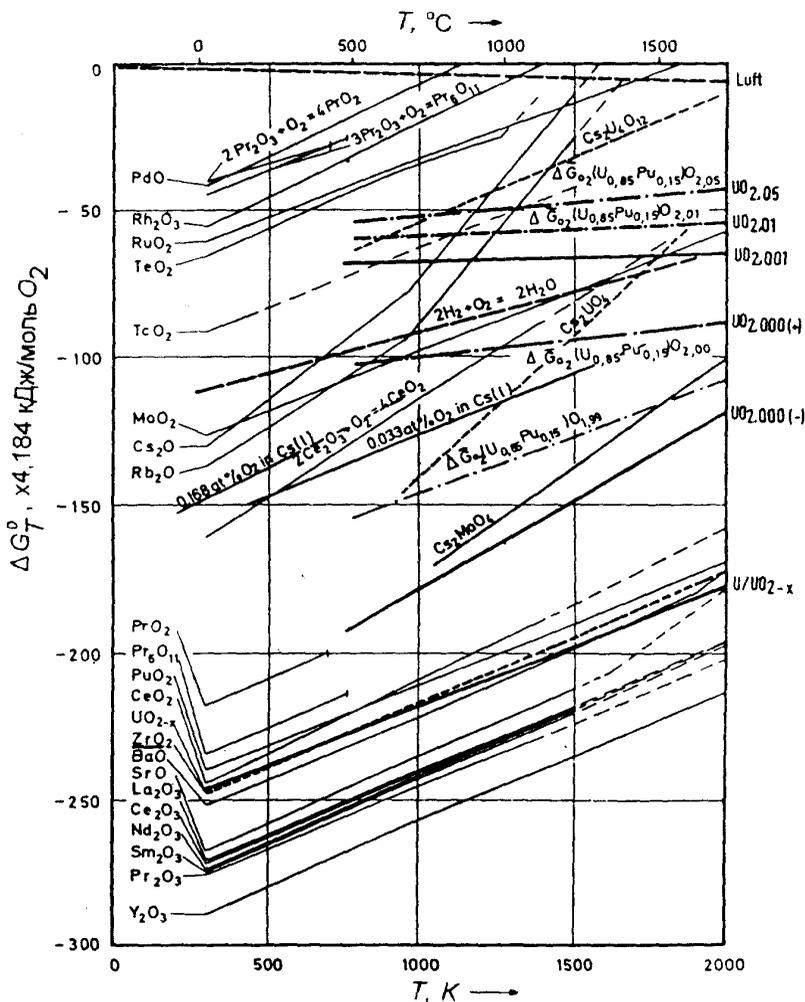


Рис. 2.2. Зависимость свободной энергии образования оксидов продуктов деления и кислородного потенциала оксидного топлива от температуры

Таким образом, можно установить химическое состояние большей части продуктов деления. Исключение представляет молибден, свободная энергия образования оксида которого MoO_2 близка к свободной энергии образования оксидного топлива. Поэтому он

может находиться в топливной матрице, как в виде металла, так и в виде оксида. При низких кислородных потенциалах, характерных для достехиометрического оксидного топлива, молибден существует в металлическом состоянии, а при высоких кислородных потенциалах, характерных для застехиометрического топлива, — в виде оксида MoO_2 . В околостехиометрическом топливе молибден находится частично в виде металла в металлических включениях, а частично — в виде оксида в топливной матрице. Таким образом, молибден препятствует сильным изменениям кислородного потенциала топлива в процессе облучения в реакторе, превращаясь из металла в оксид и наоборот.

Свободная энергия образования оксида цезия Cs_2O также сравнима с кислородным потенциалом околостехиометрических смешанных оксидов урана и плутония при температуре между 200 и 700 °С. Поэтому он может образовываться в наиболее холодных частях сердечника, в частности, в зазоре между топливом и оболочкой.

Данные о физическом и химическом состояниях основных продуктов деления в околостехиометрическом диоксиде урана и смешанном оксидном топливе приведены в табл. 2.1. Следует отметить, что для топлива с более высокими или более низкими значениями отношения О/М данные о состоянии продуктов деления могут сильно изменяться.

При растворении в $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2+x}$ оксидов, образованных продуктами деления, катионы которых имеют такую же валентность, как и уран (т.е. 4+), изменения электронейтральности не происходит. Однако, если катион растворяемого в $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_{2+x}$ оксида является иновалентным по отношению к катиону урана, то, в соответствии с принципом электронейтральности, это может приводить либо к окислению ионов U^{4+} и появлению ионов U^{5+} и U^{6+} , либо к образованию анионных вакансий. Характер этих изменений зависит от величины кислородного потенциала, т.е. определяется составом окружающей топливо атмосферы.

Окисление иона урана происходит обычно при больших значениях кислородного потенциала среды в окислительной атмосфере, а при малых значениях — ионы урана остаются в четырехвалентном состоянии. Избыточные отрицательные заряды, появляющиеся при замене U^{4+} , например, трехвалентным ионом, ком-

пенсируются путем выхода в окружающую среду нейтрального кислорода.

Таблица 2.1

Вероятное состояние продуктов деления в оксидном топливе с малым отклонением от стехиометрии

Продукты деления	Химическое и физическое состояния	Вероятная валентность
Zr и Nb*	Оксид в матрице топлива, некоторое количество Zr в оксидной фазе щелочноземельных металлов	4+
Y и редкие земли**	Оксиды в матрице топлива	3+
Ba и Sr	Оксидная фаза щелочноземельных металлов	2+
Mo	Оксид в матрице топлива или в атомарном состоянии металлических включений	4+ или 0
Ru, Te, Rh, Pd	Элементы в металлических включениях	0
Cs, Rb	Пары химического элемента или отдельная оксидная фаза в холодных областях топлива	1+ или 0
I, Te	Пары элементов. Возможно образование соединения с Cz (CzI)	0 или 1+
Xe, Kr	Газ химического элемента	

* Предполагается, что в топливе стабилен NbO_2 , а не Nb_2O_5 . Выбор валентности не критичен, поскольку его выход не превышает 4 %.

** Церий имеет валентность +4 и может быть стабилен в виде CeO_2 в топливе с высоким кислородным потенциалом. Возможен в оксидной фазе щелочноземельных металлов.

Вопрос об изменении кислородного потенциала и кислородного коэффициента в процессе выгорания является одним из важнейших при анализе изменения рабочих свойств сердечника и состояния продуктов деления. Кислородный потенциал оксидного топлива во многом определяется количеством молибдена в виде оксида и металлических включений. Принято считать, что состав диоксида урана в процессе эксплуатации твэла в условиях реакторов с водяным охлаждением стремится к стехиометрическому. Для смешанного оксидного топлива с исходными значениями О/М 1,99; 1,97 и 1,95 состав становится стехиометрическим при достижении выгораний 1,5; 4,8 и 6,7 % соответственно.

Изменение структуры топливной таблетки в процессе эксплуатации определяется градиентом и уровнем температур. В процессе изготовления топлива образуются зерна беспорядочной формы, но с общими граничными поверхностями. Для краткости говорят о границе зерен, имея в виду переходную зону между соседними кристалликами. На искривленных границах зерен создаются напряжения порядка $\pm \gamma \Omega / R$, где γ — поверхностное натяжение, Ω — атомный объем, $\pm R$ — радиус кривизны поверхности. Интенсивные тепловые колебания при высоких температурах приводят к перемещению атомов путем диффузии с вогнутой граничной поверхности к соседнему зерну с соответствующей выпуклой поверхностью. Иначе говоря, имеет место процесс роста зерен или рекристаллизация. Следует ожидать, что из-за повышенной подвижности атомов в реакторном топливе в условиях облучения, высокой температуры и градиента температуры по радиусу процесс роста зерен будет особенно интенсивным. Структура топливного сердечника при достаточно высоких выгораниях условно показана на рис. 2.3.

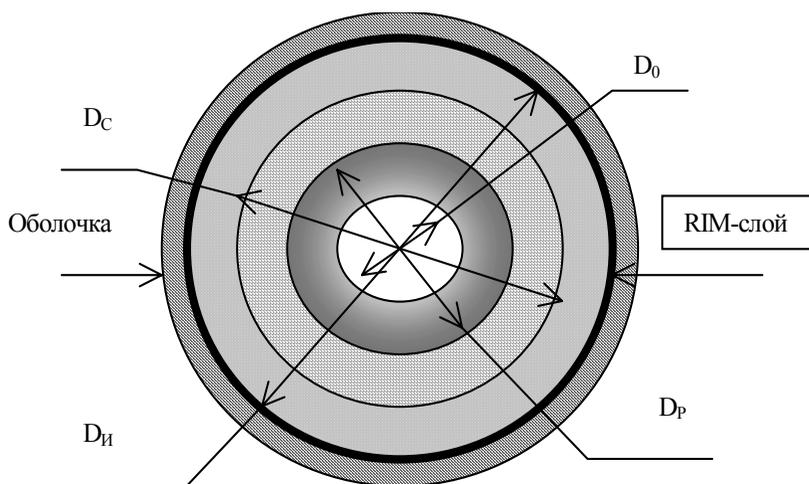


Рис. 2.3. Перестройка структуры сердечника в процессе эксплуатации

Сразу после пуска реактора и выхода на полную мощность, т. е. после установления рабочих температурных распределений в топливе, начинаются существенные изменения его структуры. Выше определенной температурной границы начинается весьма быстрый рост зерен, приводящий к тому, что их размеры становятся во много раз больше по сравнению с первоначальными. Излучение не оказывает влияния на этот эффект. Именно высокая температура и ее градиент приводят к образованию крупных зерен. Их называют равноосными зернами. Плотность топлива в зоне равноосных зерен диаметром D_p повышается до 98 % от теоретической.

Сопутствующим процессом при высокой температуре (особенно в центральной части твэла) является объединение и миграции пор. Их перемещение направлено против температурного градиента (в сторону более высокой температуры) по механизму испарение — конденсация или путем поверхностной диффузии. В конечном счете, поры мигрируют в центр топливной таблетки, формируя или увеличивая центральное отверстие. Возникают очень крупные зерна, называемые столбчатыми кристаллами, которые располагаются подобно спицам в колесе. Эффективная плотность топлива в зоне столбчатых кристаллов диаметром D_c достигает 99 % от теоретической.

Микроструктура топлива на более холодной, периферийной части сердечника при низких и средних выгораниях не отличается от исходной.

При повышении выгорания на поверхности таблетки образуется кольцевой слой (RIM-слой) с низкой плотностью и малым (десятки нанометров) размером зерна. Образование RIM-слоя связано с накоплением радиационных дефектов и их скоплений, являющихся движущей силой процесса рекристаллизации. Плотность топлива уменьшается до 80 — 90 % от теоретической плотности в зависимости от уровня температур и выгораний, а размер зерна уменьшается до 50 — 200 нм.

От микроструктуры топлива зависит теплопроводность, распределение и выход газообразных и летучих продуктов деления, механические и другие свойства. Поэтому важно знать радиальное положение и объемы областей с различной микроструктурой. Это можно сделать путем оценки температурных границ, разделяющих

области равноосной (T_p) и столбчатой (T_c) структур по соотношениям:

$$T_p = \frac{62000}{2,31 \lg t + 26}, \quad T_c = \frac{68400}{2,31 \lg t + 28}, \quad (2.7)$$

где t — время, ч; T — абсолютная температура. Многочисленные наблюдения показали, что зона равноосных зерен образуется при температурах выше 1350 — 1400 °С, а зона столбчатых кристаллов при температурах выше 1700 — 1750 °С.

С учетом баланса количества топлива в любом сечении сердечника (без RIM-слоя) для определения диаметра центрального отверстия можно получить соотношение:

$$D_{и}^2 = \frac{D_p^2(\rho_p - \rho_{и}) + D_c^2(\rho_c - \rho_p) + D_{ц0}^2 \rho_{и}}{\rho_{и}}, \quad (2.8)$$

где $D_{и}$, D_p и D_c — начальный диаметр центрального отверстия, диаметры зон равноосных зерен и столбчатых кристаллов, соответственно; ρ_p и ρ_c — плотность топлива в зонах равноосных и столбчатых кристаллов.

Образование периферийного RIM-слоя было обнаружено сравнительно недавно при увеличении выгорания в водо-водяных реактора до 45 — 55 МВтсут/кг. Для формирования пористой рекристаллизованной структуры в оксидном топливе необходимо определенное сочетание выгорания и температуры топлива. Зависимость пороговых выгораний от температуры оксидного топлива показана на рис. 2.4. При низких температурах перестройка структуры ограничена малой подвижностью радиационных дефектов, при высокой — их отжигом.

Отличительной особенностью периферийной зоны является повышенная концентрация плутония и большее, по сравнению со средним, выгорание топлива. Это является следствием экранирования нейтронов и увеличения вероятности их захвата изотопом ^{238}U с образованием ^{239}Pu на внешних слоях сердечника. Установлено, что выгорание в периферийной зоне (B_{RIM}) связано со средним выгоранием по таблетке ($B_{\text{ср}}$) соотношением: $B_{\text{RIM}} = 1,33 B_{\text{ср}}$.

Поскольку в сердечнике существуют значительные радиальные градиенты температур, а при температурах выше 700 °С, как следует из рис. 2.4, пороговые выгорания формирования рекристаллизованной структуры очень высоки, толщина RIM-слоя ограничена.

В условиях, характерных для эксплуатации топлива реакторов с водой под давлением для толщины RIM-слоя получено выражение: $\delta_{RIM} = 2,34B_{cp} - 32,5$, где δ_{RIM} — толщина слоя в мкм, B_{cp} — среднее выгорание в таблетке, МВтс/кг.

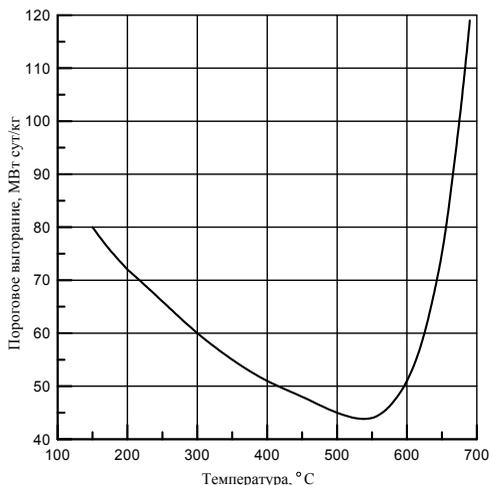


Рис. 2.4. Зависимость пороговых выгораний образования RIM-слоя в оксидном топливе от температуры поверхности таблетки

Образование периферийной структуры ведет к повышению температуры топлива, поскольку RIM-слой имеет большое термическое сопротивление. Свойства RIM-слоя должны обязательно учитываться при проектировании твэлов с повышенным выгоранием, поскольку он непосредственно взаимодействует с оболочкой. Его механические характеристики будут определять силовое взаимодействие с оболочкой. В настоящее время они не изучены. Сообщается об уменьшении твердости на 30 % и увеличении коэффициента концентрации напряжений в два раза при комнатной температуре. Проблемы могут возникнуть с дополнительным выходом продуктов деления из-за повышения средних температур топлива вследствие увеличения термического сопротивления.

2.1.3. Легирование оксидного топлива

Для улучшения физических характеристик активной зоны и повышения безопасности реактора за счет снижения избыточной реактивности топливо может содержать выгорающие поглотители. В качестве последних используют гадолиний и эрбий в виде оксидов. Оксиды гадолиния могут находиться в топливной матрице в виде твердого раствора или отдельной фазы. Концентрация выгорающих поглотителей не превышает, как правило, (5 — 7) %.

Легирование оксидного топлива используют также для получения необходимой микроструктуры и изменения некоторых свойств. Процессы спекания оксидов, выход продуктов деления, характеристики деформирования и многие другие свойства контролируются диффузией. Коэффициент объемной диффузии зависит от концентрации точечных дефектов. Поскольку оксиды урана и плутония относятся к классу ионных соединений, концентрацию точечных дефектов можно изменять с помощью добавок, образующих твердые растворы замещения или внедрения. Так легирование оксидами пентавалентных элементов, например Nb_2O_5 , приводит к образованию вакансий в катионной подрешетке, компенсирующих избыточный электронный заряд. Введение оксидов трехвалентных элементов (оксиды редких земель, железа, хрома и т.д.) может приводить либо к образованию вакансий в анионной подрешетке, либо к изменению валентного состояния урана или плутония.

Для управления процессом спекания и характеристиками деформирования используют легирование соединениями, образующими межзеренную фазу с низкой температурой плавления, например оксидами кремния, хрома и т.д. В случае спекания процессы увеличения плотности и размера зерна контролируются повышенной диффузией через жидкую фазу. При механических нагрузках в процессе эксплуатации топлива граничная фаза обеспечивает легкое скольжение зерен, снижая сопротивление деформированию. Концентрация добавок не превышает десятых долей процента.

2.2. Теплофизические свойства оксидного топлива

Поведение топлива в процессе эксплуатации в значительной степени определяется уровнем и распределением температур.

Практически все эксплуатационные свойства, необходимые для прогнозирования ресурса твэлов, являются функциями температуры. Кроме того, концепция допустимых условий эксплуатации твэла требует выполнения запасов до предельных температур.

2.2.1. Температура плавления оксидного топлива

Диоксид урана стехиометрического состава плавится конгруэнтно. Отклонение от стехиометрии приводит к возникновению температур солидуса и ликвидуса. Анализ большого числа измерений показал, что температура плавления стехиометрического диоксида урана равна 2865 ± 15 °С. Для диоксида плутония температура плавления равна 2428 ± 25 °С. Известны температуры ликвидуса (T_L) и солидуса (T_S) смешанного оксидного топлива:

$$\begin{aligned} T_L &= 2865 - 388,1Y - 30,4Y^2; \\ T_S &= 2865 - 655,3 Y + 336,4 Y^2 - 99,9 Y^3, \end{aligned} \quad (2.9)$$

где Y — концентрация диоксида плутония в относительных единицах. Температура плавления является убывающей функцией отклонения от стехиометрии.

В процессе облучения происходит изменение состава топлива за счет образования растворимых и нерастворимых продуктов деления, новых фаз, а также изменения кислородного коэффициента. В МОХ–топливе происходит также изменение массовой доли плутония и америция. На значение точки плавления облученного топлива оказывают влияние множество факторов, причем влияние одного фактора может быть противоположным влиянию другого.

Продукты деления нерастворимы ни в жидкой, ни в твердой фазах оксидов (рутений, технеций, родий и палладий, частично молибден, а также газообразные и летучие продукты деления) не оказывают значимого влияния на температуру плавления топлива.

Оксиды стронция и бария нерастворимы в матрице топлива, но растворимы в жидкой фазе, на изменение температуры плавления влияют слабо. Растворимые продукты деления присутствуют в виде оксидов образующих твердый раствор в оксидах урана и плутония, то есть размешаются в окисной матрице исходного топлива. К ним относятся редкоземельные элементы, иттрий, ниобий, часть циркония и молибдена. К растворимым продуктам деления также относятся окислы актиноидов, и в первую очередь плутония, кото-

рый образует с диоксидом урана почти идеальный твердый раствор. Образование данных продуктов деления оказывает основное влияние на изменение температуры плавления с ростом выгорания.

Другим фактором, оказывающим влияние на значение температуры плавления, является изменение кислородного коэффициента топлива вследствие облучения. Зависимость температуры плавления оксидного топлива от выгорания показана на рис. 2.5.

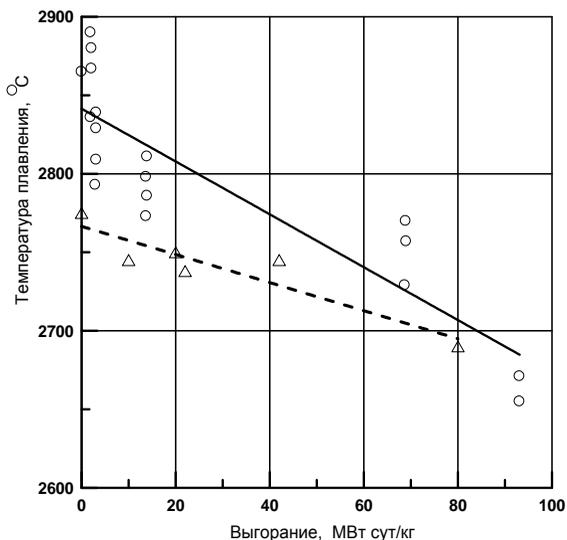


Рис. 2.5. Зависимость температуры плавления топлива от выгорания: o — диоксид урана; Δ — MOX-топливо с содержанием оксида плутония 18 %

Консервативная оценка изменения температуры плавления диоксида урана от выгорания имеет вид: $T_{\text{пл}} = 2780 - 2,89 \cdot B$. Международный банк данных Matpro рекомендует соотношение:

$$T_{\text{пл}} = \frac{2865}{1 + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot B + 1,8 \cdot 10^{-7} \cdot B^2} \quad (2.10)$$

Изменение температуры плавления смешанного MOX-топлива в процессе облучения описывается соотношением:

$$T_{\text{пл}} = \frac{1 - 0,2388 (2 - O / M)}{1 + 0,1811 Y - 0,01100 Y^2} T_{\text{пл}}(UO_2), \quad (2.11)$$

где $T_{\text{пл}}$ — температура плавления облученного смешанного оксидного топлива, °С; $T_{\text{пл}}(\text{UO}_2)$ — температура плавления диоксида урана без облучения (2865 °С); O/M — кислородный коэффициент; $Y = C + 0,16B$; B — выгорание, %; C — массовое содержание оксида плутония в облученном топливе.

2.2.2. Теплоемкость и энтальпия оксидного топлива

Теплоемкость и энтальпия ядерного топлива определяют распределение и уровни температур в нестационарных и аварийных условиях. На рис. 2.6 представлены зависимости теплоемкости диоксидов урана и плутония от температуры. Теоретические соображения и обработка большого числа экспериментальных данных разных авторов позволили получить обобщающие соотношения для расчета теплоемкости и энтальпии в виде (2.12):

$$C_p = \frac{C_1(\Theta/T)^2 \exp(\Theta/T)}{[\exp(\Theta/T) - 1]^2} + 2C_2T + \frac{C_3E_a \exp(-E_a/T)}{T^2}, \quad (2.12)$$

$$H_s(T) - H_s(298) = C_1\Theta \left\{ [\exp(\Theta/T) - 1]^{-1} - [\exp(\Theta/298) - 1]^{-1} \right\} + C_2(T^2 - 298^2) + C_3 \exp(-E_a/T),$$

где $H_s(T) - H_s(298)$ — приращение энтальпии, Дж/кг; C_p — теплоемкость, Дж/кг·К; T — температура, К; Θ — температура Эйнштейна; E_s — энергия активации, деленная на постоянную Больцмана, К. Значения коэффициентов в (2.12) представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2.

Значения и размерность коэффициентов в соотношениях (2.12)

Значение коэффициента	UO ₂	PuO ₂	Размерность
C_1	302,27	322,49	Дж/кг·К
C_2	$8,467 \cdot 10^{-3}$	$1,468 \cdot 10^{-2}$	Дж/кг·К ²
C_3	$8,741 \cdot 10^7$	0	Дж/кг
Θ	548,68	587,41	К
E_a	18,53	—	К

Теплоемкость твердых растворов диоксида плутония и диоксида урана равна:

$$C_p(T) = (1 - Y) C_p(T, \text{UO}_2) + Y C_p(T, \text{PuO}_2), \quad (2.13)$$

где Y — массовое содержание оксида плутония.

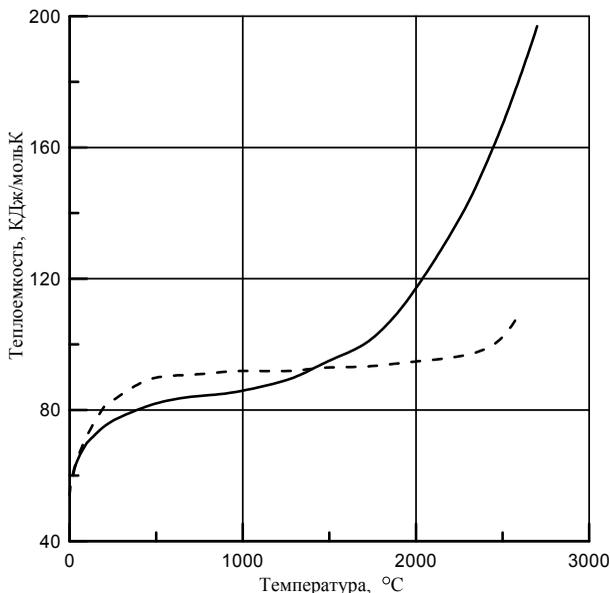


Рис. 2.6. Зависимость теплоемкости диоксида урана (сплошная линия) и диоксида плутония (пунктирная линия) от температуры

Влияние выгорания на теплоемкость определяется изменением постоянной C_2 в соответствии с уравнением: $C_2(B) = C_2(1 + 0,011B)$, в котором выгорание измеряется в %.

Теплоемкость и энтальпия жидкой фазы диоксида урана изменяются с температурой в соответствии с выражениями:

$$C_p = 0,931 + 4,92 \cdot 10^9 / T^2,$$

$$H_s(T) - H_s(298) = 2,98 \cdot 10^6 + 0,931T - 4,92 \cdot 10^9 / T.$$

Теплота испарения диоксида урана и диоксида плутония равна 274 и 248 кДж/кг соответственно.

2.2.3. Теплопроводность оксидного топлива

Оксиды урана и плутония характеризуются низкими значениями коэффициента теплопроводности. Следствием являются большие градиенты температур, достигающих 450 — 500 °С/мм. Температуры в центре сердечника твэла реакторов на быстрых нейтронах достигают 2500 °С. Градиенты при высоких температурах являются причиной радиального и осевого перераспределения топлива и продуктов деления. В случае использования смешанного уран-плутониевого оксидного топлива вследствие более высокого парциального давления пара PuO_2 наблюдается миграция плутония от центра к периферии сердечника. Происходит миграция в более холодные области летучих и других продуктов деления, их накопление в зазоре и на внутренней поверхности оболочки.

На рис. 2.7 показана зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для стехиометрического диоксида урана плотностью 95 %. Аналогичные зависимости для МОХ-топлива с кислородным коэффициентом 1,98 плотностью 95 % представлены на рис. 2.8.

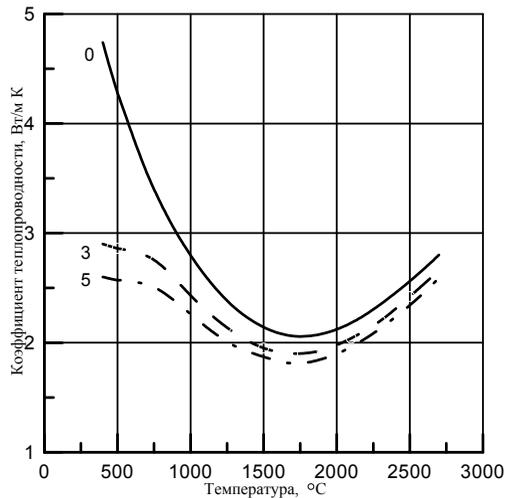


Рис. 2.7. Зависимость коэффициента теплопроводности диоксида урана от температуры. Цифрами у кривых показано выгорание в %

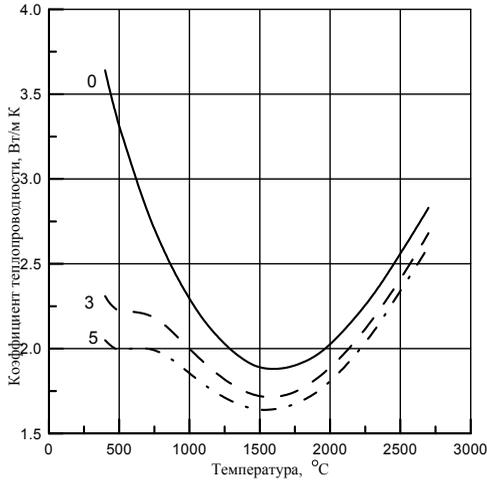


Рис. 2.8. Зависимость коэффициента теплопроводности МОХ-топлива от температуры. Цифрами у кривых показано выгорание в %

Коэффициент теплопроводности оксидного топлива является функцией температуры, состава, плотности и выгорания топлива, что является следствием увеличения рассеяния фононов на дефектах кристаллической решетки, на продуктах деления, новых фазах и границах раздела.

В общем случае влияние различных факторов на коэффициент теплопроводности оксидного топлива можно представить в виде:

$$\lambda(T, x, B, P) = \lambda_d \lambda_n \lambda_p \lambda_r \lambda_{T,x}. \quad (2.14)$$

В выражении (2.14) зависимость теплопроводности диоксида урана теоретической плотности от температуры и отклонения от стехиометрии имеет вид:

$$\lambda_{T,x} = \frac{1}{0,0257 + 3,33x + (2,206 - 6,58x) \cdot 10^{-4} T} + \frac{2,37 \cdot 10^{11}}{T^{5/2}} \exp\left(-\frac{16361}{T}\right). \quad (2.15)$$

Для зависимости коэффициента теплопроводности МОХ-топлива с кислородным коэффициентом 1,95 — 2,00 и содержанием оксида плутония от 3 до 15 % от температуры и отклонения от стехиометрии получено выражение:

$$\lambda_{т,x} = \frac{1,158}{0,035 + 2,85x + (2,86 - 7,15x) \cdot 10^{-4} T} + \frac{2,37 \cdot 10^{11}}{T^{5/2}} \exp\left(-\frac{16361}{T}\right). \quad (2.16)$$

Выражения для других факторов, имеют вид:
для растворимых продуктов деления:

$$\lambda_d = A \cdot \arctan(1/A), \quad A = 1,09/B^{3,265} + 0,0643(T/B)^{1/2};$$

для нерастворимых продуктов деления:

$$\lambda_n = 1 + \frac{0,019B}{3 - 0,019B} \left[1 + \exp\left(-\frac{T - 1200}{100}\right) \right]^{-1};$$

для накопления радиационных дефектов:

$$\lambda_r = 1 - 0,2 \left[1 + \exp\left(\frac{T - 900}{80}\right) \right]^{-1}; \quad (2.17)$$

для пористости топлива и газовых пузырьков:

$$\lambda_p = \frac{1 - P}{1 + (f - 1)P}.$$

В представленных выражениях коэффициент теплопроводности имеет размерность Вт/мК, температура измеряется в Кельвинах, выгорание (B) в процентах, коэффициент формы (f) равен 1,5 отклонение от стехиометрии (x) равно $(O/M - 2)$.

При характерной температуре образования RIM-слоя 500 °C снижение его теплопроводности обусловлено, главным образом,

повышенной пористостью и накоплением продуктов деления. При выгораниях 60 и 80 МВтс/кг коэффициент теплопроводности периферийной зоны уменьшается на 33 и 41 % по сравнению с диоксидом урана, облученным до тех же выгораний.

Легирование диоксида урана снижает его теплопроводность по аналогии с действием растворимых и нерастворимых осколков деления.

2.2.4. Термическое расширение оксидного топлива

Термическое расширение топлива определяет силовое взаимодействие сердечника с оболочкой при изменении мощности реактора. Коэффициент термического расширения диоксида урана равен:

$$\alpha = 4,83 \cdot 10^{-6} - 6,39 \cdot 10^{-10}T + 1,33 \cdot 10^{-12}T^2 - 1,76 \cdot 10^{-17}T^3, \quad (2.18)$$

в интервале температур 273 – 923 К, и

$$\alpha = 1,18 \cdot 10^{-5} - 5,01 \cdot 10^{-9}T + 3,76 \cdot 10^{-12}T^2 - 6,13 \cdot 10^{-17}T^3,$$

в интервале температур 273 – 1823 К.

Для смешанного уран-плутониевого оксидного топлива стехиометрического состава и диоксида урана коэффициенты термического расширения практически одинаковы. Для достехиометрических составов наблюдается уменьшение коэффициента расширения, так что $\alpha_{\text{МОХ}} = \alpha(1 - 3,9x)$.

Изменение плотности оксидного топлива от температуры определяется соотношением $\Delta\rho/\rho = -3\alpha$. Плотность расплава диоксида урана равна (8,1 — 8,5) г/см³.

2.3. Механические свойства оксидного топлива при кратковременном нагружении

2.3.1. Характеристики упругости оксидного топлива

Модуль упругости первого рода (модуль Юнга) диоксида урана стехиометрического состава зависит от пористости и температуры:

$$E = 2,33 \cdot 10^5(1 - 2,75P)(1 - 1,09 \cdot 10^{-4}T), \quad (2.19)$$

где E — модуль упругости, МПа; P — пористость в относительных единицах; T — температура в Кельвинах. Зависимость модуля уп-

ругости диоксида урана и MOX-топлива от нестехиометрии и содержания оксида плутония определяется выражением:

$$E_{\text{MOX}} = E \exp(-CX)(1 + 0,15Y). \quad (2.20)$$

В последнем выражении E_{MOX} — модуль упругости смешанного топлива или диоксида урана; значение E определяется уравнением (2.19), Y — относительное содержание диоксида плутония; значение C равно 1,34 и 1,75 для топлива застехиометрического и достехиометрического состава соответственно.

Коэффициент Пуассона является слабой функцией пористости и практически не зависит от температуры до 1300 °С. Типичное значение коэффициента Пуассона — 0,316.

При известных значениях модуля Юнга и коэффициента Пуассона, модуль сдвига может быть вычислен по соотношению:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)}. \quad (2.21)$$

2.3.2. Характеристики прочности и пластичности оксидного топлива

Зависимость предела прочности диоксида урана с размером зерна 15 мкм от температуры и относительной пористости аппроксимируется соотношением:

$$\sigma_B = (118 + 0,025T)(1 - 2,9P), \quad (2.22)$$

где σ_B — предел прочности, МПа.

Соотношение справедливо до температур 1200 — 1300 °С. Выше этих температур предел прочности резко уменьшается и при 1600 °С составляет примерно 50 МПа. Предел прочности зависит от размера зерна и размера пор. Регрессионный анализ влияния пористости, размера зерна и размера пор дает следующую зависимость при комнатных температурах:

$$\sigma_B = 403,2 \exp(-6,17P) (d + 6D)^{-0,29}, \quad (2.23)$$

d — размер зерна, мкм; D — размер поры, мкм.

Легирование диоксида урана, особенно с образованием вторых фаз и выделений по границам зерна, снижает предел прочности

диоксида урана. На рис. 2.9 показаны зависимости предела прочности от температуры для диоксида урана, изготовленного по технологии производства топлива для твэлов реактора ВВЭР-1000 и диоксида урана, легированного оксидом ниобия и алюмосиликатом ($2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$).

Температура хрупко-пластического перехода ($T_{\text{хп}}$, К) диоксида урана в зависимости от скорости деформирования равна:

$$T_{\text{хп}} = \frac{23700}{12,4 - \lg v}, \quad (2.24)$$

где v — скорость деформирования, 1/с.

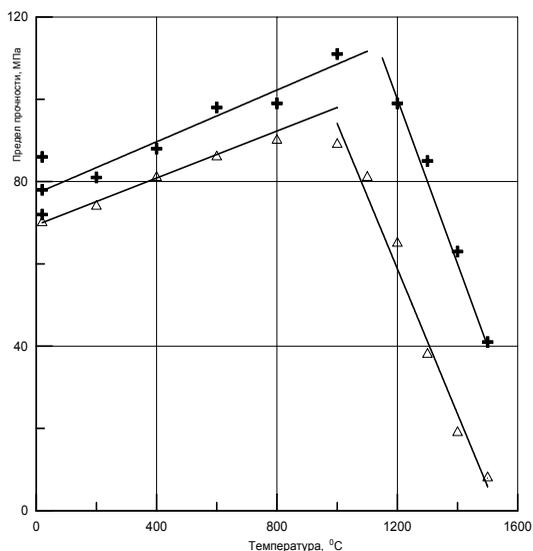


Рис. 2.9. Зависимость предела прочности от температуры. Скорость деформирования 10^{-2} 1/с: + — исходный состав; Δ — легированный диоксид урана

Предел пропорциональности для скорости 10^{-1} 1/ч равен:

$$\sigma_{\text{III}} = 3,38 \cdot 10^{-3} \left[T \exp\left(\frac{41500}{T}\right) \right]^{-0,236}. \quad (2.25)$$

Оксидное топливо является слабо упрочняющимся материалом. По этой причине предел текучести практически совпадает с напряжениями течения.

Предел текучести диоксида урана зависит от температуры, скорости деформирования структуры и состава (рис. 2.10).

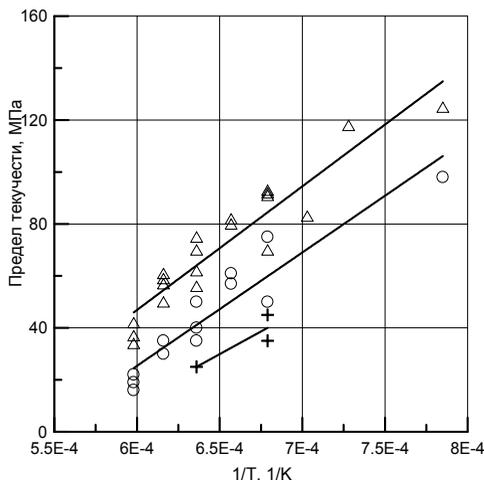


Рис. 2.10. Зависимость предела текучести от температуры: \circ, Δ — скорость $8 \cdot 10^{-4}$ и $9 \cdot 10^{-3}$ 1/ч, плотность $10,6 \text{ г/см}^3$, $+ -$ скорость $8 \cdot 10^{-3}$ 1/ч, плотность $10,4 \text{ г/см}^3$

Результаты, представленные на рисунке, могут быть описаны уравнением:

$$\sigma_{0,2} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{Q}{RT} - \ln \frac{A}{v} \right).$$

В последнем выражении $\alpha = 0,192 \pm 0,006$ 1/Мпа – чувствительность к скорости деформирования, $Q/R = 456000$, К (Q — энергия активации ползучести, R — газовая постоянная), v — скорость деформирования, 1/ч, $A = 1,75 \cdot 10^{17}$ 1/ч.

В процессе облучения следует различать изменение предела текучести от интенсивности облучения и выгорания. Как показано на рис. 2.11, предел текучести увеличивается с выгоранием, однако при одинаковых выгораниях предел текучести облучаемого диоксида всегда ниже, чем не облучаемого. Зависимость прироста предела текучести от выгорания аппроксимируется зависимостью:

$$\Delta\sigma = 9,8 \cdot 10^{-8} (\Phi t)^{0,43}. \quad (2.26)$$

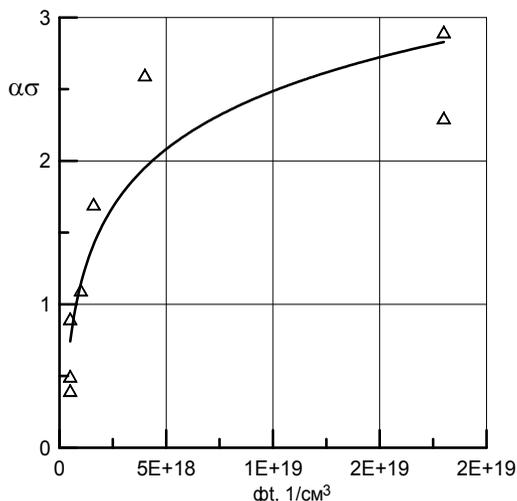


Рис. 2.11. Зависимость приращения предела текучести от выгорания: температура облучения — 260 °С; температура испытаний — 1200 — 1300 °С

Облучение снижает температуру хрупко-пластического перехода и незначительно повышает предел прочности.

2.4. Ползучесть оксидного топлива

Основные данные по влиянию состава и структуры на ползучесть оксидного топлива получены без облучения при испытаниях в области температур выше 1100 °С. Найденные для термической ползучести закономерности сохраняются и в испытаниях при облучении в указанном интервале температур. Кроме того, при температурах выше 1400 °С значения скоростей термической и радиационной ползучести примерно одинаковы. По этой причине, прежде чем перейти к обсуждению влияния облучения, рассмотрим основные зависимости, найденные экспериментально для ползучести без облучения.

2.4.1. Ползучесть оксидного топлива в термических условиях

В настоящее время считается установленным, что при напряжениях $\sigma < 40$ МПа скорость ползучести диоксида урана зависит от напряжений по линейному закону. В области более высоких на-

пряжений наблюдается степенная зависимость с показателем степени от 4 до 5. В большинстве расчетных кодов (LIFE, SATURN, URANUS, СТАРТ и др.) для описания зависимости скорости ползучести от напряжения используется соотношение: $\xi = A\sigma + B\sigma^{4,5}$, где A и B — параметры, зависящие от температуры, состава и структуры диоксида. В ряде случаев для описания результатов пользуются обобщенной зависимостью $\xi = A_1Sh(\alpha\sigma)$, которая описывает и линейную и степенную составляющие. Типичные зависимости скорости ползучести от напряжения без облучения показаны на рис. 2.12 и 2.13.

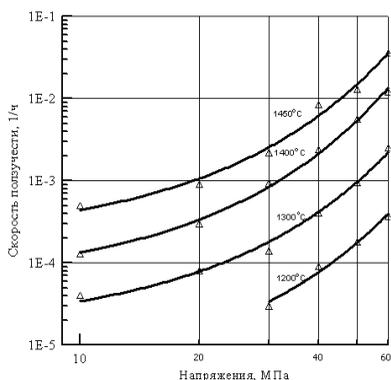


Рис. 2.12. Зависимость скорости ползучести диоксида урана с кислородным коэффициентом 2,004 от напряжения при различных температурах

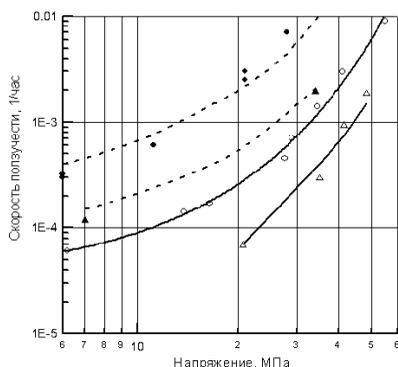


Рис. 2.13. Зависимость скорости ползучести от напряжения для МОХ-топлива с О/М = 1,95: Δ — $T = 1475^\circ\text{C}$, \circ — $T = 1550^\circ\text{C}$ и 2,00, \blacktriangle — $T = 1475^\circ\text{C}$, \bullet — $T = 1550^\circ\text{C}$

Скорость ползучести в термических условиях зависит от температуры по термоактивационному закону Аррениуса. В области линейной зависимости скорости от напряжения измеренные значения кажущейся энергии активации изменяются от 170 до 440 кДж/моль для диоксида урана и от 280 до 600 для МОХ-топлива в зависимости от кислородного потенциала, влияние которого будет рассмотрено ниже. В области степенной ползучести энергия активации выше на 50 — 100 кДж/моль, что обусловлено сменой диффузионного механизма деформации на дислокационный.

В большинстве проведенных исследований стационарная скорость ползучести оксидного топлива в термических условиях при напряжениях ниже 30 — 50 МПа обратно пропорциональна квадрату размера зерна. Такая зависимость характерна для ползучести, контролируемой диффузией в объеме зерна. При более высоких напряжениях скорость ползучести от размера зерна не зависит, что соответствует дислокационным механизмам ползучести. Переходные напряжения (смена доминирующего механизма) повышаются с уменьшением размера зерна и температуры.

С повышением пористости скорость ползучести диоксида урана увеличивается. Наблюдаемые результаты в интервале изменения плотности $\rho = (92 — 98) \%$ от теоретической аппроксимировались соотношением: $\xi \sim 1/(\rho - 87,7)$. Для описания зависимости скорости ползучести от пористости использовалось так же выражение: $\xi \sim 1 + 0,31P^{1,8}$, где P — пористость, %. В других исследованиях показатель степени для пористости принимался равным 2.

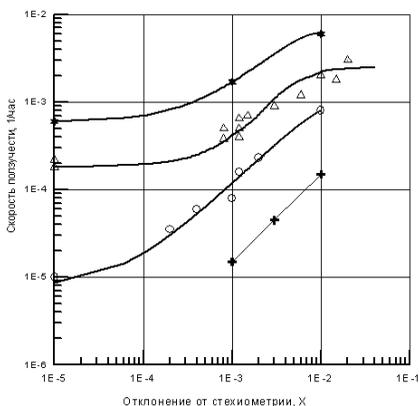


Рис. 2.14. Зависимость скорости ползучести от нестехиометрии:

* , Δ , o, + — $T = 1400, 1350, 1250, 1100$ °C,
 $\sigma = 20$ МПа

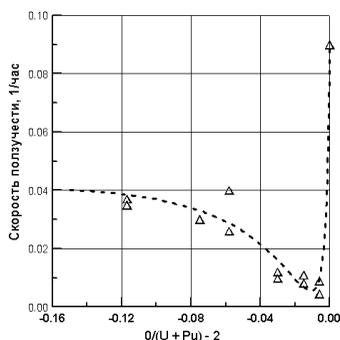


Рис. 2.15. Зависимость скорости ползучести от нестехиометрии:

$T = 1500$ °C, $\sigma = 69$ МПа

Отклонение диоксида урана от стехиометрического состава приводит к увеличению скорости ползучести и изменению кажущейся энергии активации ползучести. Поскольку кислородный коэффициент диоксида урана определяется кислородным потенциалом атмосферы испытаний, для получения надежных результатов

необходим контроль этого параметра. Именно отклонением от стехиометрии, в основном, объясняется отличие данных по ползучести диоксида урана, полученные разными авторами. Зависимость скорости ползучести от нестехиометрии для диоксида урана плотностью 97 %, с размером зерна 7 мкм показана на рис. 2.14.

Влияние отклонения от стехиометрии на скорость ползучести уран-плутониевого оксидного топлива с содержанием диоксида плутония 25 %, плотностью 97 % от теоретической без облучения показано на рис. 2.15.

Легирование оксидного топлива оксидами пяти и трех валентных металлов, образующими твердый раствор, как правило, повышает скорость ползучести. Это вызвано увеличением коэффициента диффузии за счет образования дополнительных точечных дефектов, обеспечивающих электрическую нейтральность кристалла. Легирование оксидами, образующими фазы по границам зерен увеличивает скорость ползучести за счет активации зернограничной моды деформации. Нерастворимые фазы, как правило, уменьшают скорость ползучести.

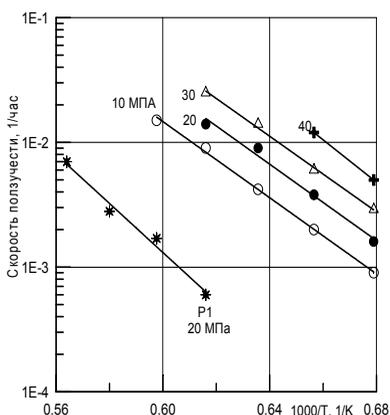


Рис. 2.16. Зависимость скорости ползучести диоксида урана, легированного оксидами железа и оксидом ниобия от обратной температуры

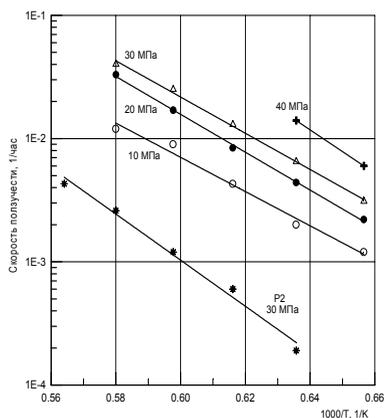


Рис. 2.17. Зависимость скорости ползучести диоксида урана, легированного муллитом и оксидом ниобия от обратной температуры

На рис. 2.16 представлены зависимости скорости ползучести диоксида урана с добавками 0,1 % сурика (смеси оксидов — Fe_2O_3 ,

FeO, SiO₂, Al₂O₃) и 0,2 % Nb₂O₅ от обратной температуры. Аналогичные зависимости для диоксида урана, легированного 0,25 % муллита (2SiO₂ 3Al₂O₃) и 0,1 % Nb₂O₅ представлены на рис. 2.17. В качестве сравнения на этих рисунках показаны значения скоростей ползучести для диоксида урана без добавок (партия P1). Анализ данных показал, что добавки повышают скорость ползучести более чем на порядок.

2.4.2. Радиационная ползучесть оксидного топлива

При обобщении экспериментальных данных по радиационной ползучести оксидного топлива обычно рассматривают две области температур. В высокотемпературной области наблюдается увеличенная облучением термоактивированная ползучесть. Закономерности ее изменения от температуры, напряжения и особенностей структуры качественно подобны закономерностям, найденным для термической ползучести. Степень увеличения скорости под облучением зависит от плотности деления и уровня температур. В низкотемпературной области скорость ползучести слабо зависит от температуры и определяется практически полностью радиационными эффектами. Условной границей этих областей считается температура $(0,4 - 0,45)T_{пл}$, где $T_{пл}$ — температуры плавления.

Как правило, на ранних стадиях облучения наблюдается непрерывное уменьшение скорости ползучести. Имеющиеся данные показывают, что нестационарная ползучесть является определяющей до выгораний $(0,5 - 1,0) \cdot 10^{20}$ дел/см³. Типичные зависимости скорости ползучести от выгорания показаны на рис. 2.18.

Уменьшение скорости ползучести в области низких температур связано с радиационным упрочнением (накоплением радиационных дефектов). При малых выгораниях существенным может быть влияние радиационного уплотнения.

Изменение скорости радиационной ползучести диоксида урана при увеличении выгорания описывается степенным или экспоненциальным законом. Стационарная стадия наступает при деформации (0,3 — 1) %. Время или выгорание до достижения стационарной стадии зависят от температуры испытаний и уменьшаются при ее увеличении. В области высоких температур длительность нестационарной стадии определяется в большей степени деформационным упрочнением.

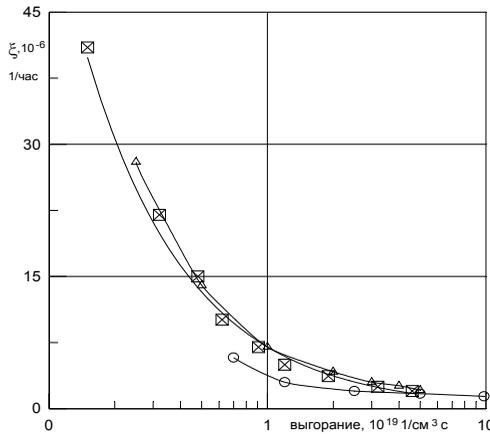


Рис. 2.18. Зависимость скорости ползучести диоксида урана от выгорания:
 \boxtimes — $T = 530$ °C; Δ — $T = 780$ °C; O — $T = 650$ °C

После достижения выгораний 10^{21} дел/см³ (4, 2 %) для диоксида урана наблюдалось увеличение скорости радиационной ползучести в области низких температур. При выгораниях $2 \cdot 10^{21}$ дел/см³ скорость ползучести увеличивалась в 6 раз по сравнению со стационарным значением. Увеличение скорости связывают с развитием пористости и накоплением продуктов деления. Следует отметить, что подобных эффектов для смешанного уран-плутониевого топлива не установлено.

По имеющимся данным скорость стационарной радиационной ползучести оксидного топлива в области низких температур линейно изменяется с напряжением в интервале 5 — 50 МПа. В единичных испытаниях при выгораниях выше $7 \cdot 10^{20}$ дел/см³ отмечена степенная зависимость с показателем степени меньше 1,5. Как правило, результаты экспериментов по радиационной ползучести представляют в виде: $\xi_{\text{ф}} \sim (\sigma - \sigma_0)$, где σ_0 — пороговые напряжения, изменяющиеся от 5 до 20 МПа в зависимости от плотности топлива и температуры.

При высоких температурах влияние напряжения на скорость радиационной ползучести можно представить в виде суммы двух членов — линейного и степенного. Напряжения перехода от линейного к степенному закону зависят от размера зерна, и для диоксида урана с средним размером зерна 15 мкм составляют примерно

40 МПа. Показатель степени при напряжениях выше 40 МПа изменяется от 3 до 5.

Для диоксида урана и МОХ–топлива в области низких температур в интервале ($3 \cdot 10^{12} — 2,5 \cdot 10^{14}$) дел/см³с наблюдается линейная связь между скоростью стационарной ползучести и плотностью делений. В области температур 250 — 850 °С для расчета скорости ползучести диоксида урана предложено соотношение:

$$\xi_{\Phi} = (5,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-21} \sigma \Phi, \quad (2.27)$$

где скорость радиационной ползучести — ξ_{Φ} имеет размерность 1/ч, напряжения — МПа, плотность делений — Φ подставляется в дел/см³с. Выражение (2.27) описывает среднее значение скорости в указанном интервале температур.

Зависимость скорости радиационной ползучести оксидного топлива от температуры для плотности деления 10^{13} дел/см³с при напряжении 30 МПа показана на рис. 2.19.

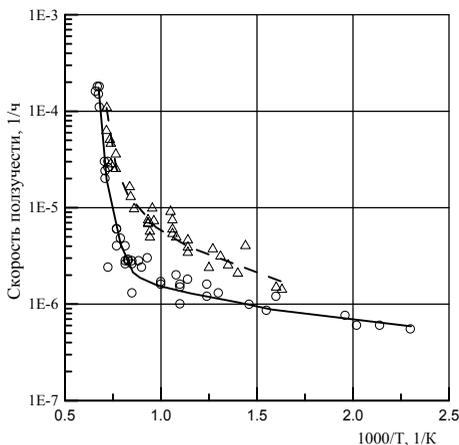


Рис. 2.19. Зависимость скорости радиационной ползучести оксидного топлива от обратной температуры: о — диоксид урана; Δ — смешанное уран-плутониевое оксидное топливо

В области высоких температур для ползучести оксидного топлива справедлива термоактивационная зависимость типа Аррениуса. Энергия активации радиационной ползучести несколько ниже, чем термической. Анализ показывает, что радиационное увеличе-

ние скорости ползучести пропорционально плотности делений, причем с повышением температуры влияние облучения снижается. При температурах выше 1450 °C скорости радиационной и термической ползучести практически равны. Влияние плотности деления на скорость ползучести диоксида урана показано на рис. 2.20.

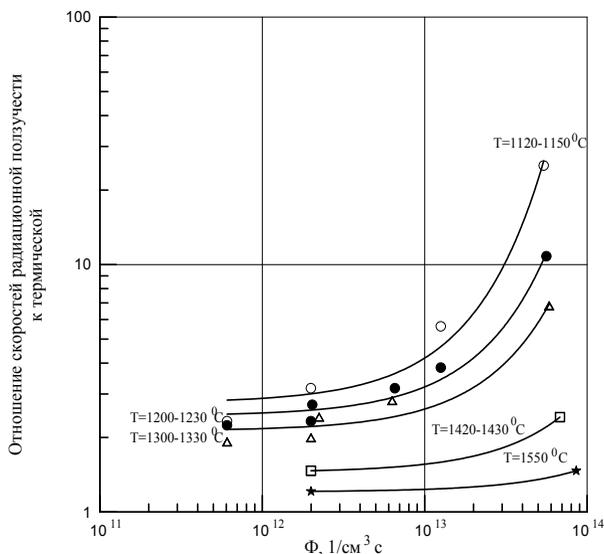


Рис. 2.20. Зависимость степени увеличения термической ползучести диоксида урана под действием облучения от плотности деления

При низких температурах наблюдается слабая зависимость скорости ползучести от температуры, которая характеризуется энергией активации 20 кДж/моль при 900 — 800 °C и 0,05 кДж/моль в области 300 — 100 °C.

Результаты по радиационной ползучести диоксида урана различной пористости при низких температурах аппроксимируются соотношением:

$$\xi_{\Phi} = \xi_0(1 + AP^m), \quad (2.28)$$

где P — пористость, %, ξ_0 — скорость ползучести диоксида урана теоретической плотности. Величины A и m равны 0,31 и 1,8.

При высоких температурах зависимость скорости ползучести от размера зерна в процессе облучения аналогична зависимости, най-

денной для термической ползучести. При испытаниях диоксида урана с размером зерна 8 и 44 мкм в процессе облучения в области низких температур не обнаружено значимых различий результатов при изменении напряжений от 5 до 40 МПа. Сравнение скоростей ползучести топлива с размером зерна 10 и 25 мкм, полученных различными авторами, показало отсутствие систематических отличий данных в низкотемпературной области. На основании этого можно утверждать, что скорость радиационной ползучести не зависит от размера зерна. Если считать, что ползучесть контролируется диффузией точечных дефектов, это означает наличие мощных, альтернативных границе зерна, стоков радиационных дефектов.

2.4.2. Обобщение экспериментальных данных по ползучести оксидного топлива

Для расчета скорости ползучести смешанного оксидного топлива используются эмпирические соотношения, рекомендованные библиотекой по свойствам реакторных материалов Matpro. Эти соотношения не учитывают влияние отклонения от стехиометрии на скорость ползучести и энергию активации. По этой причине отличие результатов расчета от экспериментальных данных составляет два порядка. Не являясь следствием физических представлений о ползучести, рекомендации Matpro непригодны не только для экстраполяции, но и для интерполяции экспериментальных данных.

Анализ закономерности изменения скорости ползучести, представленный выше, позволяет утверждать, что в области низких напряжений деформация контролируется диффузионным механизмом типа Набарро — Херринга, при более высоких напряжениях процессами переползания дислокаций. Следовательно, в широком интервале изменения напряжений скорость ползучести (ξ) может быть описана суммой двух членов:

$$\xi = \frac{A\sigma D}{d^2} + B\sigma^{4.5} D, \quad (2.29)$$

где A и B — постоянные, зависящие от состава и структуры топлива; d — размер зерна; D — коэффициент диффузии катионов.

Коэффициент объемной диффузии зависит от концентрации точечных дефектов. Концентрация дефектов определяется из системы уравнений, включающей закон действующих масс для дефектов Шотки, пар Френкеля в подрешетке кислорода и металла, а также условие электронейтральности, связывающее отклонение от стехиометрии и число дефектов в кислородной подрешетке.

Действие облучения описывается увеличением концентрации точечных дефектов с учетом преимущественного поглощения промежуточных атомов дислокациями. Энергия активации ползучести определяется энтальпий образования и миграции дефектов.

В результате использования физической модели получены рекомендации для расчета скорости ползучести оксидного топлива.

Для скорости ползучести диоксида урана без облучения:

$$\xi_T = f(X, T)(1 + 0,31P^{1,8}) \left[1,9 \cdot 10^6 \frac{\sigma}{d^2} + 2,8\sigma^{4,5} \exp\left(-\frac{5800}{T}\right) \right],$$

$$f(X, T) = \frac{\exp(-22000/T) \left[\sqrt{X^2 + 123 \exp(-22400/T)} + X \right]^2}{1 + 4 \cdot 10^3 X^2}. \quad (2.30)$$

Общее выражение для расчета скорости радиационной ползучести диоксида урана имеет вид:

$$\xi_p = \left[\frac{2,7 \cdot 10^{-14}}{2 \cdot 10^5 - 31,2T} \sigma R + 7,3 \cdot 10^{-12} \sigma \sqrt{R} \exp\left(-\frac{5200}{T}\right) \right] (1 + 0,31P^{1,8}) + \xi_T,$$

$$R = \frac{\Phi}{1 + \frac{10^{-18} \Phi}{10^{-20} \Phi + \lambda} \left[1 - \exp\left(-\left(10^{-20} \Phi + \lambda\right)t\right) \right]}, \quad (2.31)$$

$$\lambda = 10^{11} \exp\left(-\frac{52400}{T}\right).$$

Представленные выше соотношения описывают как зависимость скорости ползучести от выгорания, так и стационарную радиационную ползучесть при выгораниях больше 10^{20} 1/см^3 .

Для расчета скорости стационарной ползучести в качестве R необходимо подставлять стационарное значение:

$$R_c = \frac{\Phi}{1 + \frac{10^{-18}\Phi}{10^{-20}\Phi + \lambda}}. \quad (2.32)$$

Для стационарной скорости низкотемпературной радиационной ползучести диоксида урана ($T < 900$ °C, $R_c = \Phi/101$):

$$\xi_p = \left[\frac{2,7 \cdot 10^{-16}}{2 \cdot 10^5 - 31,2T} \sigma \Phi + 7,3 \cdot 10^{-13} \sigma \sqrt{\Phi} \exp\left(-\frac{5200}{T}\right) \right] (1 + 0,31P^{1,8}) + \xi_T. \quad (2.33)$$

В диоксиде урана деформация контролируется диффузией катионов урана по вакансиям. В случае достехиометрического оксидного топлива значительная концентрация вакансий возможна только для составов, близких к стехиометрическим. Таким образом, деформация контролируется суммарным диффузионным потоком катионов: по вакансионному механизму и по механизму вытеснения. Именно по этой причине в зависимости скорости ползучести МОХ-топлива от нестехиометрии наблюдается минимум, отражающий смену доминирующего механизма.

Для расчета скорости термической ползучести смешанного уран-плутониевого оксидного топлива (МОХ) получено следующее выражение:

$$\begin{aligned} \xi_T = & \left[\frac{A(P, C)\sigma}{d^2} + B(P, C)\sigma^{4,5} \exp\left(-\frac{18600}{T}\right) \right] \times \\ & \times \left[\frac{165}{R} \exp\left(-\frac{80200}{T}\right) + \frac{R}{1 + 480 X^2} \exp\left(-\frac{44200}{T}\right) \right], \\ R = & \left(\sqrt{X^2 + 82 \exp\left(-\frac{29100}{T}\right)} - X \right)^2, \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$A(P, C) = 3,1 \cdot 10^{10} \exp(0,19P + 3,6C),$$

$$B(P, C) = 1,2 \cdot 10^7 \exp(0,1P + 3,6C).$$

Скорость ползучести МОХ-топлива в процессе облучения описывается соотношением:

$$\xi_p = \left[\frac{3,8 \cdot 10^{-16}}{2,5 \cdot 10^5 - 20T} \sigma \Phi + 2,3 \cdot 10^{-10} \sigma \sqrt{\Phi} \exp\left(-\frac{10500}{T}\right) \right] (1 + 0,31 P^{1,8}) + \xi_T. \quad (2.35)$$

Первый член в полученном уравнении соответствует радиационной ползучести по механизму взаимодействия радиационных дефектов с дислокациями, второй — диффузии радиационных дефектов.

В представленных соотношениях T — температура, К; σ — напряжение, МПа; Φ — плотность деления, $1/\text{см}^3\text{с}$; P — пористость, %; d — размер зерна, мкм; ξ_T — скорость термической ползучести, $1/\text{ч}$; C — концентрация диоксида плутония, %, ξ_p — скорость ползучести под облучением, $1/\text{ч}$.

Расчетные рекомендации верифицированы по зарубежным и отечественным экспериментальным данным для термической и радиационной ползучести диоксида урана и МОХ-топлива в интервалах температур 200 — 2000 °С, напряжений (6 — 120) МПа, плотностей делений ($7 \cdot 10^{12}$ — $2,5 \cdot 10^{14}$) $1/\text{см}^3\text{с}$. Плотность топлива изменялась от 88 до 98 %, размер зерна от 5 до 55 мкм, содержание оксида плутония в смешанном топливе от нуля до 25 %.

2.5. Изменение объема оксидного топлива в процессе облучения

Объем оксидного топлива в процессе эксплуатации изменяется за счет процессов радиационного уплотнения и распухания. Распухание обусловлено накоплением продуктов деления. Радиационное уплотнение контролируется процессами изменения размеров и концентрации пор. Изменение объема топлива в процессе облучения приводит к силовому взаимодействию топлива с оболочкой

(ВТО) и ее деформации. Напряжения, действующие на оболочку, определяются равновесием скорости объемных изменений и скорости ползучести.

2.5.1. Распухание оксидного топлива

Распухание топлива может быть вызвано следующими причинами: накоплением продуктов деления, имеющих больший объем, чем объем разделившихся атомов; формоизменением отдельных зерен; образованием пор в результате слияния мигрирующих вакансий; увеличением объема пор в результате накопления в них газовых продуктов деления; увеличением размера пор вследствие их слияния при миграции.

В зависимости от температуры облучения относительное значение этих процессов меняется. При температурах меньше $0,3T_{пл}$ распухание определяется, в основном, накоплением продуктов деления, их химическим состоянием и слабо зависит от температуры, состава топлива и технологии его получения. Теоретическое значение предельного распухания в результате накопления твердых продуктов деления оценивается равным 0,32 % на 1 % выгорания (в предположении о полном заполнении вакантных мест в решетке) и 1,3 % на 1 % выгорания, если принять, что все вакантные места остаются свободными. Экспериментальные данные, полученные при низких температурах, не позволяют определенно разделить распухание от накопления твердых и газообразных продуктов деления. Прирост объема топлива вследствие накопления продуктов деления при низких температурах выражается зависимостью:

$$\frac{\Delta V}{V} = KB, \quad (2.36)$$

где $K = (0,7 — 1,5)$ % на процент выгорания.

В расчетах при повышенных выгораниях обычно используют значение скорости распухания 1 % на 1 % выгорания.

В области температур $(0,3 — 0,5) T_{пл}$ изменение объема определяется накоплением атомов–продуктов деления, образованием пор при слиянии вакансий и увеличением объема пор под действием газообразных продуктов деления. Скорость распухания в

этой области температур зависит от структуры и технологии получения топлива. Все это значительно снижает надежность расчетных оценок и требует экспериментальных исследований.

При температурах выше $0,5T_{пл}$ набухание контролируется, в основном, увеличением объема пор под действием внутреннего давления газовых осколков и процессами слияния и укрупнения пор вследствие их миграции в поле градиента температур. Пластичная матрица не оказывает достаточного сопротивления росту газовых пор.

В зависимости от продолжительности облучения процесс набухания может быть разделен на две стадии: начальную, на которой число и размер пор существенно изменяются в результате процессов коалесценции, и квазистационарную, на которой поры укрупняются настолько, что их увеличение (и изменение размеров) протекает весьма медленно. Сложность и многообразие процессов набухания затрудняет создание какой-либо единой расчетной модели. Поэтому при анализе работоспособности твэла используют в основном экспериментальные данные.

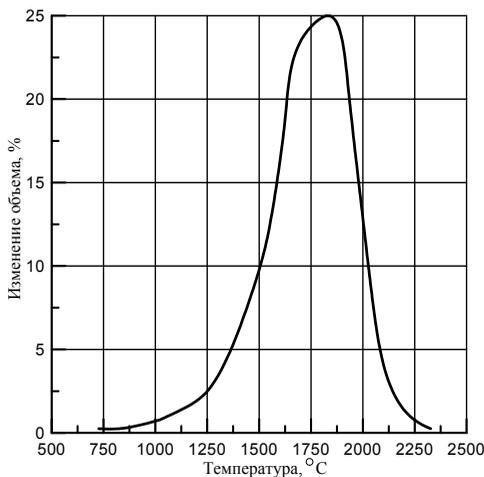


Рис. 2.21. Зависимость изменения объема диоксида урана от температуры при выгорании 10^{20} дел/см³

На рис. 2.21 показана зависимость набухания от температуры. При температурах ниже $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ изменение объема контролируется накоплением твердых осколков деления. По мере повышения тем-

пературы и активации диффузии развивается газовое распухание путем образования и роста газовых пор. Максимальная величина распухания наблюдается в интервале температур 1800 — 1900 °С. При более высоких температурах распухание снижается за счет увеличения выхода газообразных продуктов деления из топлива.

Зависимости изменения объема диоксида урана от выгорания при разных температурах представлены на рис. 2.22.

Для расчета распухания зависимости распухания от температуры и выгорания получено следующее аппроксимирующее соотношение:

$$\frac{\Delta V}{V} = 8,8 \cdot 10^{-50} B(2800 - T)^{11,73} \exp[-0,0162(2800 - T) - 8 \cdot 10^{-21} B],$$

где T — температура, К; B — выгорание, дел/см² (1% выгорания равен $2,4 \cdot 10^{20}$ дел/см³).

Легирование диоксида урана алюмосиликатами и увеличение зерна снижают скорость распухания, как показано на рис. 2.23.

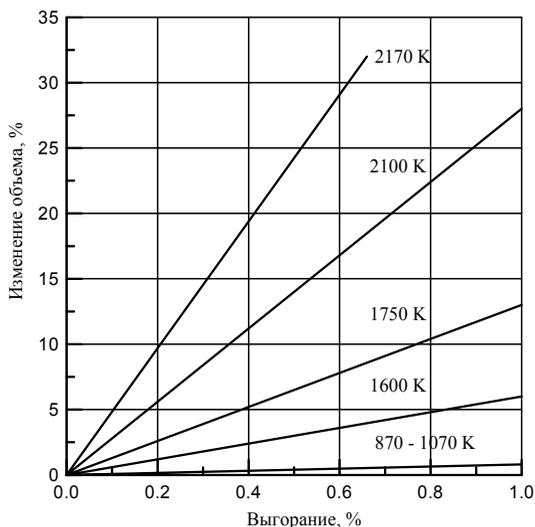


Рис. 2.22. Зависимость распухания диоксида урана от выгорания при различных температурах. Цифрами показаны температуры в Кельвинах

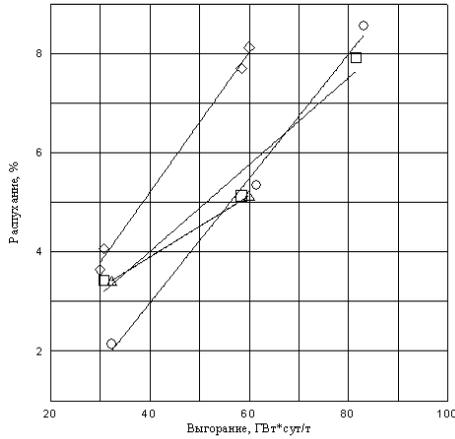


Рис. 2.23. Зависимость распухания диоксида урана от выгорания: о, Δ — UO_2 , размер зерна 9 и 48 мкм; \square — UO_2 , легированный алюмосиликатами, размер зерна 45 мкм; \diamond — UO_2 , легированный оксидами ниобия и титана, размер зерна 80 мкм

В твэлах реакторов на быстрых нейтронах для уменьшения силового взаимодействия сердечника из смешанного оксидного топлива с оболочкой плотность топлива выбирается значительно ниже по сравнению с топливом для тепловых реакторов. По этой причине особый интерес для анализа работоспособности твэла имеет зависимость скорости распухания от плотности.

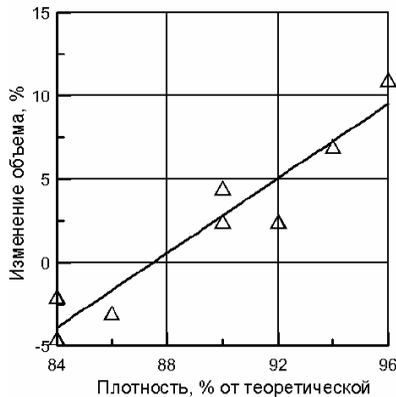


Рис. 2.24. Влияние исходной плотности на изменение объема смешанного оксидного топлива при выгорании 10 %

Для области низких температур зависимость изменения объема уран-плутониевого топлива при выгорании 10 % от пористости показана на рис. 2.24.

При малой плотности происходит уменьшение объема за счет радиационного уплотнения топлива.

Скорость распухания уменьшается с ростом пористости. Это связано с аккомодацией увеличения объема топлива порами. При пористости (4 — 6) %, характерной для топлива твэлов реакторов ВВЭР, скорость распухания составляет (0,8 — 0,9) % на процент выгорания.

2.5.1. Радиационное уплотнение оксидного топлива

С уплотнением диоксида урана в процессе облучения в реакторе впервые столкнулись при анализе состояния облученных твэлов, когда было обнаружено смятие оболочек в зазорах между таблетками. Причина появления таких зазоров связана с уменьшением высоты топливного столба из-за уплотнения диоксида урана в процессе облучения. Радиационное уплотнение приводит также к уменьшению диаметра таблетки, увеличению зазора между топливом и оболочкой и, следовательно, термического сопротивления. Следствием этого является рост температуры топлива и интенсификация выхода продуктов деления, что оказывает отрицательное влияние на работоспособность твэла. Для изучения процесса уплотнения и определения способов его снижения проведены широкие теоретические и экспериментальные исследования. Анализ результатов позволил выяснить основные закономерности уплотнения.

Процесс уплотнения определяется структурой топлива: исходной плотностью, размером зерна, размером пор и их распределением по размерам. На рис. 2.25 и 2.26 представлены зависимости максимального изменения плотности диоксида урана в процессе облучения от размера зерна и содержания мелких пор.

Размерная стабильность облучаемого оксидного топлива исходной пористостью 9 — 4 % повышается при увеличении размера зерна до 10 — 30 мкм, размера пор до 2 — 4 мкм, а также при увеличении температуры спекания до 2000 — 2100 К.

Скорость уплотнения снижается с увеличением выгорания. Уплотнение прекращается при достижении выгорания 0,1 — 0,5 %.

Скорость уплотнения возрастает с увеличением температуры и плотности деления.

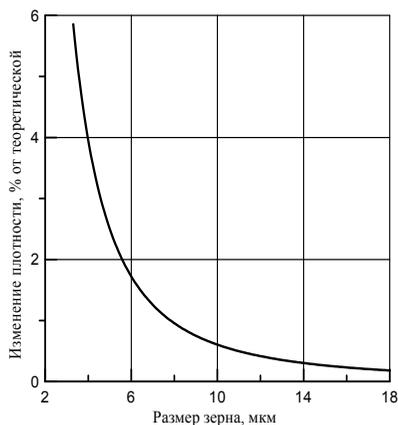


Рис. 2.25. Зависимость изменения плотности от размера зерна

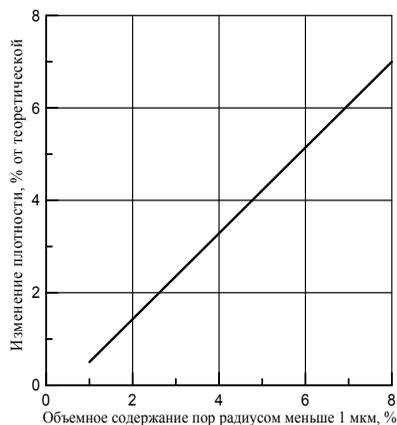


Рис. 2.26. Зависимость изменения плотности от пористости, обусловленной мелкими порами

По техническим требованиям к топливу из диоксида урана для реакторов на тепловых нейтронах типа ВВЭР изменение объема за счет радиационного уплотнения не должно превышать 1,2 %. При использовании специальных технологических приемов можно создать топливо с уплотнением меньше 1 %. Такое топливо должно содержать закрытые поры размером больше 1 мкм. Одним из способов получения диоксида урана с контролируемым размером пор является добавка закиси-оксида урана — U_3O_8 . Плотность частиц закиси-оксида на 26 % меньше плотности диоксида. В процессе спекания происходит восстановление U_3O_8 до UO_2 с образованием поры объемом 26 % от объема частицы закиси-оксида урана.

С целью установления критических параметров эксплуатации и определения оптимальной микроструктуры топлива разработано несколько теоретических моделей уплотнения.

Большинство моделей уплотнения рассматривают процессы диффузионного изменения объема поры, определяемые ее размерами. Уменьшение объема поры связано, с одной стороны с силами поверхностного натяжения на границе раздела, с другой стороны с взаимодействием пор и осколков деления. Осколок деления,

проходя через пору или вблизи ее, захватывает часть вакансий, перенося их в окружающую матрицу. В дальнейшем эти вакансии путем диффузии перемещаются к стокам, каковыми могут быть границы зерен, дислокации и другие поры. Объем зоны действия осколка оценивается как $10^{-16} - 10^{-15} \text{ см}^3$. Это означает, что поры размером меньше 0,1 мкм при прохождении осколка деления распыляются полностью. Более крупные поры распыляются частично. Трудности подобного моделирования связаны с различием поведения крупных и мелких пор, взаимной зависимостью между популяциями пор разных размеров. Условно разделим все поры в топливе на две популяции: мелкие ($d < 0,1 \text{ мкм}$) и крупные ($d > 0,1 \text{ мкм}$). Мелкие поры, лежащие на траектории осколка деления, как было указано выше, распыляются полностью, превращаясь в скопление одиночных вакансий. Крупные поры сохраняются, уменьшаясь в размерах за счет частичного распыления.

Исчезновение мелких пор может рассматриваться как диффузионная задача с гомогенным источником вакансий внутри зерна, эффективными стоками на границе зерна и неэффективными стоками на поверхности крупных пор внутри зерна. При некоторых упрощающих предположениях объемное изменение топлива из-за распыления мелких пор описывается соотношениями:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_M = -f^* P_{0M} [1 - \exp(-\eta^* v_n \Phi t)],$$

$$f^* = \left(1 + \frac{4\pi}{15Z_c r_c d^2}\right)^{-1},$$

$$\eta^* = \left(1 - \frac{4\pi Z_M r_M d^2}{45}\right) \eta,$$
(2.37)

где P_{0M} — начальная доля мелких пор; v_n — объем термического пика (пика смещений); Φ — плотность деления; η^* — доля вакансий, избежавших захвата мелкими порами из всего числа образовавшихся вакансий — η ; f^* — коэффициент, учитывающий захват вакансий крупными порами; Z_c, r_c, Z_M, r_M — концентрация и радиус крупных и мелких пор соответственно.

Усадка крупных пор контролируется совместным влиянием температуры и процессов, сопровождающих деление ядер. Предполагается, что вблизи поверхности поры сохраняется равновесие между образованием вакансий под воздействием температуры и актов деления, рекомбинацией вакансий и их миграцией к границе зерна. Других стоков, кроме границы зерна, не существует. За счет прохождения осколков деления происходит перенос избыточных вакансий в матрицу из поры. По размерам поры разбиты на конечное число популяций. Диффузия вакансий контролируется радиационным и термическим коэффициентом диффузии. Задача решается с некоторыми упрощениями для трех температурных зон:

- при температурах меньше 750 °С учитывается атермическое образование вакансий осколками деления;
- в области температур (750 — 1300) °С образование вакансий — атермический процесс, миграции — термический;
- при температурах выше 1300 °С образование и диффузия вакансий контролируются термическими процессами.

Суммарное изменение объема в процессе облучения складывается из распухания, усадки мелких (2.37) и крупных пор:

Математическое решение задачи дает соотношение для описания скорости зарастания крупных пор:

$$\frac{\Delta V}{V} = S\Phi t - f^* P_{0M} [1 - \exp(-\eta^* v_n \Phi t)] - \sum P_{0i} \left[1 - \left(1 - \frac{t}{t_{0i}} \right)^n \right]. \quad (2.38)$$

Значения показателя степени n и постоянной времени t_{0i} для разных температурных интервалов равны:

- для температур меньше 750 °С $n = 1,5$, $t_{0i} = r_{0i}^2 (D_T + D_P)$;
- при температурах (750 – 1300) °С $n = 3$, $t_{0i} = r_{0i} / \Phi \omega \lambda C_c$;
- для температур выше 1300 °С $n = 1$; $t_{0i} = r_{0i}^3 KT / 6 \Omega \gamma D_T$.

В последних выражениях S — скорость распухания; P_{0i} — начальный вклад в общую пористость пор i -го класса радиусом r_{0i} ; D_T и D_P — термический и радиационный коэффициенты диффузии; γ — поверхностное натяжение; Ω — объем вакансии; a — период решетки; g — параметр больше единицы (число перескоков вакан-

сий до поглощения стоком); λ — длина трека осколка деления, равная $(7 - 9) \cdot 10^{-4}$ см; ω — объем трека осколка, равный $5 \cdot 10^{-19}$ см³; $C_c = 0,002$ — насыщенная концентрация вакансий; K — постоянная Больцмана. Коэффициенты радиационной и термической диффузии вычисляются по соотношениям:

$$D_p = 1,27 \cdot 10^{-29} \Phi,$$

$$D_T = 1,2 \exp\left(-\frac{410}{KT}\right), \text{ см}^2/\text{с}.$$

Для расчета уплотнения таблеток диоксида урана в условиях эксплуатации твэлов реакторов на тепловых нейтронах путем верификации экспериментальных данных рекомендуется использовать следующее соотношение:

$$\frac{\Delta V}{V} = SB - \sum P_{0i} \left[1 - \left(1 - \frac{1,08 \cdot 10^{-5} B}{r_{0i}} \right)^3 \right], \quad (2.39)$$

где B — выгорание, МВтс/Т; радиус поры i -го класса, мкм; S — скорость распухания, равная $8 \cdot 10^{-7}$ (МВтс/Т)⁻¹.

На рис. 2.27 представлены расчетные значения уменьшения длины топливного столба в соответствии с выражением (2.39). Все поры разбиты на три популяции по размерам: меньше 0,5 мкм; порядка 0,5 мкм и порядка 4 мкм. Результаты расчета хорошо соответствуют экспериментальным данным. Примечательно, что для практических расчетов можно ограничиться рассмотрением небольшого числа классов пор. Так для описания радиационного уплотнения топлива твэлов реактора ВВЭР-1000 все поры разбиты на два класса. Мелкие поры — размером меньше 2,5 мкм и крупные. Изменение объема описывается соотношением:

$$\frac{\Delta V}{V} = 5,6 \cdot 10^{-23} \Phi t - \left[1 - \left(\frac{1,87 \cdot 10^{-20} \Phi t}{\sqrt{P_{0M}}} \right)^{3/2} \right], \quad (2.40)$$

где Φ — плотность деления, дел/см³с; P_{0M} — пористость, обусловленная порами размером меньше 2,5 мкм.

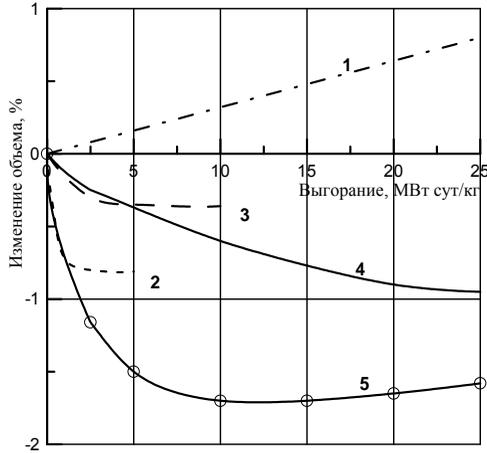


Рис. 2.27. Изменение размеров топливного столба вследствие уплотнения: 1 — распухание; 2 — уплотнение за счет субмикроскопических пор; 3 — уплотнение за счет пор размером 0,5 мкм; 4 — уплотнение за счет пор размером 4 мкм; 5 — суммарное изменение объема; O — экспериментальные данные

Соотношение (2.40) хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными по уплотнению диоксида урана.

Уплотнение смешанного топлива с содержанием 15 % диоксида плутония описывается соотношением:

$$P = \frac{P_0}{2} \left[1 + \exp\left(-\frac{B_1}{1,2 \cdot 10^{20}}\right) \right],$$

где P_0 — начальная пористость; B_1 — выгорание, $1/\text{см}^3$. Соотношение получено при облучении топлива пористостью 14 % с кислородным коэффициентом 1,97 при температурах 830 — 920 К. Плотность деления составляла $8,1 \cdot 10^{13} 1/\text{см}^3 \text{ с}$.

2.6. Выход газообразных продуктов деления из оксидного топлива

Примерно четверть осколков деления составляют атомы инертных газов — ксенон и криптон. Для ^{235}U 20,6 % осколков деления составляет ксенон, 3,7 % — криптон. При делении ^{239}Pu доля ксенона равна 23,7 %, криптона — 1,9 %. Выход газообразных про-

дуктов деления (ГПД) из топливного сердечника определяет давление под оболочкой, а так же термическое сопротивление в зазоре или на контакте топливо — оболочка. Обоснование работоспособности твэлов в стационарных и переходных условиях, предсказание поведения твэлов в аварийных режимах, оптимизация давления в твэлах — все эти вопросы непосредственно связаны с изучением и прогнозированием поведения ГПД.

2.6.1. Поведение ГПД в оксидном топливе

Вследствие перестройки структуры при облучении оксидного топлива поведение ГПД в разных зонах по радиусу твэла различно. При анализе поведения ГПД рассматривают зону исходной структуры ($T < 1200$ °С), зону равновесных зерен ($1200 < T < 650$ °С) и зону столбчатых кристаллов. Считается, что из краевой зоны таблетки (RIM-структуры) вход составляет 100 %. Положение границ этих зон по радиусу сердечника рассмотрено ранее.

Анализ структуры облученного топлива, работавшего при температурах (800 — 1600) °С, показывает, что образующиеся ГПД могут содержаться в топливе в виде отдельных атомов и пузырьков, расположенных как внутри зерна, так и на границах и ребрах зерен. В большинстве случаев при температуре меньше 1700 °С наблюдается равномерное распределение пузырьков внутри зерна, а при $T < 1800$ °С диаметр большинства пузырьков не превышает (1 — 2) нм. Концентрация находится в пределах $(1 — 15) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В смешанном оксидном топливе наблюдались пузыри диаметром (10 — 15) нм с концентрацией $(5 — 50) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и диаметром 65 нм при концентрации $(6 — 13) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

В настоящее время нет детальной модели, описывающей подвижность пузырьков. Предполагается, что их движение контролируется объемной или поверхностной диффузией. На подвижность пузырьков влияет их форма, присутствие твердых продуктов деления и дефекты структуры топлива.

Газообразные продукты деления, выходящие к границам зерна путем объемной диффузии, образуют линзообразные пузырьки, а на ребрах — трехгранные каналы. В процессе облучения эти каналы постепенно соединяются между собой и с поверхностью таблетки, обеспечивая вместе с межзеренной диффузией выход газа под оболочку твэла.

Распределение ГПД в диоксиде урана, облученном при температуре 1200 °С представлено на рис. 2.28. Исследования показали, что количество газа, растворенного в кристаллической решетке и содержащиеся в мелких пузырьках диаметром до 2 нм (ГПД в матрице), достигает насыщения при выгорании ~ 10 МВтсут/кгU. При дальнейшем облучении возрастает содержание газа в крупных пузырьках внутри и на границе зерен (ГПД в порах). После выгорания 40 МВтсут/кгU содержание газа в порах стабилизируется. Разница между генерацией ГПД и его суммарным содержанием в топливе (кривые 4 и 3) соответствует выходу газа под оболочку твэла.

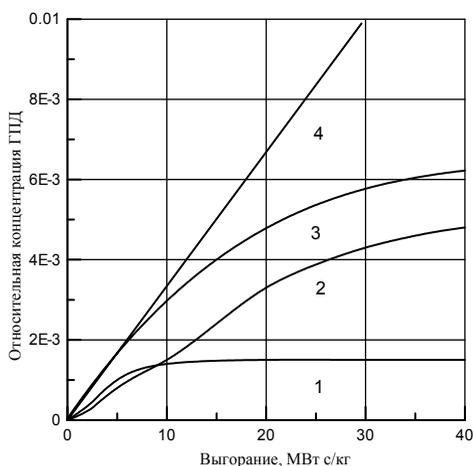


Рис. 2.28. Влияние выгорания на концентрацию ГПД в UO_2 при температуре 1200°C: 1 — ГПД в матрице; 2 — ГПД в порах; 3 — суммарное содержание ГПД в топливе; 4 — генерация ГПД

Можно предположить, что после насыщения накопления газа в порах и матрице все избыточные ГПД выходят под оболочку твэла.

2.6.2. Выделение ГПД под оболочку твэла

Основными факторами, определяющими выделение ГПД, являются условия облучения. Анализ зависимости выделения ГПД от максимальной и средней мощности твэла, температуры в центре топливного сердечника и средней температуры показал, что с увеличением перечисленных параметров выделение газа возрастает.

Попытки сравнить данные о выделении ГПД, полученные в разных исследованиях, приводят к большому разбросу результатов. Это объясняется влиянием таких факторов, как геометрия твэла, структурные характеристики топлива, температура оболочки, неравномерность энерговыделения по высоте твэла, история облучения. Особое внимание следует уделить последнему фактору, поскольку его нельзя описать только средними или максимальными значениями параметров (мощность, температура облучения).

Данные о влиянии глубины выгорания на выделение ГПД указывают на существование начального периода облучения, в течение которого не происходит выделение ГПД под оболочку твэла. Предполагается, что такая задержка связана с накоплением ГПД по границам зерен и последующим образованием сетки взаимосвязанных каналов, обеспечивающих выход ГПД под оболочку твэла. Продолжительность инкубационного периода зависит от температуры топлива. При температуре ниже 1200 °С инкубационный период соответствует выгоранию 30 — 40 МВтсут/кг, а при температуре выше 1400 °С — выгоранию порядка 10 МВтсут/кг, что, по видимому, объясняется увеличением подвижности атомов газа, пузырьков и возрастанием выхода ГПД из зерна в окружающие пузырьки. Предполагается, что для насыщения границ зерна и образования стабильной взаимосвязанной сетки каналов концентрация атомов ГПД на поверхности должна составлять $\sim (2 - 7)10^{15} \text{ см}^{-2}$. После достижения такой концентрации выделение ГПД возрастает с увеличением выгорания.

В качестве примера на рис. 2.29 показаны экспериментальные данные по относительному выходу ГПД для твэлов с топливом из диоксида урана при тепловом потоке 150 Вт/см² и со смешанным уран-плутониевым топливом при тепловом потоке 180 Вт/см².

Увеличение выхода ГПД для твэлов с МОХ-топливом связано с повышением средней температуры сердечника из-за снижения коэффициента теплопроводности и больших тепловых нагрузок.

Представленные экспериментальные результаты получены в условиях, характерных для энергетических реакторов включая переходные условия эксплуатации (пуски, снижения и подъемы мощности, сброс АЗ и др.). Как установлено, увеличение мощности твэла приводит к практически немедленному возрастанию давления газов в твэле, тогда как при постоянной мощности это давление

возрастает постепенно. Остановка и последующий вывод реактора на прежнюю мощность сопровождается увеличением давления в твэле.

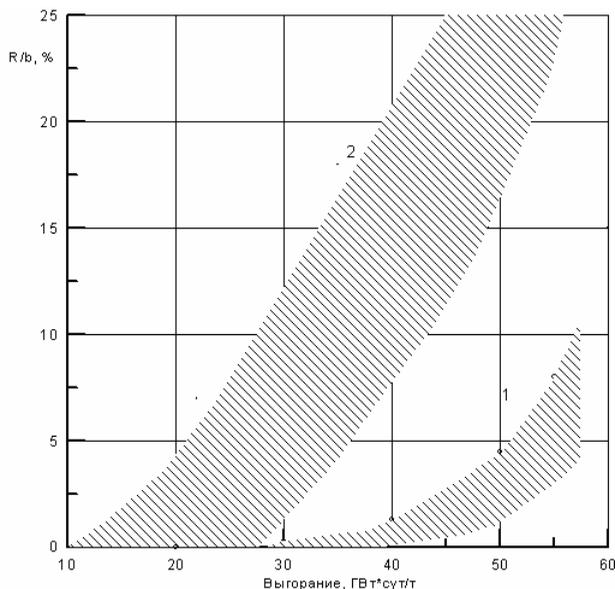


Рис. 2.29. Зависимость выхода газообразных продуктов делений от выгорания для твэлов реакторов с водой под давлением: 1 — с топливом из диоксида урана; 2 — с МОХ-топливом

Для анализа поведения ГПД при быстром увеличении температуры топлива, характерном для аварийных режимов, были проведены специальные эксперименты, результаты которых полезны и для анализа поведения ГПД при работе АЭС в режиме регулируемой мощности. Испытание твэла, предварительно облученного до выгорания ~ 29 МВт*сут/кгU, при максимальной температуре топлива ~ 1800 °С в реакторе ТРЕАТ в режиме быстрого всплеска мощности (подъем и снижение мощности за 8 секунд, максимальная температура топлива ~ 2800 °С), вызвало увеличение выделения ГПД на 50 — 60 %. Для твэла, облучаемого на постоянной мощности при близких максимальных температурах выход не превышал 9 %. При исследовании микроструктуры топлива после испытаний в режимах всплеска мощности выявлено повышение концентрации пузырьков диаметром 65 нм в зонах исходной струк-

ры и равноосных зерен, а также появления крупных пузырьков по границам зерен.

Кроме реакторных экспериментов для анализа поведения ГПД во время быстрых колебаний мощности проводят также лабораторные исследования путем электрического нагрева предварительно облученных образцов. Радиальный градиент температуры в топливе создается охлаждением поверхности образцов потоком гелия. На рис. 2.30 показана зависимость выхода ксенона от температуры при нагреве облученного топлива со скоростью $6 - 76 \text{ }^\circ\text{C/s}$ в течение $36 - 100 \text{ с}$. Выделение ГПД резко возросло при температуре центра $>1250 \text{ }^\circ\text{C}$. За период нагрева до температуры в центре $\sim 2600 \text{ }^\circ\text{C}$ исходные пузырьки с диаметром $0,01 - 0,05 \text{ мкм}$ выросли до $0,1 - 0,3 \text{ мкм}$ внутри зерен и до $0,2 \text{ мкм}$ на поверхности. По-видимому, дальнейший рост пузырьков на поверхности зерна прекратился из-за их слияния и образования межзеренных каналов.

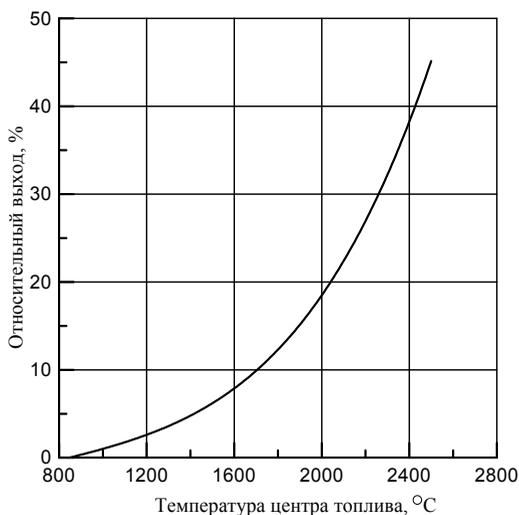


Рис. 2.30. Зависимость выделения ксенона от температуры центра топлива при быстром нагреве

Одним из методов снижения выхода продуктов деления из топлива является увеличение размера зерна. Экспериментальные дан-

ные показывают, что выход ГПД пропорционален обратной величине размера зерна.

2.6.3. Рекомендации для расчета выхода ГПД из оксидного ядерного топлива

В теоретических моделях выход ГПД, как правило, рассматривали в связи с диффузией атомов газа в зерне или по границам зерен (после выхода из зерна). Решение диффузионного уравнения для выхода стабильных изотопов имеет вид:

$$F = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{d^2} \right)^{1/2} - \frac{3Dt}{2d}, \quad (2.41)$$

где D — коэффициент диффузии, d — размер зерна.

На процессы диффузии влияет температура, состав, структурное состояние топлива, вид и концентрация дефектов. По этой причине расхождение в значениях используемых коэффициентов диффузии достигает шести порядков. Попытки учесть влияние отдельных факторов несколько уменьшают эти расхождения, но не позволяют увеличить достоверность получаемых коэффициентов диффузии.

Одновременно с диффузионными моделями разработаны и другие, согласно которым выход ГПД на границы зерен происходит главным образом за счет коагуляции и миграции газовых пузырей. Подобные модели более сложны и трудоемки по сравнению с диффузионными. Основные трудности связаны с процессами зарождения пузырей, их взаимодействия с дефектами структуры, с необходимостью учета распределения газовых пузырей по размерам.

Неопределенность исходных параметров, сложность теоретических моделей ограничивают их применение для определения выхода ГПД под оболочку твэла. По этой причине в расчетах используют эмпирические инженерные модели. Такие модели получают в результате обобщения экспериментальных данных при облучении твэлов в различных реакторах с топливом, имеющим разные характеристики. По этой причине трудно выявить влияние выгорания на выделение ГПД, учитывая суммарное влияние таких факторов, как

плотность, размер зерна, стехиометрия топлива, история облучения и т. п. Кроме того, в одних зонах выделение ГПД зависит от выгорания, а в других такая зависимость отсутствует. Для расчета выделения ГПД (F) в твэлах быстрых реакторов со смешанным топливом предложено использовать эмпирическое соотношение:

$$F = 1 - \frac{2,48}{B\beta} \left[\frac{1 - \exp(-6,84 \cdot 10^{-5} B)}{\exp(0,45 + 1,3 \cdot 10^{-22} q^{1,5} T^{5,8})} \right], \quad (2.42)$$

где β — количество ГПД, образующихся при выгорании топлива 1 МВтсут/ТУ, м³; B — выгорание, МВтсут/ТУ; q — удельное энерговыделение, Вт/г; T — температура, К.

Сравнительно простая и эффективная модель предложена для описания выхода ГПД из топлива в твэлах реактора на быстрых нейтронах. В рамках этой модели общая доля газа, вышедшего из топлива равна:

$$F = F_r S_r + F_u S_u, \quad (2.43)$$

где F_r и F_u — доля газа, вышедшего из зон с перестроенной и исходной структур топлива; S_r и S_u — относительные площади поверхностей в соответствующих областях. Величина F_r зависит только от выгорания топлива B , тогда как F_u является функцией выгорания и линейной тепловой нагрузки q_l . Результаты эмпирической подгонки дают следующие соотношения:

$$F_r = 1 - \frac{4,7}{B} \left[1 - \exp\left(-\frac{B}{5,9}\right) \right], \quad (2.44)$$

$$F_u = 1 - \frac{25,6}{B - 3,5} \left[1 - \exp\left(1 - \frac{B}{3,5}\right) \right] \exp(-0,0125 q_l) F_1(B),$$

где $F_1(B) = 1$ при $B < 49,2$; $F_1(B) = \exp[-0,3(B - 49,2)]$ при $B > 49,2$; q_l — линейный теплосъем, кВт/м; B — выгорание, МВтсут/кг. Величина F_u полагается равной нулю, когда формула (2.44) дает для F_u отрицательные значения.

Следует отметить, что результаты расчетов по (2.44) отражают специфику данной, конкретной модели, но в целом удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

3. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОБОЛОЧЕК ИЗ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ

Благодаря удачному сочетанию ядерно-физических, механических свойств и приемлемой стойкости в воде при рабочих температурах сплавы циркония являются основным конструкционным материалом для реакторов на тепловых нейтронах с водой под давлением, кипящих реакторов и реакторов канального типа.

3.1. Химический состав и структура сплавов циркония для оболочек твэлов реакторов на тепловых нейтронах

В качестве оболочек используются сплавы циркония с ниобием и другие сплавы, состав которых приведен в табл. 3.1. Легирование направлено на повышение коррозионной стойкости и улучшение механических свойств.

Таблица 3.1

Химический состав основных сплавов циркония, %

Марка сплава	Nb	Sn	Fe	Cr	Ni	O ₂
110	0,9 – 1,1	—	—	—	—	≤ 0,1
110к	0,9 – 1,1	—	—	—	—	0,15
635	0,9 – 1,1	1,1 – 1,4	0,3 – 0,5	—	—	≤ 0,1
Циркалой-2	—	1,2 – 1,7	0,07 – 0,2	0,05 – 0,15	0,03 – 0,08	≤ 0,14
Циркалой-4	—	1,2 – 1,7	1,18 – 0,24	0,07 – 0,13	—	≤ 0,14

Основным сплавом для оболочек твэлов отечественных реакторов в настоящее время является сплав Zr + 1 % Nb (110). Для канальных труб реактора РБМК используется сплав Zr + 2,5 % Nb.

Фазово-структурные превращения в сплаве Zr + 1 % Nb изучены достаточно подробно. Циркониевый угол диаграммы состояния системы цирконий-ниобий характеризуется, прежде всего, максимальной растворимостью ниобия в α -цирконии (1 — 1,7) %, температурой монотектоидного превращения (~ 610 °C) и широкой температурной областью двухфазного состояния сплава. Практически важным является знание температур $\alpha \leftrightarrow \beta_{Zr}$ и $\alpha + \beta_{Zr} \leftrightarrow \beta_{Zr}$ переходов циркония. Для типичного химического состава Zr + 1 % Nb с содержанием кислорода 0,05 вес. % температуры этих переходов имеют пределы 610 — 615 °C и 900 — 910 °C соответственно. Повышение содержания кислорода до 0,1 вес. % приводит к возрастанию температуры перехода $\alpha \leftrightarrow \beta_{Zr}$ до 620 — 630 °C и практически не меняет верхнюю температурную границу двухфазной области.

3.2. Структура оболочки твэла из сплава Zr + 1 % Nb

Оболочки твэла реактора ВВЭР-1000 диаметром 9,15 мм и толщиной стенки 0,65 мм после холодной прокатки подвергаются вакуумному отжигу при 580 °C в течение 3 ч. Отожженные оболочки имеют рекристаллизованную мелкозернистую микроструктуру (размер зерна 7 — 10 мкм) с большим количеством частиц размером около 0,1 мкм, равномерно распределенных в матрице сплава. Частицы имеют ОЦК решетку и по параметру решетки соответствуют β_{Nb} с содержанием ниобия 80 — 85 %. В отдельных случаях в микроструктуре оболочек может встретиться незначительное количество очень мелкой остаточной β_{Zr} -фазы.

Текстура, формирующаяся в оболочках, исследуется методом обратных полюсных фигур. Рассчитывается фактор f_c , определяющий эффективную долю базисных полюсов, расположенных в исследуемом направлении, и параметр R , характеризующий долю призматических плоскостей, благоприятно ориентированных для скольжения в том или ином направлении. В табл. 3.2 приведены средние значения параметров f_c и R , определенные на образцах из промышленных партий оболочек. Параметры текстуры определяют многие эксплуатационные свойства оболочек, например, радиационный рост, ползучесть, термическое расширение, коррозионные свойства и т.д.

Таблица 3.2

Параметры текстуры оболочек из сплава 110

Параметры текстуры	Значения по направлениям		
	Радиальное	Тангенциальное	Осевое
Эффективная доля базисных полюсов, f_c -фактор	0,49 — 0,52	0,34 — 0,39	0,03 — 0,07
Доля призматических плоскостей благоприятной ориентации, R -фактор	0,46 — 0,5	0,58 — 0,64	0,081 — 0,086

3.3. Теплофизические свойства

Температура плавления циркония равна 1855 °С. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности и теплоемкости для сплава Zr + 1 % Nb представлены на рис. 3.1.

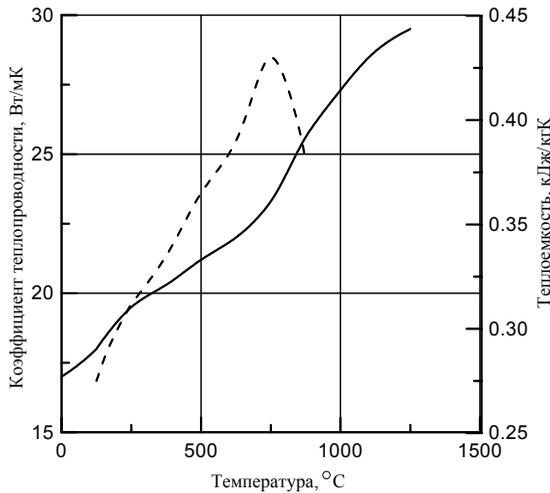


Рис. 3.1. Зависимость теплофизических свойств сплава 110 от температуры: сплошная линия — коэффициент теплопроводности; пунктирная — теплоемкость

Вследствие анизотропии циркония и наличия текстуры в готовых трубах коэффициенты термического расширения оболочки твэла в осевом (α_z), окружном (α_θ) и радиальном (α_r) направлениях различны. Их усредненные значения по координатным направлениям приведены на рис. 3.2.

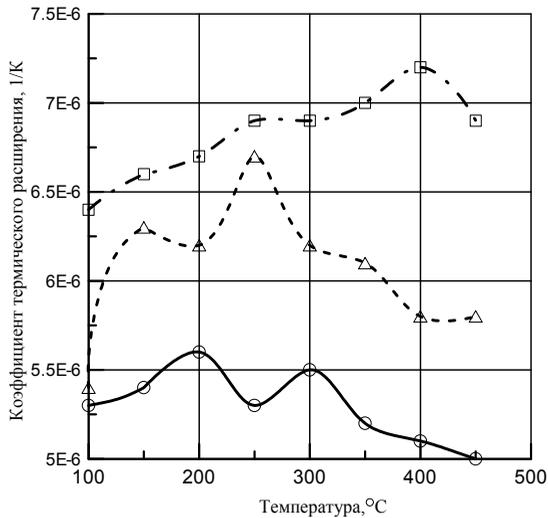


Рис. 3.2. Зависимость коэффициентов термического расширения в осевом (о), окружном (Δ) и радиальном (□) направлениях от температуры

3.4. Механические свойства оболочек из сплавов циркония при кратковременном нагружении

Упругие постоянные изделий из сплавов циркония зависят от направления приложения нагрузки вследствие анизотропии кристаллической решетки и наличия текстуры. Приведенные ниже данные получены на реальных изделиях и являются усредненными значениями по различным направлениям. Модуль упругости первого рода (модуль Юнга) зависит от содержания легирующих добавок. При комнатной температуре значения модуля Юнга и модуля сдвига равны $9,9 \cdot 10^4$ МПа и $3,5 \cdot 10^4$ МПа для сплава Zr + 1 % Nb. Для сплава Zr + 2,5 % Nb значения этих величин равны $9,6 \cdot 10^4$ МПа и $3,2 \cdot 10^4$ МПа, соответственно. Температурная зависимость модуля сдвига, полученная при статическом нагружении оболочки твэла крутящим моментом, представлена на рис. 3.3. На том же рисунке показана температурная зависимость динамического модуля Юнга. Как следует из рисунка, облучение несколько повышает значения модулей упругости. Среднее значение коэффициента Пуассона равно 0,38.

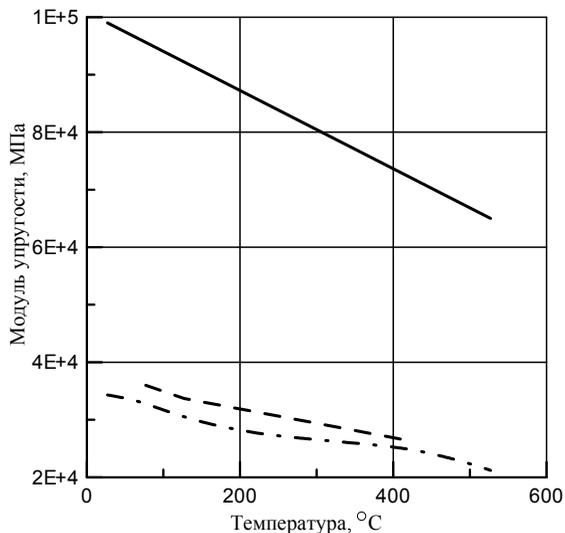


Рис. 3.3. Зависимости модулей упругости от температуры: сплошная линия — модуль Юнга, штрих-пунктирная — модуль сдвига, пунктирная — модуль сдвига в процессе облучения

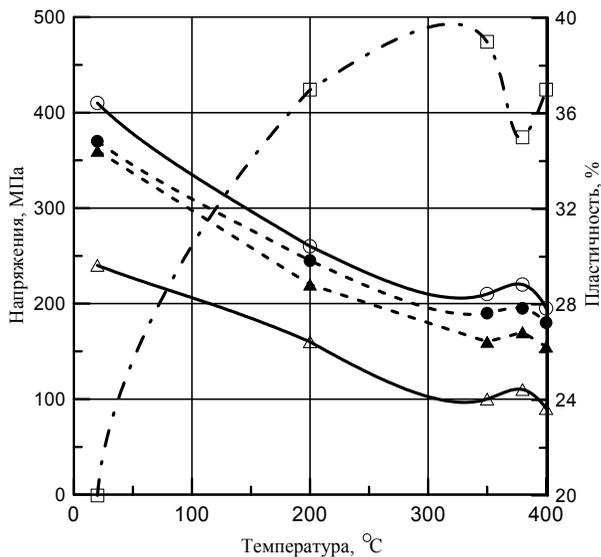


Рис. 3.4. Влияние температуры на механические свойства оболочки: ● — предел прочности в продольном и поперечном направлениях; △, ▲ — предел текучести в продольном и поперечном направлениях; □ — относительное удлинение

Характеристики прочности и пластичности в поперечном и продольном направлениях изучались на кольцевых и трубчатых образцах при температурах до 400 °С. Зависимость механических свойств от температуры показана на рис. 3.4. Повышение прочностных свойств и некоторое снижение пластичности при температурах порядка 380 °С связано с динамическим деформационным старением сплава. За счет накопления радиационных дефектов, изменения структурного состояния сплава облучение приводит к упрочнению материала оболочки. Многочисленными экспериментами показано, что облученные образцы и образцы, изготовленные из оболочек отработанных твэлов, имеют больший предел прочности, предел текучести и пониженную пластичность.

На рис. 3.5 показана зависимость предела текучести $\sigma_{0,2}$ и равномерного удлинения при растяжении сплавов циркония от флюенса быстрых нейтронов при температуре 350 °С. При температурах выше 450 °С облучение практически не влияет на механические свойства сплава $Zr + 1\% Nb$ вследствие интенсификации процессов отжига радиационных дефектов.

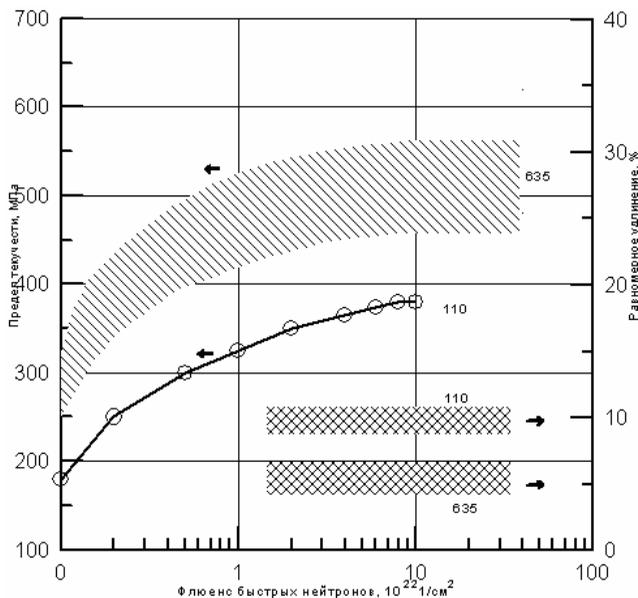


Рис. 3.5. Зависимость механических свойств сплавов циркония от флюенса

Анизотропная пластичность сплава Zr — 1 % Nb определялась в соответствии с преобразованиями Дункомба для критерия пластичности Хилла. Эти преобразования позволяют представить потенциал пластичности как функцию двух коэффициентов анизотропии R и P .

Выражение для эффективных напряжений в этом случае имеет вид:

$$\sigma_g^2 = \frac{R(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + RP(\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + P(\sigma_z - \sigma_r)^2}{P(R+1)}, \quad (3.1)$$

где σ_g — эффективные напряжения; σ_z , σ_θ и σ_r — напряжения в осевом, окружном и радиальном направлениях. Для реальной оболочки при рабочих температурах значение $R \approx 1$; $P = -(0,9 - 2,6)$.

Для прогнозирования поведения твэлов при отклонениях от номинальных режимов эксплуатации и в условиях аварии необходимы данные по кратковременным механическим свойствам при температурах до 1000 °С, полученные на оболочке с реальной текстурой. На рис. 3.6 и 3.7 приведены результаты испытаний оболочки твэла на растяжение в осевом направлении при скоростях деформирования $(1-10^{-4}) \text{ с}^{-1}$. Прочность оболочек монотонно снижается. Предел прочности при температуре 1000 °С падает до 10 МПа, а предел текучести снижается до 3—8 МПа.

Температурная зависимость пластичности оболочек при скорости деформирования 10^{-4} 1/с имеет область аномально высоких значений относительно удлинения при температурах 600—900 °С. Такие значения пластичности могут быть обусловлены переходом двухфазного сплава в состояние сверхпластичности при скоростях деформирования меньше 10^{-4} . Для сверхпластичного состояния характерна также высокая чувствительность к скорости деформирования $m = d \lg \sigma / d \lg \dot{\xi}$, где ξ — скорость деформирования, σ — напряжения при равных пластических деформациях на кривой деформирования или напряжения течения. Значение m при температуре 850 °С равно 0,752, в то время как при 500 и 1000 °С m примерно равно 0,1.

Анизотропия пластической деформации при высоких температурах исследована на плоских, кольцевых и трубчатых образцах, изготовленных из твэльных труб промышленного производства.

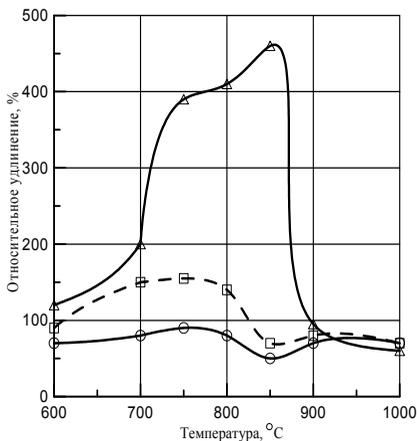


Рис. 3.6. Зависимость относительного удлинения оболочки от температуры: о, □, Δ — скорости деформирования 1, 10⁻², 10⁻⁴ 1/с соответственно

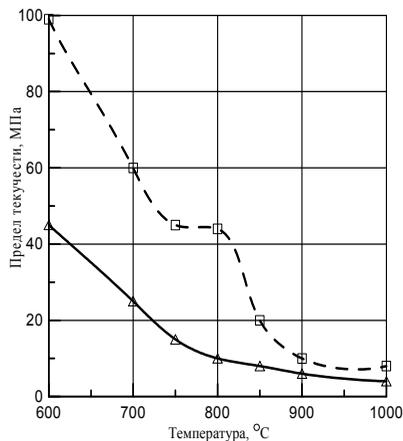


Рис. 3.7. Зависимость предела текучести от температуры: □, Δ — скорости деформирования 10⁻², 10⁻⁴ 1/с соответственно

Для оценки пластического состояния оболочек, обладающих ортогональной анизотропией в системе координат r, θ, z для расчета функции текучести можно использовать уравнение Хилла:

$$\bar{\sigma} = \sqrt{H(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + F(\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + G(\sigma_z - \sigma_r)^2}, \quad (3.2)$$

где H, F, G — параметры анизотропии, значения которых представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Зависимость параметров анизотропии оболочек из сплава Zr+1%Nb

Температура, °C	Параметры анизотропии		
	F	G	H
600	0,65	0,5	0,35
800	0,65	0,52	0,42
1000	0,5	0,5	0,5
1200	0,5	0,5	0,5

По данным табл. 3.3 анизотропия сплава с повышением температуры падает, при температурах выше 800 °C исчезает, и пара-

метры анизотропии становятся близкими к 0,5. Параметры анизотропии определялись при нормировке $F + G + H = 1,5$.

3.5. Ползучесть оболочек из сплавов циркония

Ползучесть сплавов циркония в реакторах с водой под давлением определяет силовое взаимодействие топлива и оболочки, изменение ее диаметра, развитие эллипсности и потерю устойчивости под действием внешнего давления теплоносителя. В условиях аварии с потерей теплоносителя высокотемпературная ползучесть оболочки, нагруженной внутренним давлением ГПД, определяет изменение диаметра, перекрытие проходного сечения в ТВС и процессы разгерметизации твэлов.

Ползучесть труб из сплава Zr + 1 % Nb без облучения изучали при растяжении и сжатии в области температур 350 — 400 °С при напряжениях 70, 100, 120 МПа. Измерялась осевая, окружная и радиальная деформации. Длительность испытаний составляла 3000 ч. Полученные результаты для осевой скорости ползучести аппроксимируются соотношением:

$$\xi = 36,5\sigma^{5,4} \exp\left(-\frac{214}{RT}\right), \quad (3.3)$$

где ξ — скорость ползучести, 1/ч; σ — напряжение, МПа; T — температура, К; R — газовая постоянная, кДж/моль·К.

В предположении, что ползучесть анизотропного материала можно описать соотношением Хилла, для эффективных напряжений получено:

$$\bar{\sigma} = \sqrt{F(\sigma_r - \sigma_\theta)^2 + G(\sigma_\theta - \sigma_z)^2 + H(\sigma_z - \sigma_r)^2}. \quad (3.4)$$

В области рабочих температур и напряжений при нормировке $G + H = 1$ значения коэффициентов анизотропии для оболочки твэла реактора ВВЭР-1000 равны: $F = 0,33$, $G = 0,5$, $H = 0,5$.

При высоких температурах, характерных для аварийных режимов, в области $\alpha + \beta$ фазы (610 — 910) °С скорость ползучести описывается соотношением:

$$\xi = 4,7 \cdot 10^{10} \sigma^{2,55} \exp\left(-\frac{290}{RT}\right). \quad (3.5)$$

Для β -фазы (температура выше 910 °С получено выражение:

$$\xi = 7,6 \cdot 10^3 \sigma^{4,5} \exp\left(-\frac{150}{RT}\right). \quad (3.6)$$

Сведения о влиянии облучения на ползучесть сплавов циркония, полученные на начальной стадии облучения противоречивы. Экспериментально наблюдалось как увеличение, так и уменьшение скорости ползучести в процессе облучения. По-видимому, влияние облучения определяется уровнем напряжений, потоков нейтронов и температур.

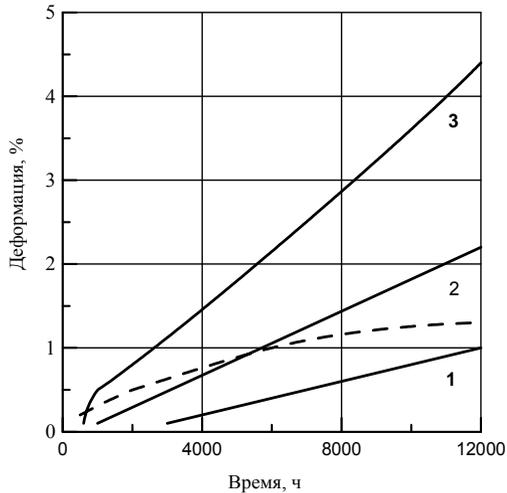


Рис. 3.8. Зависимость диаметральной деформации оболочек из сплава 110 от длительности испытаний при температуре 330 — 350 °С, напряжении 130 МПа: сплошные линии — в процессе облучения при плотностях потоков нейтронов $3 \cdot 10^{14}$ (1), $5 \cdot 10^{14}$ (2) и $1 \cdot 10^{15}$ н/см²с (3); пунктирная линия — без облучения

На рис. 3.8 показана зависимость диаметральной деформации ползучести нагруженных внутренним давлением оболочек из сплава 110 в процессе облучения. Показано, что при малых флюенсах и плотностях потоков нейтронов деформация под облучением мень-

ше, чем без облучения. По всей вероятности это определяется влиянием радиационного упрочнения сплава на ранних стадиях облучения и, возможно, деформацией радиационного роста.

Подробные исследования радиационной ползучести различных сплавов циркония, проведенные в реакторе БОР-60, показали наличие инкубационного периода в развитии деформаций. Найденны пороговые флюенсы нейтронов F_0 , при которых деформации ползучести малы. После набора порогового флюенса скорость ползучести резко возрастает, и деформация линейно увеличивается в соответствии с соотношением: $\varepsilon = a + bF$.

Результаты испытаний при температуре 330 °С, напряжениях 100 и 130 МПа, а так же значения коэффициентов в уравнениях ползучести для разных сплавов показаны в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Основные результаты исследования радиационной ползучести сплавов циркония

Сплав	σ , МПа	$F_0, 10^{21}$ 1/см ²	Деформация ползучести, %	
			При $F > F_0$	Без облучения за 3000 часов
110	130	3,3	$\varepsilon = -0,4 + 1,2 \cdot 10^{-22} F$	0,4
	100	5,0	$\varepsilon = -0,3 + 0,6 \cdot 10^{-22} F$	—
110к	130	5,0	$\varepsilon = -0,5 + 1,0 \cdot 10^{-22} F$	0,3
	100	5,0	$\varepsilon = -0,3 + 0,6 \cdot 10^{-22} F$	0,2
Циркалой-2	130	4,3	$\varepsilon = -0,3 + 0,7 \cdot 10^{-22} F$	0,3
	100	2,5	$\varepsilon = -0,1 + 0,4 \cdot 10^{-22} F$	0,2
635	130	0	$\varepsilon = +0,1 + 0,1 \cdot 10^{-22} F$	0,1

Анализ представленных и других экспериментальных данных показал, что скорость ползучести линейно изменяется от напряжений и потока нейтронов. Для расчета скоростей ползучести сплавов циркония при рабочей температуре 330 °С можно рекомендовать соотношение:

$$\xi = A \sigma \varphi. \quad (3.7)$$

Если скорость ползучести измерять в 1/ч, а плотность потока быстрых нейтронов в 1/см²с, то значения коэффициента A равны $2,7 \cdot 10^{-23}$; $2,4 \cdot 10^{-23}$; $1,8 \cdot 10^{-23}$ и $2,7 \cdot 10^{-24}$ для сплавов 110, 110к, циркалой-2 и 635 соответственно. Следует отметить, что величина ско-

рости радиационной ползучести хорошо коррелирует с прочностными свойствами сплавов циркония в исходном состоянии.

При незначительных изменениях температур (330 ± 15) °С температурная зависимость скорости ползучести сплава 110 имеет вид:

$$\xi = 1 \cdot 10^{-5} \sigma \varphi \exp\left(-\frac{13300}{T}\right). \quad (3.8)$$

Большой объем исследований радиационной ползучести выполнен для сплавов циркалой-2 и Zr + 1% Nb в отожженном и холоднодеформированном состояниях. Скорость ползучести этих сплавов увеличивалась при облучении, причем наибольшее увеличение скорости наблюдалось у холоднодеформированного циркалой-2, а наименьшее — у отожженного сплава Zr + 2,5% Nb. При температурах 260—270 °С и плотности потока быстрых нейтронов $3 \cdot 10^{13}$ 1/см²с скорость ползучести циркалой-2 увеличилась в 10 раз по сравнению с лабораторными испытаниями. Диаметральная ползучесть холоднодеформированного сплава циркалой-2 описывается соотношением:

$$\xi = 5,7 \cdot 10^{-25} \sigma \varphi (T - 160), \quad (3.9)$$

где T — температура, °С.

Скорость стационарной радиационной ползучести холоднодеформированного сплава Zr + 2,5 % Nb обычно в три раза меньше вычисленной по зависимости (3.9).

В широком интервале температур ползучесть канальных труб из сплава Zr + 2,5 % Nb может быть представлена в виде:

$$\xi = 0,07t^{-0,68} \operatorname{sh}\left(\frac{9,85S\sigma}{T}\right) \exp\left(-\frac{4575}{T}\right) + 3,7 \cdot 10^{10} \operatorname{sh}\left(\frac{21\sigma}{T}\right) \exp\left(-\frac{26000}{T}\right) + 1,14 \cdot 10^{-21} \sigma \varphi \exp\left(-\frac{6000}{T}\right), \quad (3.10)$$

Первый член соотношения описывает скорость ползучести на неустановившейся стадии. Параметр S изменяется от 1 до 0,385 с

ростом флюенса нейтронов до $3 \cdot 10^{20}$ н/см². Второй и третий члены соотношения описывают стационарную скорость термической и радиационной ползучести соответственно.

Используя ассоциированный закон течения при пластическом деформировании, компоненты деформаций ползучести можно представить в виде:

$$\begin{aligned}\xi_{\theta} &= \frac{\xi(\sigma_f)}{\sigma_f [(F+H)\sigma_{\theta} - G\sigma_z - F\sigma_r]}, \\ \xi_z &= \frac{\xi(\sigma_f)}{\sigma_f [(F+H)\sigma_z - G\sigma_{\theta} - F\sigma_r]},\end{aligned}\quad (3.11)$$

где напряжения σ_f вычисляются по соотношению (3.4).

Коэффициенты анизотропии ползучести, определенные для канальной трубы, имеют значения: $F = 0,1$; $G = 0,49$; $H = 0,51$. Используя соотношения (3.4), (3.10) и (3.11), можно рассчитать скорость ползучести канальной трубы реактора РБМК, нагруженной внутренним давлением по главным направлениям.

С характеристиками ползучести тесно связана потеря устойчивости оболочек твэлов в реакторах с высоким давлением теплоносителя. Оболочка в исходном состоянии имеет начальную эллипсность ω_0 , обусловленную отклонением формы от цилиндрической. Если относительную эллипсность вычислять как разницу между максимальным и минимальным диаметрами, деленными на средний диаметр оболочки — $(D_{\max} - D_{\min})/D_{\text{ср}}$, то ее текущее значение в процессе эксплуатации может быть вычислено по итерационной процедуре:

$$\omega_{i+1} = \omega_i + 4\omega_i A(T, \varphi) \Delta P_i \left(\frac{R_{\text{ср}}}{\delta} \right)^4 \Delta t, \quad (3.12)$$

где ω_{i+1} — относительная эллипсность в конце рассматриваемого периода нагружения длительностью Δt ; ω_i — относительная эллипсность в конце предыдущего этапа; $R_{\text{ср}}$ — средний радиус оболочки; δ — толщина оболочки; $A(T, \varphi)$ — коэффициент в уравнении ползучести типа (3.7), зависящий от состава сплава, температуры и плотности потока нейтронов; ΔP_i — разность между давлением те-

плоносителя и газа внутри твэла. Давление внутри твэла зависит от давления предварительного заполнения, количества вышедших из топлива газообразных продуктов деления, свободного объема под оболочкой и температуры газа:

$$P = \frac{P_{\text{ну}} T_{\text{ср}}}{T_{\text{ну}}} \left(\frac{2,24 \cdot 10^4 N}{AV_{\text{св}}} + P_0 \right), \quad (3.13)$$

где $P_{\text{ну}} = 0,1$ МПа — давление в нормальных условиях при температуре $T_{\text{ну}}$, равной 293 К; A — число Авогадро; P_0 — давление предварительного заполнения твэла газом на стадии производства; N — число атомов ГПД, вышедших из топлива под оболочку; $V_{\text{св}}$ — свободный объем под оболочкой (см^3), включающий объемы газосборника, зазора и центрального топливного канала; $T_{\text{ср}}$ — средняя температура газа в твэле (средневзвешенная по всему свободному объему). Количество атомов ГПД, образующихся в топливе, легко подсчитать, если учесть, что четверть осколков деления являются газообразными атомами. При выгорании 1 % в диоксиде урана происходит $2,24 \cdot 10^{20}$ деления. Потеря устойчивости наступит при достижении критической эллипсности, при которой напряжения на оболочке достигают предела текучести. Начальная эллипсность для оболочки твэла типа ВВЭР равна примерно 0,01. На рис. 3.9 показаны экспериментальные данные по зависимости времени потери устойчивости от напряжений, вызванных внешним давлением теплоносителя.

Для прогнозирования ресурса оболочек необходимы данные по длительной прочности. Зависимость времени до разрушения оболочек из сплавов циркония под облучением в присутствии йода показана на рис. 3.10.

Для расчета допустимого числа циклов нагружения оболочки можно воспользоваться правилом линейного суммирования повреждений. Считается, что повреждение оболочки на i -этапе нагружения равно времени действия напряжений σ_i , деленному на время до разрушения при постоянном действии этих напряжений. Разрушение наступает когда сумма повреждений становится равной единице, т.е. $\Sigma(t_i/t_{pi}) = 1$, где t_i — время действия напряжения σ_i , t_{pi} — время до разрушения под действием этих напряжений (рис. 3.10).

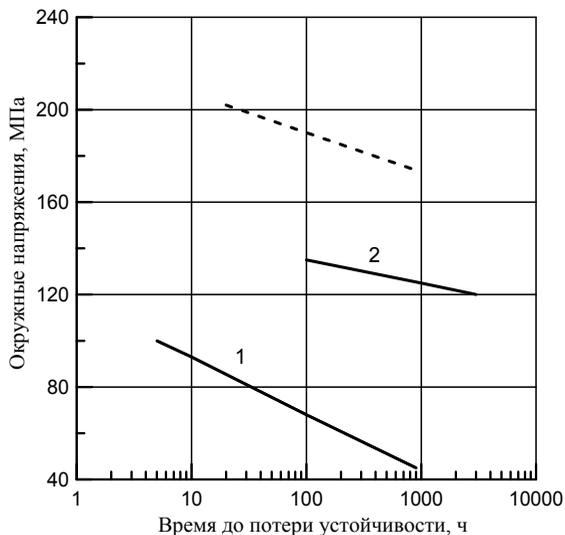


Рис. 3.9. Зависимость времени потери устойчивости оболочки от окружающих напряжений. Поток нейтронов $(1,4 - 4,8) \cdot 10^{13}$ $1/\text{см}^2 \cdot \text{с}$. Сплошные линии – температура 400 °C, 1 – сплав 110, 2 – сплав 635. Пунктирная – сплав 635, температура 350 °C

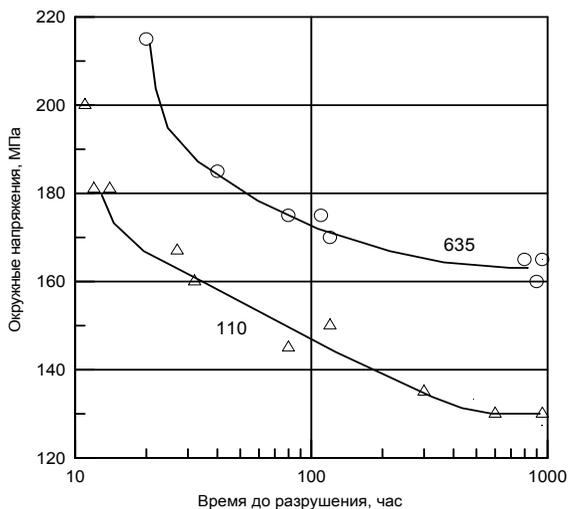


Рис. 3.10. Зависимость времени до разрушения сплавов циркония от действующих окружающих напряжений. Испытания при температуре 400 °C, плотность потока быстрых нейтронов $(0,3-4) \cdot 10^{13}$ $1/\text{см}^2 \cdot \text{с}$, концентрация йода $13 \text{ мг}/\text{см}^2$

Суммирование ведется по всем этапам нагружения. Без ограничения числа циклов одностороннего нагружения по критерию длительной прочности оболочка из сплава 110 может эксплуатироваться, если максимальные напряжения не превышают 120 МПа, а из сплава 635 — 155 МПа. Эти напряжения примерно соответствуют порогу коррозионного растрескивания.

Дополнительное повреждение оболочки возникает при наличии режимов знакопеременного циклического нагружения. Повреждение оболочки в этом случае можно также определить по правилу линейного суммирования повреждений с учетом длительной прочности и циклической усталости. Суммарная функция повреждения

$$F = \sum_1^i \frac{t_i}{t_{pi}} + \sum_1^j \frac{n_j}{n_{pj}}. \quad (3.14)$$

Смысл параметров первого члена указан ранее. Во втором члене суммы n_j — число циклов нагружения оболочки с амплитудой j , n_{pj} — число циклов до разрушения при данной амплитуде. Предельное состояние достигается при значении функции F , равном единице. В практических расчетах ее величину ограничивают значением 0,8.

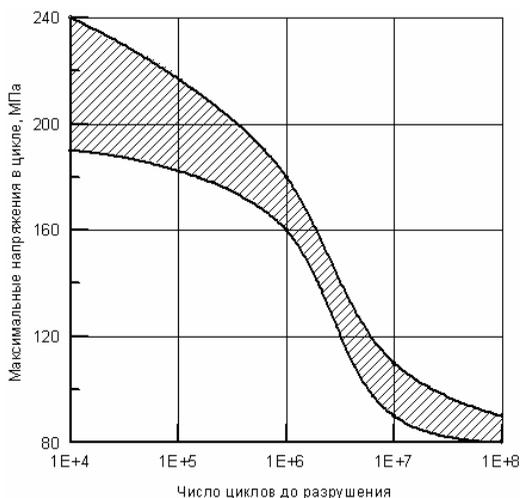


Рис. 3.11. Зависимость числа циклов до разрушения от величины максимальных напряжений в цикле для сплавов циркония при температуре 350 – 360 °С

Диаграммы усталости оболочек (рис. 3.11) получают в специальных экспериментах.

3.6. Радиационный рост изделий из сплавов циркония под действием облучения

В процессе облучения циркониевые сплавы подвержены не только ускоренной ползучести, но и радиационному росту, т.е. изменению размеров изделий при постоянном объеме. Это явление связано с анизотропией стоков радиационных точечных дефектов вследствие несимметричности кристаллической структуры. Для оболочек из циркониевых сплавов радиационный рост проявляется в изменении размеров в осевом и диаметральном направлении, что может ограничивать достижение высоких выгораний вследствие изгиба твэлов.

Данные по изменению размеров изделий (канальных труб, оболочек твэлов) получают, как правило, из обмера их высоты и диаметра после облучения. Склонность изделий к изменению размеров в процессе облучения характеризуется индексом роста по определенному направлению: $G_i = \delta L_i / \delta F$, где δL_i – относительное приращение размеров, δF – относительное приращение флюенса. Значение индексов роста зависит от температуры, времени облучения и текстуры изделия. Для оболочек из сплава 110 при флюенсах меньше $2 \cdot 10^{22}$ 1/см² индекс роста равен $(1,3 - 1,8) \cdot 10^{-3}$ и $(2,9 - 4) \cdot 10^{-2}$ при больших флюенсах. Наименьшие изменения размеров наблюдаются для оболочек из сплава 635.

Зависимость изменения высоты оболочек твэлов из разных сплавов циркония от флюенса быстрых нейтронов представлена на рис. 3.12.

Поскольку радиационный рост связан с текстурой изделия, то методом его подавления может быть термомеханическая обработка, приводящая к созданию квазиизотропной мелкозеренной структуры, т.е. многократна холодная деформация в разных направлениях и специальные режимы отжига. Эффективным способом, приводящим к подавлению радиационного роста, является скоростная высокочастотная обработка труб в мощных СВЧ полях. Такая обработка приводит к измельчению зерен сплавов урана и отжигу напряжений.

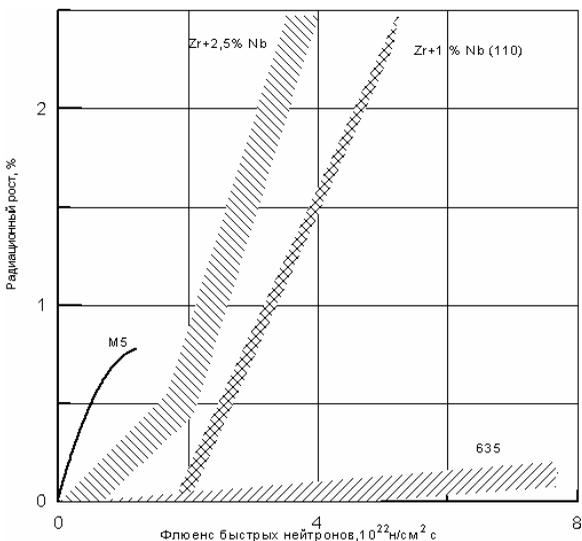


Рис. 3.12. Зависимость радиационного роста сплавов циркония в осевом направлении от флюенса быстрых ($E > 0,1$ МэВ) нейтронов при температурах 330 — 350 °С

3.7. Коррозия оболочек из сплавов циркония.

В реакторе ВВЭР-1000 температура теплоносителя достигает 325 °С, а в отдельные периоды — 355 °С. В соответствии с техническими условиями к концу кампании толщина оксидной пленки не должна превышать 40 мкм. Коррозия оболочек твэлов из сплава 110 изучалась на опытных ТВС, испытанных в аммиачно-калиевом водно-химическом режиме при рабочих параметрах теплоносителя. Линейная мощность опытных твэлов составляла 480 — 570 Вт/см, выгорание — $(1 — 7,2) \cdot 10^4$ МВтсут/т.

Оболочки всех исследованных твэлов независимо от длительности испытаний с наружной поверхности были покрыты темной окисной пленкой, прочно сцепленной с металлом. Толщина окисной пленки не превышала 3 мкм, что соответствует максимальному привесу 45 — 50 мг/дм². В микроструктуре оболочек обнаружено присутствие небольшого количества гидридов в виде тонких пластин, ориентированных в тангенциальном направлении. Содержание водорода в оболочке повысилось с $2 \cdot 10^{-3}$ до $8 \cdot 10^{-3}$ весовых процента. Проведенные исследования подтвердили высокую коррози-

онную стойкость сплава при выгораниях, превышающих проектные. Зависимость толщины оксидной пленки от выгорания для других сплавов циркония показана на рис. 3.13.

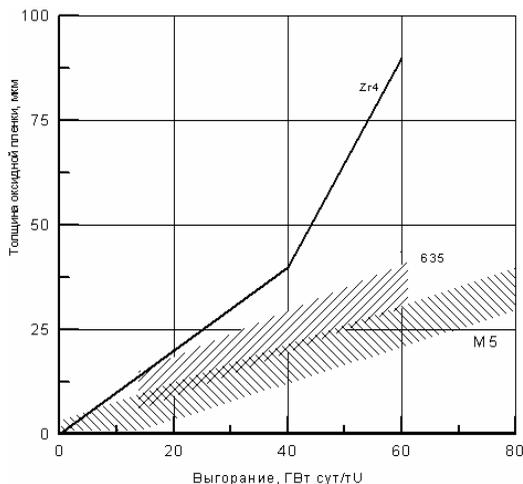


Рис. 3.13. Зависимость толщины оксидной пленки для оболочек из сплавов циркония от выгорания при эксплуатации в коммерческих реакторах

Коррозия сплава в перегретом паре исследовалась при температурах 900 — 1500 °С. При определении аналитических зависимостей процессов окисления, поглощения кислорода и образования твердого раствора α — Zr, стабилизированного кислородом, использовали параболический временной закон. Получены следующие соотношения:

изменение толщины слоя оксида при 1000 — 1400 °С

$$\delta_{\text{ок}} = 0,254 \exp\left(-\frac{10121}{T}\right) \sqrt{t}; \quad (3.15)$$

процесс поглощения кислорода при 900 — 1500 °С

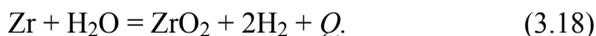
$$\Delta m = 920 \exp\left(-\frac{10410}{T}\right) \sqrt{t}; \quad (3.16)$$

образование слоя α — Zr, стабилизированного кислородом при 1000 — 1500 °С

$$\delta_{\alpha Zr} = 5,68 \cdot 10^{-2} \exp\left(-\frac{6790}{T}\right) \sqrt{t} . \quad (3.17)$$

В представленных зависимостях Δm — величина привеса кислорода, мг/см²; $\delta_{\text{ок}}$ и $\delta_{\alpha Zr}$ — толщина слоя оксида циркония и α — Zr, см; t — время, с.

При температуре выше 650 — 700 °С сплавы на основе циркония начинают взаимодействовать с водяным паром по реакции:



Реакция является экзотермической с выделением 6510 кДж энергии Q на килограмм прореагировавшего циркония. Предельным лицензионным критерием является толщина слоя оксида циркония, образовавшегося при взаимодействии с паром. Это значение не должно превышать 18 % первоначальной толщины оболочки. Температура оболочек твэлов не должна превышать 1200 °С, а доля прореагировавшего циркония — 1 % от общей массы в активной зоне.

Причиной значительного снижения эксплуатационных свойств оболочек из сплавов циркония может быть поглощение водорода. Растворимость водорода в цирконии и его сплавах при комнатных температурах не превышает 0,001 %. С повышением температуры растворимость увеличивается и при 300 °С составляет для циркония-2 0,015 %, а для сплава 110 — 0,03 %.

Взаимодействие с водородом может происходить со стороны как сердечника, так и теплоносителя. Источником водорода внутри твэла являются адсорбированные таблеткой газы (водород, углеводороды) и влага, в теплоносителе — радиолит воды. Поглощенный водород находится в твердом растворе или выделяется в виде гидридов. При охлаждении оболочек до комнатной температуры практически весь поглощенный водород выделяется в виде гидридов. Выделение гидридной фазы происходит преимущественно по границам зерен, а их ориентация определяется внутренними напряжениями, текстурой и внешними воздействиями.

Гидриды при определенных условиях являются инициаторами образования трещин, причем трещина может распространяться в матрице, пластичность которой в результате радиационного упроч-

нения снижается. На рис. 3.14 показана зависимость пластичности сплава 110 от температуры при различном содержании водорода. Наибольшую опасность представляют гидриды, ориентированные в радиальном направлении. Одной из распространенных причин разгерметизации твэла является локальное гидрирование на внутренней поверхности оболочки. Наиболее эффективным способом борьбы с этим является гарантированное снижение содержания влаги и водорода в твэле, что достигается сушкой таблеток и оболочек перед снаряжением твэлов и применением геттеров.

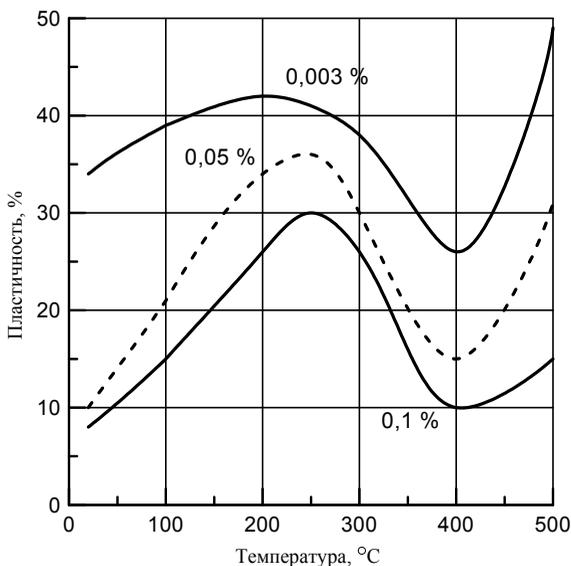


Рис. 3.14. Зависимость пластичности сплава 110 от температуры. Цифрами показано содержание водорода

Наличие градиента температуры по стенке оболочек твэлов приводит к неравномерному распределению гидридов, а иногда к образованию гидридного слоя на внешней, менее нагретой поверхности. Это значительно повышает вероятность образования хрупких трещин.

Многочисленные наблюдения внутриреакторного поведения твэлов указывают на то, что повреждение оболочек возникает в основном при напряжениях, не превышающих предела прочности

(и даже предела текучести) материала. Это может быть связано как с влиянием гидридов, так и с коррозионным растрескиванием под напряжением при воздействии легколетучих продуктов деления на внутреннюю поверхность оболочки. Второй механизм в настоящее время считается наиболее вероятной причиной разгерметизации твэлов. Для доказательства действия этого механизма были проведены эксперименты с быстрым подъемом линейной мощности твэлов, изготовленных из необлученного топлива и предварительно облученной оболочки. Отсутствие повреждений оболочки в этих экспериментах подтвердило предположение о преобладающем влиянии внутритвэльной среды, а не радиационного охрупчивания оболочки. Экспериментально выявлено присутствие на внутренних поверхностях оболочек твэлов таких элементов как I, Cs, Te, Cd, Ba, Pb, Ag, Sn. Считают, что коррозионному растрескиванию под напряжением в первую очередь способствует йод, а затем, в меньшей степени, кадмий. Если не учитывать реакторного облучения, йод (как впрочем, и бром) может находиться только в связанном состоянии в виде соединения CsI. Однако полнота протекания химической реакции $Cs + I = CsI$ существенно зависит от кислородного потенциала топлива.

Экспериментально подтверждено, что CsI сам по себе не вызывает коррозии циркониевых сплавов под напряжением. Однако вследствие радиолиза соединения йод даже в случае отсутствия избыточного кислорода может поступать к внутренней поверхности оболочки. Уже имеющиеся на оболочке технологические дефекты или докритические трещины могут развиваться в результате действия следующих механизмов: диффузия йода в вершину трещины; выделение иодидов циркония в вершине трещины; перенос материала оболочки из развивающейся трещины в более горячую внутритвэльную зону вследствие образования и возгонки йодидов; снижение энергии связи атомов кристаллической решетки в вершине трещины в результате поверхностной диффузии йода, способствующей продвижению трещины.

Вследствие большого размера атома йода его объемная диффузия затруднена, и первый механизм вряд ли может явиться причиной роста трещины. По-видимому, разрушение оболочек контролируется двумя последними механизмами.

При испытаниях на длительную прочность трещины в оболочке твэла зарождаются и развиваются при концентрации (I_k) йода выше 10^{-6} г/см². Зависимость времени до разрушения t_f от концентрации йода описывается выражением: $(I_k)^n t_f = K$, где n и K — постоянные. Увеличение концентрации йода выше 10^{-4} г/см² не ускоряет процесс возникновения трещин. Экспериментально доказано существование пороговых напряжений коррозионного растрескивания, ниже которого разрушения не наблюдается. Значение пороговых напряжений для облученных циркониевых труб составляет $(0,4 — 0,5)\sigma_{0,2}$. Как и предел текучести, пороговые напряжения увеличиваются при наборе флюенса. Экспериментально на оболочке Zr — 1 % Nb получено их изменение от 170 МПа в исходном состоянии до 200 МПа при флюенсе нейтронов $5 \cdot 10^{21}$ 1/см².

Решающую роль в процессе коррозионного разрушения играет процесс роста трещин. Инициаторами образования трещин могут быть производственные дефекты, повреждения поверхности, локальная коррозия и т.д. Скорость распространения коррозионной трещины увеличивается при росте температуры и коэффициента интенсивности напряжений первого рода K_1 . Экспериментально найдено, что для сплава Zr — 1 % Nb критическая глубина трещины, после которой наступает ее ускоренный рост, составляет 60 мкм. По этой причине в качестве критерия надежной работы твэла выбрано предельное состояние, при котором трещина прорастает до критического значения.

4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ АКТИВНЫХ ЗОН РЕАКТОРОВ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

В качестве конструкционных материалов активных зон реакторов на быстрых нейтронах широко применяются нержавеющие стали. Это обусловлено их относительно низкой стоимостью, технологичностью и высокой жаропрочностью.

Наибольшее распространение получили нержавеющие хромоникелевые стали аустенитного класса. В последнее время уделяется большое внимание исследованию сталей ферритного, мартенситного и ферритно-мартенситного класса. При повышении температуры эксплуатации твэлов перспективным является переход на жаропрочные стали и сплавы с высоким содержанием никеля.

Таблица 4.1

Химический состав сталей промышленной выплавки

Сталь	Содержание элементов, % весовых													
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb	Mo	B	V	Al	W
Аустенитные стали														
X18H10T	0,06– 0,11	1,42– 1,57	0,51– 0,63	0,021	0,006	17,2– 18	10– 10,7	0,51– 0,58	–	–	–	–	–	–
X16H11M3	0,09	1,05	0,25	0,023	0,006	15,8	11,4	–	–	1,97	–	–	–	–
X16H15M3Б (ЭИ847)	0,04– 0,07	0,53– 0,72	0,18– 0,4	0,009– 0,018	0,004– 0,007	16,05– 16,16	14,75– 15,2	–	0,45– 0,56	2,83– 3	< 0,003	–	–	–
X16H15M3БР (ЭП172)	0,07– 0,08	0,38– 0,53	0,06– 0,34	0,009– 0,012	0,007– 0,02	15,6– 16,2	14,6– 15,1	–	0,68– 0,84	2,8– 2,84	0,005– 0,03	–	–	–
02X16H15M3Б (ЭИ844Б)	0,24	0,52	0,31	0,007	0,007	16	14,97	–	0,39	2,68	–	–	–	–
Ферритно-мартенситные хромистые стали														
X13M2БФР (ЭП450)	0,12	0,45	0,2	0,013	0,009	13,3	0,28	–	0,45	1,62	0,004	0,3	–	–
X13M2C2 (ЭИ852)	0,12	0,33	1,76	0,011	0,009	13,0	0,29	–	–	1,69	–	–	–	–
Высоконикелевые жаропрочные стали														
0X15H36B3T (ЭИ612)	0,07	1,41	0,4	0,013	0,006	14,35	36,45	1,36	–	–	–	–	–	3,1
X13H36M8T3Ю (ЭП52)	0,06	1,12	0,58	0,01	0,008	12,65	36,2	3,26	–	7,85	–	–	1,25	–
X15H35M2БТЮ Р(ЭП150)	0,06	1,21	0,3	0,012	0,01	15,63	35,2	1,0	1,2	2,44	0,002	–	1,29	–

Основная термическая обработка аустенитных сталей — отжиг при 1050 °С 30 минут, охлаждение на воздухе. Для хромистых сталей — закалка 1050 °С и отпуск при 720 °С в течение 1 часа.

4.1. Структура и химический состав сталей

Стали аустенитного класса и высоконикелевые жаропрочные стали имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Для сталей ферритно-мартенситного класса характерна объемно центрированная кубическая (ОЦК) структура. Химический состав промышленных нержавеющих сталей отечественного производства представлен в табл. 4.1.

4.2. Теплофизические свойства конструкционных материалов для реакторов на быстрых нейтронах

Температура плавления большинства сталей равна примерно 1520 °С. Зависимость теплопроводности и теплоемкости сталей разного класса от температуры, представлена на рис. 4.1 и 4.2.

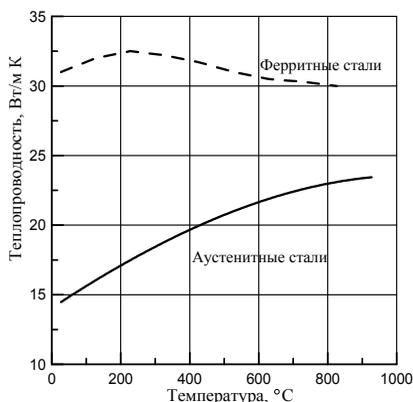


Рис. 4.1. Зависимость теплопроводности от температуры

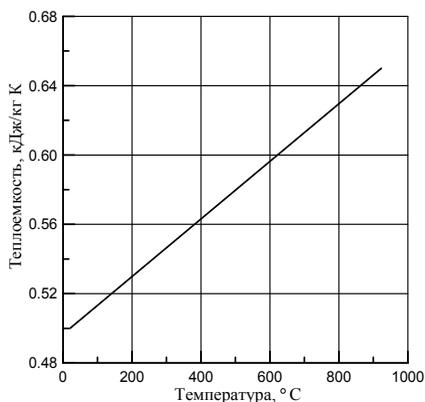


Рис. 4.2. Зависимость теплоемкости сталей от температуры

На рис. 4.3. показана зависимость коэффициента термического расширения стали от температуры.

Благоприятное сочетание теплофизических свойств сталей ферритного и мартенситного классов приводит к меньшим градиентам температур и в 1,5 — 3 раза меньшим термическим напряжениям при эксплуатации, чем в изделиях из аустенитных сталей, что значительно повышает их эксплуатационные характеристики.

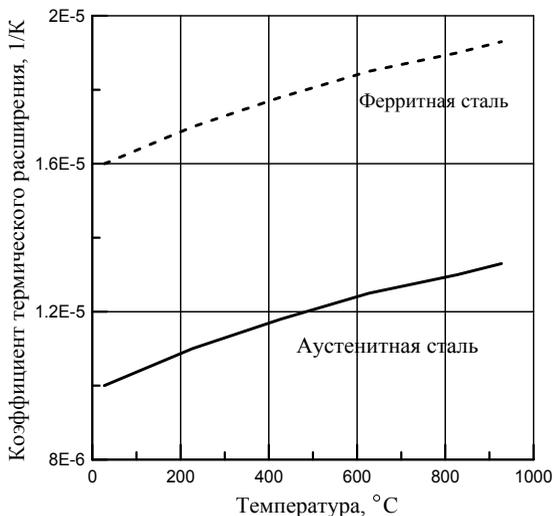


Рис. 4.3. Зависимость коэффициента термического расширения от температуры

4.2. Механические свойства конструкционных материалов реакторов на быстрых нейтронах

Температурные зависимости модуля упругости первого рода (модуль Юнга) и коэффициента Пуассона описываются соотношениями:

$$\begin{aligned}
 E &= 2,25 \cdot 10^5 - 75T; \\
 \mu &= 0,27 + 5 \cdot 10^{-5}T.
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Изменение свойств конструкционных материалов в процессе облучения определяется интенсивностью нейтронного потока и набранным флюенсом. В то же время, энергетический спектр нейтронов в реакторах существенно неоднороден. Необходимость сопоставления результатов, полученных в разных реакторах или в имитационных испытаниях на ускорителях, требует единого подхода к оценке радиационных повреждений. По этой причине воздействие облучения определяют в числе смещений на атом (СНА). Число смещений на атом рассчитывается по стандартной процедуре (TRN-стандарт), учитывающей повреждающую способность, интенсивность излучения и его энергетический спектр.

На начальной стадии облучения наблюдается радиационное упрочнение, приводящее к увеличению пределов текучести и прочности и снижению пластичности. На рис. 4.4 – 4.7 показаны зависимости предела текучести и пластичности сталей аустенитного и ферритно–мартенситного классов от температуры в исходном и облученном состояниях.

Природа радиационного упрочнения связывается с двумя механизмами. В первом предполагается, что радиационные дефекты являются дополнительными центрами закрепления дислокаций и снижают эффективность действия источников. Во втором считается, что радиационные дефекты препятствуют движению дислокаций в своих плоскостях скольжения. Теоретически и экспериментально показано, что прирост предела текучести $\Delta\sigma$ равен:

$$\Delta\sigma = \alpha M G b\sqrt{Nd}, \quad (4.2)$$

где α — коэффициент упрочнения, равный 0,28 для дислокационных петель, 0,8 для фазовых выделений и 1 для вакансионных пор; $M=3,1$ — фактор Тейлора; G — модуль сдвига; b — вектор Бюргера; N и d — плотность и диаметр дефектов.

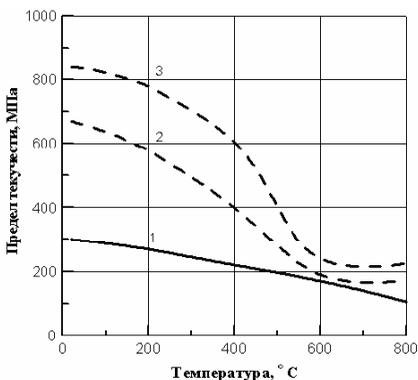


Рис. 4.4. Зависимость предела текучести стали 0X16H15M3B от температуры:
1 — исходное состояние;
2, 3 — флюенс $4 \cdot 10^{20}$ и 10^{22} $1/\text{см}^2$

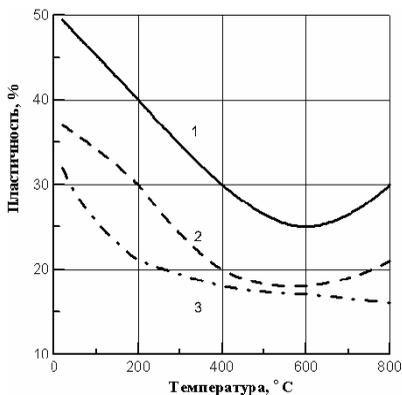


Рис. 4.5. Зависимость пластичности стали 0X16H15M3B от температуры: обозначения аналогичны рис. 4.4

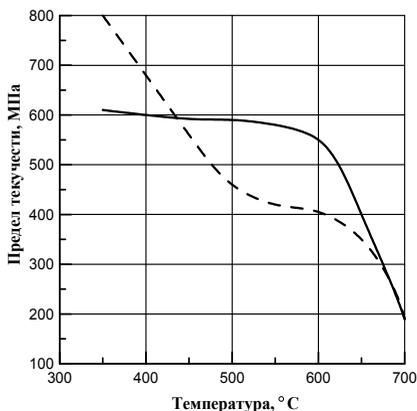


Рис. 4.6. Зависимость предела текучести стали 2БФ1Х13МР от температуры в исходном состоянии (сплошная линия) и после облучения 57 СНА (пунктир)

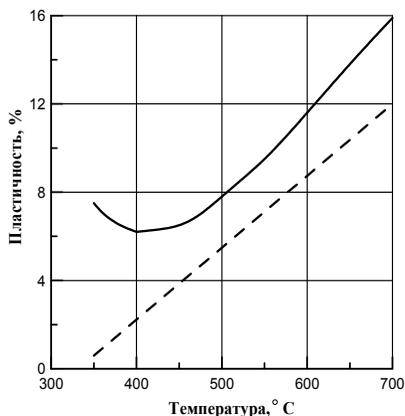


Рис. 4.7. Зависимость пластичности стали 1Х13М2БФР от температуры в исходном состоянии (сплошная линия) и после облучения 57 СНА (пунктир)

На начальной стадии облучения степень радиационного упрочнения уменьшается с увеличением температуры. Поскольку плотность дефектов и их размер увеличиваются с дозой облучения, приращение характеристик прочности является степенной функцией флюенса. Экспериментально найденные показатели степени в этой зависимости лежат в пределах 0,5 — 0,3.

Как правило, радиационное упрочнение достигает максимума при дозах 10 — 20 СНА, при больших дозах наблюдается снижение предела текучести.

Радиационное упрочнение всегда сопровождается снижением пластичности материала. Причем, в некоторых температурных интервалах при больших дозах облучения пластичность (равномерное удлинение) при разрушении практически отсутствует, т. е. материал ведет себя как хрупкий.

В области температур меньше $0,3T_{пл}$ наблюдается *низкотемпературное радиационное охрупчивание* (НТРО). Явление связано с накоплением радиационных дефектов, которые либо затрудняют скольжение дислокаций, либо приводят к их закреплению. НТРО подвержены стали ферритного, ферритно-мартенситного и аустенитного классов. Примером может служить практически нулевая

пластичность облученной стали 2БФ1Х13МР при температурах ниже 350 °С (рис. 4.7).

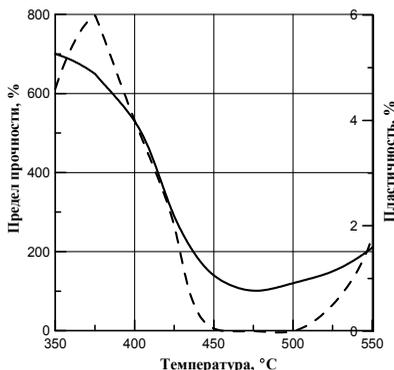


Рис. 4.8. Зависимость свойств облученной стали ЭИ847 от температуры: сплошная линия — предел прочности; пунктирная — пластичность

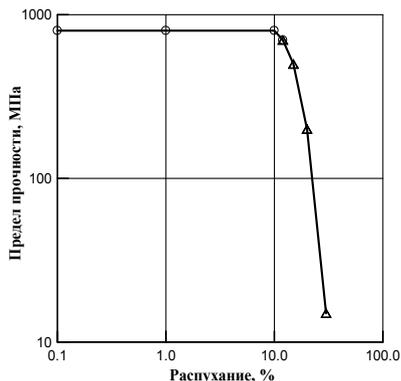


Рис. 4.9. Корреляция между прочностью и распуханием: О — разрушение пластичное; Δ — разрушение хрупкое

В области температур $(0,3 — 0,55) T_{пл}$ наблюдается *среднетемпературное радиационное охрупчивание* (СТРО). СТРО характерно для аустенитных сталей после больших доз облучения. На рис. 4.8. показаны зависимости предела прочности и пластичности для стали 0X16N15M3B от температуры после дозы облучения, соответствующей 57 СНА.

Область охрупчивания совпадает с температурной областью интенсивного распухания. Снижение прочности и пластичности связано с образованием пор большого размера и увеличением их концентрации. На рис. 4.9 показана зависимость предела прочности стали от величины распухания при температурах 400 — 500 °С. Как следует из имеющихся данных, путем разработки сталей с низким распуханием охрупчивание в области средних температур можно снизить до приемлемого уровня. Примером может служить сталь ЭП450, для которой эффект СТРО отсутствует.

В области температур выше $0,55T_{пл}$ радиационное упрочнение мало или практически не проявляется. Тем не менее, после облучения аустенитных сталей и высоконикелевых сплавов в этой об-

ласти температур наблюдается *высокотемпературное радиационное охрупчивание* (ВТРО).

В настоящее время есть несколько гипотез для объяснения причины охрупчивания. Наиболее распространенным является мнение, что ВТРО вызвано влиянием гелия, образующегося при облучении вследствие реакций трансмутации. Считается, что нерастворимый в металлах гелий при повышенных температурах мигрирует к стокам и выделяется в виде пузырьков преимущественно на границах зерен. Выделение пузырьков по границам уменьшает их прочность и приводит к хрупкому разрушению. Некоторые исследователи считают, что ВТРО вызвано не только разупрочнением границ, но и упрочнением зерен в результате накопления тех же гелиевых пузырьков, вакансионных кластеров, выделений и т. д. в самом зерне. В результате упрочнения зерна происходит хрупкое межзеренное разрушение.

Высказывается гипотеза, авторы которой полностью отрицают роль гелия в охрупчивании, полагая, что ВТРО вызвано сегрегацией примесей (уже имеющихся в материале) по границам зерен.

4.3. Распухание конструкционных материалов

Распухание конструкционных материалов — один из основных параметров, определяющих работоспособность и ресурс эксплуатации твэлов и ТВС реакторов на быстрых нейтронах. При облучении большими флюенсами в материалах возникает пористость и, как следствие, макроскопическое изменение объема. Это объясняется значительным вакансионным перенасыщением облучаемых материалов в диапазоне температур от 0,3 до 0,6 абсолютной температуры плавления. Повышенное содержание вакансий, оставшихся после рекомбинации, связано с различием во взаимодействии радиационных точечных дефектов и стоков. В частности промежуточные атомы с большей вероятностью поглощаются дислокациями. Оставшиеся вакансии коагулируют в поры, вызывая макроскопическое изменение объема.

Как показали многочисленные реакторные и имитационные исследования, зависимость радиационного распухания от дозы повреждения варьируется от материала к материалу, зависит от температуры облучения, скорости повреждений, структурного состоя-

ния и фазового состава. Согласно теоретическим представлениям характер дозовой зависимости должен меняться по мере увеличения уровня радиационных повреждений. Решающую роль в изменении характера этой зависимости играет эволюция микроструктуры, поскольку скорость распухания при фиксированной скорости создания смещений определяется эффективностью стоков (дислокации, поры, границы зерен и т.д.) и рекомбинацией точечных дефектов. Существует пороговая доза или инкубационный период, в течение которого распухание незначительно. Инкубационный период сменяет область быстрого распухания, в которой зависимость изменения объема от дозы близка к линейной. Зависимость распухания от дозы для различных сталей показана на рис. 4.10. Разброс экспериментальных данных в радиационных испытаниях достигает 30 — 50 %, поэтому на рисунке показаны средние значения величины распухания.

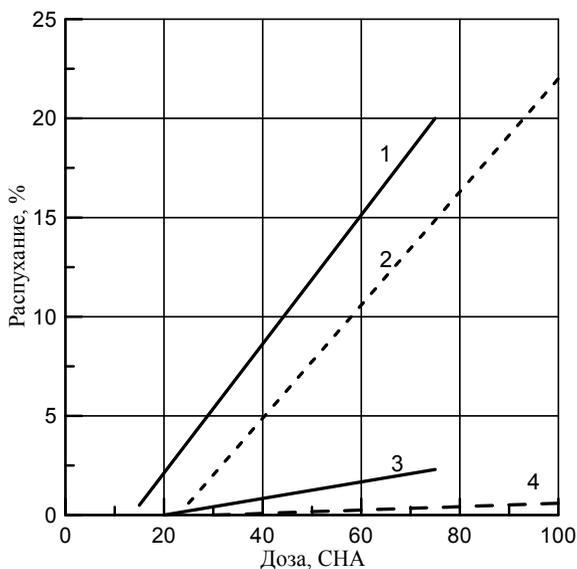


Рис. 4.10. Зависимость распухания сталей от дозы: 1 и 2 — стали ЭИ847 и ЭП172 в аустенизированном состоянии; 3 — ЭП150 (сталь с содержанием никеля 35 %); 4 — ферритно-мартенситная сталь ЭП450

Зависимость распухания от дозы после инкубационного периода линейна. Во всем интервале доз эта зависимость обычно описыва-

ется степенной функцией с показателем степени 1 — 2,5 для температурной области, соответствующей максимуму распухания.

Температурная зависимость распухания имеет максимум. Для большинства нержавеющей сталей максимум распухания приходится на область температур 450 — 550 °С. Зависимость скорости распухания сталей при больших (выше пороговых) дозах облучения от температуры показана на рис. 4.11.

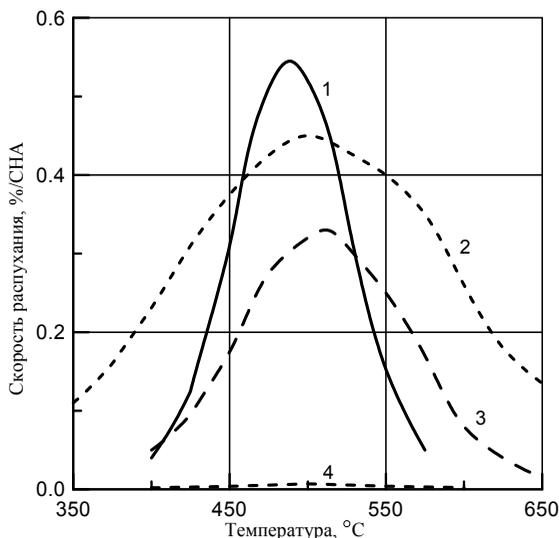


Рис. 4.11. Зависимость скорости распухания сталей от температуры: 1 — X18N10T; 2 — ЭИ847; 3 — ЭП172; 4 — ЭП450

Вопрос о влиянии скорости повреждений на распухание сталей однозначно не решен. Есть экспериментальные факты, указывающие на то, что уменьшение скорости набора дозы приводит к увеличению распухания аустенитных сталей с основой X18N10T за счет уменьшения инкубационного периода, а так же к сдвигу температурной зависимости распухания в сторону низких температур.

Экспериментально показано, что материалы с ГЦК структурой распухают значительно сильнее по сравнению с материалами, имеющими структуру ОЦК. Особенно сложно учесть влияние легирования и механико-термической обработки. Размеры пор, их концентрация, распределение по размерам существенно меняется

при небольших изменениях состава и структуры. Распухание уменьшается при легировании карбидообразующими элементами. Например, аустенитные стали, содержащие титан, распухают меньше по сравнению с аналогичными сталями, не стабилизированными ниобием или титаном. Хорошие результаты дает легирование редкоземельными элементами, бором, кремнием, а также легирование или обработка с образованием мелкодисперсных выделений типа TiC , NbC , γ' — фазы. При взаимодействии таких выделений с матрицей ускоряются процессы рекомбинации, уменьшающие распухание.

На сопротивление распуханию сталей влияет содержание никеля в сплаве (рис. 4.12). Максимальная скорость распухания наблюдается для сталей с содержанием никеля порядка 18 %. Для сталей с 6 % скорость распухания в два раза меньше, а для сталей с 35 % никеля снижается примерно на порядок.

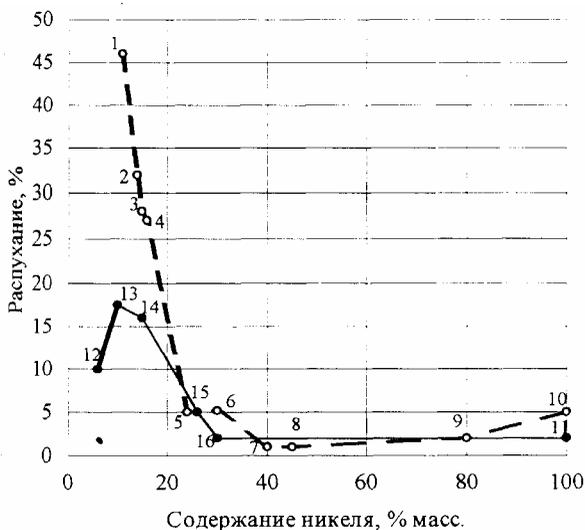


Рис. 4.12. Влияние содержания никеля на радиационное распухание сталей при облучении в реакторе БОР-60 при температуре 450 ± 50 °С дозами 50 сна (●) и при облучении ионами никеля (○): 1 — 4 — стали 304Б, 321, 316 и 316АISI соответственно; 5 — 9 — сплавы А286, инколой 800, нимоник РЕ16, хастеллой Х, инконель 625 соответственно; 10 и 11 — никель (чистота 99,99 %); 12 — 16 — стали X26Н6Т, X18Н18Т, X16Н15МЗБ, X16Н25М и X16Н35В3Т соответственно

Влияние холодной деформации на распухание сталей зависит от структуры материала и условий облучения. При низких температурах распухание уменьшается с увеличением наклепа, но по мере роста температуры его эффективность снижается. Холодная деформация увеличивает значение дозы, необходимой для начала порообразования. Однако в дальнейшем скорость порообразования наклепанных материалов существенно возрастает и при флюенсах выше 10^{23} н/см² приводит примерно к равным или большим величинам распухания наклепанных сталей по сравнению с отожженными.

Несмотря на наличие большого количества механизмов распухания, они не дают приемлемых зависимостей для количественного описания процесса от условий облучения и структурного состояния материала. Для практических расчетов в настоящее время используются экспериментальные данные и эмпирические соотношения, полученные при обработке этих данных.

Для расчета изменения объема за счет распухания сталей предложено выражение:

$$\frac{\Delta V}{V} = R(T) [Kt - D(T)], \quad (4.3)$$

где Kt — повреждающая доза, СНА, $R(T)$ — скорость распухания, %/СНА; $D(T)$ — пороговая (инкубационная) доза, СНА; T — температура, °С.

Для описания зависимости скорости распухания от температуры используется соотношение:

$$R(T) = R_0 \exp [-\beta(T - T_{\max})^2]. \quad (4.4)$$

Пороговая (инкубационная) доза, как функция температуры, имеет вид:

$$D = D_0 - \alpha T. \quad (4.5)$$

Параметры, необходимые для расчета распухания различных сталей по соотношениям (4.3) — (4.5) представлены в табл. 4.2.

Распухание сталей ферритного, мартенситного и ферритно-мартенситного класса в рабочей области температур и доз не превышает значений 0,2 — 0,5 %.

Таблица 4.2

Значения параметров для расчета распухания сталей

Сталь	R_0 , %/сна	α , сна/ $^{\circ}\text{C}$	D_0 , сна	β , $10^{-50} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-2}$	T_{max} , $^{\circ}\text{C}$
12X18H10T	0,55	0,1	64	35	490
ЭИ847	0,44	0,07	62	6	505
ЭП172	0,33	0,08	74	17	510

Следует отметить, что приведенные выше соотношения не больше чем формулы, аппроксимирующие экспериментальные данные по конкретным сталям с конкретной структурой и составом, полученные в ограниченном интервале условий эксплуатации.

4.4. Радиационная ползучесть конструкционных материалов реакторов на быстрых нейтронах

Оболочки твэлов и чехлы ТВС подвержены действию механических напряжений, причиной которых являются давление ГПД, взаимодействие топлива с оболочкой и перепад давления теплоносителя по высоте активной зоны. Наряду с распуханием другой важнейшей составляющей изменения размеров элементов активной зоны является ползучесть. Скорость ползучести зависит от величины напряжения, температуры, интенсивности и дозы облучения, от структурного состояния материала и параметров термо-механической обработки. Считается, что ползучесть облучаемых материалов складывается из термической и радиационной составляющих. В условиях, характерных для нормальной эксплуатации реакторов на быстрых нейтронах, оболочки твэлов и чехол ТВС по температурно-силовым параметрам нагружения находятся в области радиационной ползучести.

Многочисленными исследованиями радиационной ползучести сталей различного класса доказано, что при температурах и напряжениях, характерных для эксплуатации оболочек и чехлов ТВС, зависимость скорости ползучести от напряжения близка к линейной.

Характер зависимости радиационной ползучести от дозы облучения существенно влияет на величину набранной деформации.

Долгое время считалось, что скорость ползучести после некоторой дозы достигает стационарного значения. Однако в последних работах доказано, что скорость ползучести как функция дозы описывается степенной зависимостью с показателем, несколько большим единицы. Однако для практических расчетов величины деформации ползучести при температурах меньше 600 — 700 °С с учетом нестационарного начального участка, когда скорость ползучести уменьшается с дозой, и стадии ползучести при высоких дозах, при которых скорость ползучести постепенно увеличивается, всю кривую ползучести аппроксимируют линейной функцией дозы. При таком подходе скорость радиационной ползучести пропорциональна интенсивности облучения.

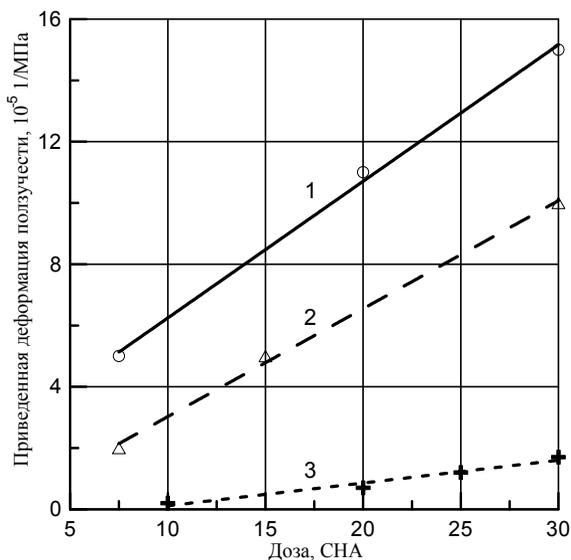


Рис. 4.13. Зависимость приведенной деформации радиационной ползучести ϵ/σ от дозы облучения: 1 — ЭИ847; 2 — ЭП172; 3 — ЭП450

На рис. 4.13 показаны зависимости приведенной деформации радиационной ползучести (ϵ/σ) от дозы облучения для различных сталей, полученные в интервале напряжений 100 — 300 МПа при температуре 330 — 370 °С. Минимальное значение деформаций наблюдается для ферритно-мартенситной стали ЭП450, максимальное — для аустенитной стали ЭИ847.

Исходя из имеющихся данных, при напряжениях до 300 МПа зависимость скорости ползучести от напряжения и интенсивности облучения можно представить в виде:

$$\xi = B\sigma K, \quad (4.6)$$

где ξ — скорость радиационной ползучести, 1/с; σ — напряжение, МПа, K — интенсивность облучения, СНА/с (скорость создания дефектов в смещениях на атом в секунду), B — модуль ползучести, слабо зависящий от температуры.

В интервале 300 — 500 °С скорость радиационной ползучести незначительно возрастает с увеличением температуры. Зависимость модуля ползучести (B) от температуры для различных сталей показана на рис. 4.14.

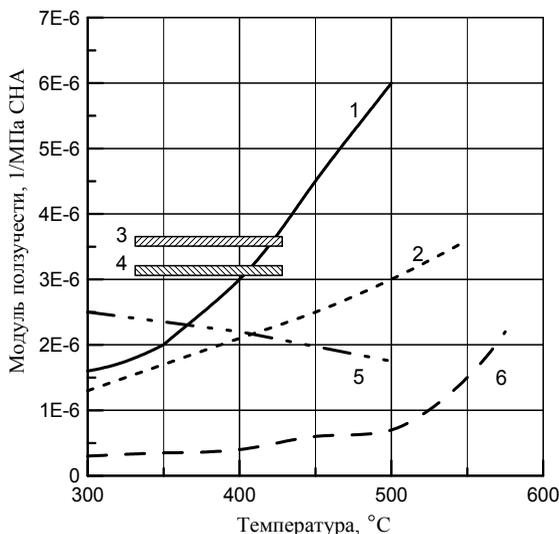


Рис. 4.14. Зависимость модуля радиационной ползучести от температуры:

1 — 0X16H11M3 МТО; 2 — 12X18H10T МТО; 3 — 0X16H15M3Б;
4 — 0X16H15M3БР; 5 — 0X16H15M3БР ХД; 6 — 12X13M2БФР

Как говорилось выше, набухание связано с преимущественным поглощением промежуточных атомов дислокациями (преференсом) и коагуляцией оставшихся вакансий в поры. Поглощение то-

чечных дефектов дислокациями приводит к их переползанию или к росту дислокационных петель, что вызывает пластическую деформацию. Это означает, что процессы радиационной ползучести и вакансионного распухания должны быть связаны. Такая связь подтверждена экспериментально найденными корреляциями между скоростью радиационной ползучести и скоростью распухания для большого числа сталей и сплавов:

$$\frac{\dot{\xi}}{\sigma} = B_0 + DS. \quad (4.7)$$

В этом выражении модуль B_0 равен 10^{-6} 1/МПа СНА, а коэффициент D — $6 \cdot 10^{-3}$ 1/МПа.

Соотношение (4.6), описывающее только радиационную компоненту ползучести, справедливо для исследованных сталей при температурах ниже (400 — 500) °С и напряжениях меньших предела текучести. При больших температурах и напряжениях значительный вклад в деформацию дает термически активированная ползучесть.

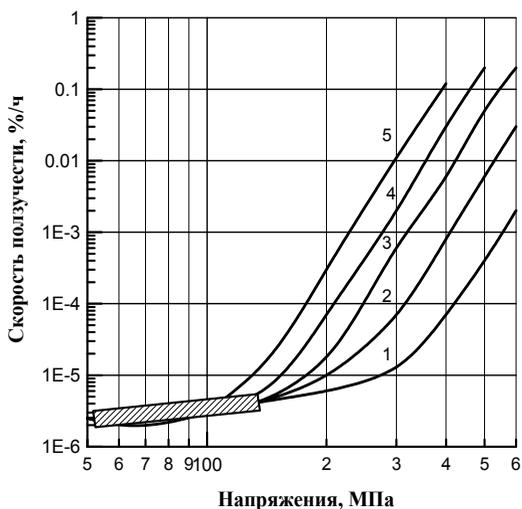


Рис. 4.15. Зависимость скорости радиационной ползучести стали 0X16Н15МЗБ от напряжения: 1 — 5 — температура испытаний 300, 350, 400, 450, 500 °С. Плотность потока нейтронов ($E > 0,1$ Мэв) $2 \cdot 10^{14}$ 1/см²

На рис. 4.15 представлены результаты исследования ползучести стали 09X16H15M3B в широком интервале изменения температур и напряжений. Результаты могут быть использованы для прогнозирования деформаций оболочек при переходе на более высокие температуры эксплуатации твэлов реакторов на быстрых нейтронах.

Анализ результатов испытаний показал, что при повышении напряжений скорость ползучести возрастает по степенному закону. Появляется существенная зависимость от температуры. В широком интервале изменения температур и напряжений закономерности изменения скорости ползучести стали 09X16H15M3B аппроксимируется зависимостью:

$$\xi = (B_0 + BK)\sigma + A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right). \quad (4.8)$$

В последнем соотношении K — скорость образования смещенных атомов. Если скорость ползучести измерять в $1/\text{ч}$, параметры уравнения (4.8) имеют значения, указанные в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Параметры для расчета скорости ползучести по уравнению (4.8)

Температура, °C	A , МПа $^{-n}$ ч $^{-1}$	B_0 , (МПа·ч) $^{-1}$	B , (МПа·СНА) $^{-1}$	Q , Дж/моль	n
300 — 600	$9,1 \cdot 10^{-16}$	0	$4,3 \cdot 10^{-6}$	144700	8,5
600 — 700	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	356800	8,7

4.5. Длительная прочность оболочек твэлов реакторов на быстрых нейтронах

В процессе эксплуатации оболочка твэла реактора на быстрых нейтронах нагружена внутренним давлением теплоносителя и давлением распухающего сердечника. По этой причине ресурс ее эксплуатации, особенно в верхней части твэла, где температура достигает значений 700 °C и более, определяется длительной прочностью. Результаты исследования длительной прочности, т.е. зависимости времени до разрушения от приложенных, постоянно действующих напряжений, для различных сталей показаны на рис. 4.16 и 4.17.

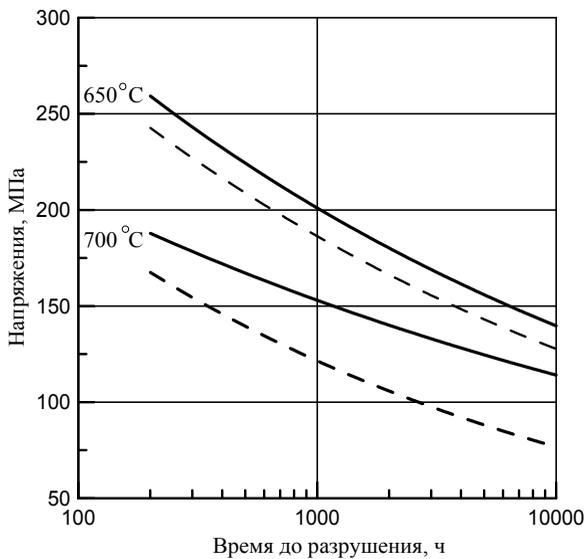


Рис. 4.16. Длительная прочность аустенитных сталей: сплошные линии — ЭП172, пунктирные — ЭИ847

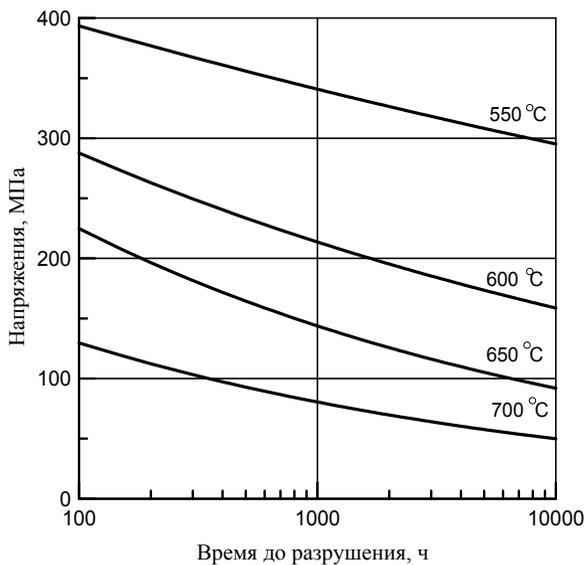


Рис. 4.17. Длительная прочность ферритно-мартенситной стали ЭП450

Зависимость времени до разрушения (t_r) от приложенных напряжений можно аппроксимировать степенной функцией типа:

$$t_r = A\sigma^{-n}. \quad (4.9)$$

Значения параметров в уравнении (4.9) для различных температур, найденные по представленным экспериментальным данным показаны в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Значения параметров в уравнении длительной прочности

Сталь	ЭП172		ЭИ847		ЭП450	
A, n $T, ^\circ\text{C}$	$A, \text{ч}(\text{МПа})^n$	n	$A, \text{ч}(\text{МПа})^n$	n	$A, \text{ч}(\text{МПа})^n$	n
550					$5,8 \cdot 10^{43}$	16,1
600			$3,2 \cdot 10^{28}$	9,66	$1,17 \cdot 10^{21}$	7,75
650	$3,7 \cdot 10^{17}$	6,33	$7,1 \cdot 10^{16}$	6,1	$1,29 \cdot 10^{14}$	5,15
700	$2,5 \cdot 10^{21}$	7,87	$2,97 \cdot 10^{13}$	5,02	$6,62 \cdot 10^{12}$	4,83

Длительная прочность хромистых сталей X13M2БФР (ЭП450) ниже, чем аустенитных сталей, что связано с более высокой подвижностью атомов в ОЦК—решетке. Комплексное легирование с тали с 13 % хрома молибденом, ниобием, ванадием и бором позволяет достичь высоких значений длительной прочности при 600 — 650 °С. Однако при температуре оболочки 700 °С и выше, заложенной в современных проектах твэлов реакторов на быстрых нейтронах, длительная прочность этих сталей низка, что исключает их использование, несмотря на прекрасную размерную стабильность.

Облучение и коррозионное взаимодействие с теплоносителем и продуктами деления снижает длительную прочность.

4.6. Физико-химическое взаимодействие топлива с оболочкой

Основную роль при физико-химическом взаимодействии топлива и оболочки играют осколки деления и кислородный потенциал топлива на границе раздела. Оксиды продуктов деления по их относительной термодинамической устойчивости к оксидному топливу можно разбить на две группы. Первая группа включает оксиды Zr, Sr, Ba и лантанидов, составляющих примерно четверть всех продуктов деления. Оксиды этих элементов устойчивы. Вторая

группа, включающая оксиды Rb, Mb, Pd, Rh, Ru, Te, Mo, менее стабильна по сравнению с оксидами урана и плутония. В области столчатых зерен эти элементы могут существовать в атомарном состоянии, а Te, Cs и Rb — в паровой фазе. Последние элементы, а также галогены и некоторые другие летучие продукты деления, будут мигрировать в оксидном сердечнике к оболочке и на границе раздела конденсироваться в жидкую фазу. Температурные условия эксплуатации оболочки благоприятны для проявления *жидкометаллического охрупчивания* (ЖМО), приводящего к образованию межкристаллитных трещин, снижению предела прочности и пластичности. Эффект ЖМО имеет заметное сходство с коррозионным растрескиванием под напряжением, характерным для оболочек из сплава циркония в присутствии йода. Охрупчивание аустенитных сталей наблюдается при температурах выше 550 °С в интервале отношений Cs/Te 0,2 — 1,7. На рис. 4.18 показано влияние продуктов деления на длительную прочность аустенитной стали ЧС68. Испытания проводились при температуре 600 °С в инертной атмосфере и в присутствии Te и Cs в соотношении 1:1.

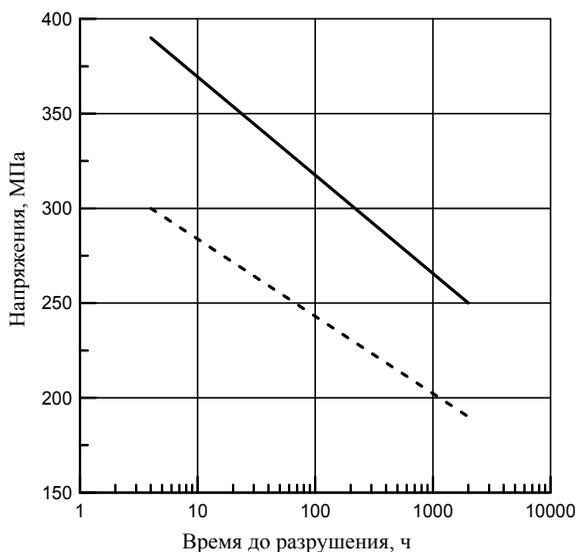


Рис. 4.18. Длительная прочность стали ЧС68: сплошная линия — в инертной среде; пунктир — в среде имитаторов продуктов деления

Зоны взаимодействия на поверхности раздела топливо-оболочка развиваются по высоте и периметру твэла, как правило, неравномерно, преимущественно на участках оболочки с большой температурой. По характеру изменения структуры наблюдается взаимодействие двух типов: в первом возникает одна или несколько слоистых зон и поверхностное взаимодействие не сопровождается межкристалльным проникновением топлива в материал оболочки; во втором, кроме образования зон, наблюдается межкристаллитное проникновение топлива и продуктов деления в оболочку. Во взаимодействиях обоих типов наблюдается перенос компонентов оболочки (Fe, Cr, Ni) в топливо. В зонах взаимодействия обнаруживаются как компоненты оболочки, так и летучие продукты деления.

В целом физико-химическое взаимодействие на поверхности раздела в твэле процесс весьма сложный. Установлено, что определяющим параметром взаимодействия является кислородный потенциал.

4.7. Критерий работоспособности твэлов реакторов на быстрых нейтронах

При конструировании твэла ставятся следующие основные цели: твэл должен сохранить механическую целостность в течение всего времени жизни в работающем реакторе; его расширение или набухание не должно превосходить границ, при которых обеспечиваются нормальные условия охлаждения. Твэл считается поврежденным, если вследствие нарушения целостности оболочки (разрыва, трещины или любого другого вида разгерметизации) продукты деления попадают в теплоноситель первого контура.

Ниже рассматриваются два подхода к предсказанию момента повреждения твэла, основанные на расчете деформации и окружающих напряжений в оболочке.

В ранних проектах обычно применяли метод расчета прочности оболочки, основанный на понятии предела деформации. Наблюдения показали, что внутреннее давление газа и напряжение из-за механического взаимодействия топлива с оболочкой порознь или вместе приводили к таким постепенным деформациям оболочки, которые при некоторой предельной величине напряжения сопровождалась ее разрушением. Несмотря на очевидность такого под-

хода, формулировка критерия поврежденности в соответствующих простых терминах наталкивается на трудности. Принципиальная трудность заключается в том, что допустимая деформация, при которой твэл может работать без риска разгерметизации, сильно зависит от флюенса, температуры оболочки и от скорости самой деформации. Эти факторы в свою очередь определяются местоположением твэла и его отдельных участков в активной зоне и по-разному действуют в стационарном и аварийном режимах. Тем не менее, можно определить некоторые границы, характеризующие переход к опасным условиям. Примером могут служить предельно допустимые деформации, установленные для оболочек твэлов в реакторе на быстрых нейтронах — 0,2 % для неупругой деформации в стационарном состоянии (при проектной глубине выгорания) и 0,3 % для неупругой деформации при повышенной температуре. В аварийных режимах допускается неупругая деформация 0,7 %. При известных напряжениях деформации рассчитываются по уравнениям ползучести типа (4.6), (4.8).

В последнее время был развит более детальный подход к оценке времени жизни твэла, основанный на функции повреждаемости. Она отражает так называемое правило линейного суммирования повреждений, как для стационарных, так и для переходных условий работы реактора. Для описания повреждаемости в стационарных условиях вводится понятие времени жизни до разрушения (длительная прочность). Оно означает, что при работе твэла в заданных постоянных условиях по температуре и напряжению разрушение оболочки произойдет по истечении интервала времени t_r . Время жизни до разрушения зависит от температуры, параметров облучения и напряжения. Правило линейного суммирования повреждений утверждает, что при работе твэла в заданных условиях в течение более короткого промежутка времени δt частичная повреждаемость D будет пропорциональна соответствующей доле времени $\delta t/t_r$:

$$D = \delta t/t_r. \quad (4.10)$$

Предполагается, что частичные повреждаемости накапливаются линейно до тех пор, пока не произойдет разрушения оболочки. В

течение всего времени жизни могут быть периоды δt_i , характеризующиеся своими условиями, т. е. своим временем жизни до разрушения t_i . В этом случае функция повреждаемости F представляется в виде:

$$F = \sum_i \left(\frac{\delta t_i}{t_{ri}} \right). \quad (4.11)$$

По правилу линейного суммирования повреждений ресурс работы твэла будет исчерпан, когда эта сумма достигнет значения единицы. Экспериментальные результаты, полученные при изучении характеристик прочности большинства конструкционных материалов, показывают, что разрушение наступает при значениях функции (4.11) в пределах 0,7 – 0,95. В практике обоснования работоспособности твэлов реакторов на быстрых нейтронах значение функции повреждаемости при разрушении принимается равным 0,8. Для оценки работоспособности оболочки используется коэффициент запаса по напряжениям.

Рассмотрим методику его определения для оболочки, нагруженной внутренним давлением газообразных продуктов деления. Давление внутри твэла в зависимости от времени определяется соотношением:

$$P(t) = \frac{N(t)RT_{\text{cp}}}{V_{\text{св}}}, \quad (4.12)$$

где $N(t)$ — количество молей газа под оболочкой; R — газовая постоянная, T_{cp} — средняя температура газа под оболочкой; $V_{\text{св}}$ — свободный объем под оболочкой, складывающийся из объемов газосборника, центрального отверстия и зазоров. Напряжения в оболочке равны:

$$\sigma_x = \frac{P(t)R}{2\delta}, \quad \sigma_\theta = \frac{P(t)R}{\delta}, \quad (4.13)$$

где R и δ — средний радиус и толщина оболочки. В силу малости радиальными напряжениями пренебрегают.

Расчет ведется по эквивалентным напряжениям σ_3 :

$$\sigma_3 = \frac{\sigma_\theta + \sigma_i}{2}, \quad \sigma_i = \sqrt{\sigma_\theta^2 - \sigma_x^2 - \sigma_x \sigma_\theta}. \quad (4.14)$$

Будем считать, что давление газа под оболочкой изменяется линейно от нуля до P_0 , где P_0 — давление в конце кампании длительностью t_0 . В таком случае эквивалентные напряжения в процессе работы твэла изменяются по закону:

$$\sigma_3(t) = \frac{\sigma_3(t_0)}{t_0} t, \quad (4.15)$$

где $\sigma_3(t_0)$ — эквивалентные напряжения в конце кампании, определяемые соотношениями (4.12) — (4.14).

Зависимость между напряжением и временем до разрушения представляется в виде (4.9). Используя условие до разрушения (4.11) в интегральной форме получим выражение для определения коэффициента запаса по напряжениям:

$$K_\sigma = \left[\frac{0,8A}{\int_0^{t_0} (\sigma_3(t))^n dt} \right]^{1/n}. \quad (4.16)$$

Запас прочности по напряжениям показывает, во сколько раз нужно увеличить действующие напряжения, что бы к моменту времени t_0 при этих напряжениях произошло разрушение оболочки, т.е. $\sigma = K_\sigma \sigma_3$.

Параметры A и n в уравнении (4.9) определяются экспериментально. Для некоторых типов сталей их значения представлены в табл. 4.4. Подставляя в (4.14) закон изменения напряжений во времени (4.15), для определения запаса прочности по напряжениям получим:

$$K_{\sigma} = \frac{[0,8A(n+1)]^{1/n}}{\sigma_3(t_0)(t_0)^{1/n}}. \quad (4.17)$$

В отечественной практике проектирования твэлов коэффициент запаса по напряжениям выбирается равным 1,5.

Правило линейного суммирования повреждений целиком эмпирическое. Опыт проектирования и эксплуатации твэлов при высоких температурах показал возможность получения достаточно однозначных оценок времени до разрушения, отвечающих этому правилу. Однако остается некоторая неясность, связанная с радиационным упрочнением металла, влиянием облучения и коррозии. Для установления закономерностей, учитывающих этот эффект в оценках t_r , необходимы дополнительные экспериментальные исследования в процессе облучения. Трудности, связанные с получением экспериментальных данных по длительной прочности сталей на большой временной базе непосредственно в поле реакторного облучения, требуют оценки ресурса работы твэла в его высокотемпературной части по коэффициенту запаса по времени до разрушения K_t , который определяется по соотношению:

$$K_t = \lg\left(\frac{[F]}{F}\right) + 1, \quad (4.18)$$

где F — реальное значение функции повреждаемости (4.11); $[F]$ — допустимое значение. В достаточно консервативном приближении принимается, что для гарантированной прочности оболочки в эксплуатационных условиях время до разрушения должно быть принято не менее чем на два порядка меньше по сравнению с экспериментальными данными табл. 4.4, полученными в лабораторных условиях, т.е. без облучения. Из выражения (4.18) следует, что такому консервативному подходу соответствует значение коэффициента запаса по времени до разрушения, равное трем.

Функция повреждаемости была определена, для стационарных условий на отдельных отрезках времени. Однако на время жизни твэла влияют переходные состояния: нормальные температурные циклы, связанные с периодическими пусками и остановками реак-

тора, и возможные аномальные, или аварийные, процессы. Что касается последних, то они могут быть учтены в рамках правила линейных составляющих, если задать время жизни до разрушения, отвечающее предполагаемым аномальным условиям. Это время жизни оценивают при испытании оболочки в адекватных лабораторных условиях.

Усталость материала оболочки вследствие нормальных температурных циклов учитывают исходя из оценки предельного количества таких однотипных циклов (скажем, типа j), которые заканчиваются разрушением оболочки. Далее определяют количество циклов N_j , реализующихся за время жизни твэла. Функция F дополняется частичной циклической повреждаемостью (N / N_{pj}) по аналогичному (4.11) правилу линейных составляющих:

$$F_1 = \sum_i \left(\frac{\delta t_i}{t_{ri}} \right) + \sum_j \left(\frac{N_j}{N_{pj}} \right). \quad (4.19)$$

В общем случае можно ввести также правило линейного суммирования деформаций, включив в функцию повреждаемости третий член:

$$F_2 = \sum_i \left(\frac{\delta t_i}{t_{ri}} \right) + \sum_j \left(\frac{N_j}{N_{pj}} \right) + \sum_k \left(\frac{\delta \varepsilon_k}{\varepsilon_{pk}} \right), \quad (4.20)$$

где $\delta \varepsilon_k$ — деформация, набранная в определенном цикле эксплуатации твэла; ε_{pk} — предельная деформация до разрушения при условиях, характерных для рассматриваемого цикла.

При анализе времени жизни твэлов необходимо учитывать напряжение, температуру, флюенс и другие факторы, ослабляющие прочность оболочки. Их действие желательно уметь предсказывать, пользуясь детерминистическими законами. Однако современное состояние этой проблемы таково, что для оценки времени жизни приходится пользоваться корреляциями, полученными в результате статистической обработки. Путем обработки эмпирических данных устанавливается статистическая связь времени жизни с одним из нескольких параметров, либо проводится подгонка (вери-

фикация) модели поведения твэла в зависимости от температуры, флюенса и напряжения.

Одним из широко используемых корреляционных параметров является параметр Ларсона – Миллера (LM):

$$LM = T(\lg t_r + A), \quad (4.21)$$

где t_r — время до разрушения оболочки, ч; T — температура оболочки, К; A — константа.

Другим часто используемым корреляционным параметром является параметр Дорна Θ :

$$\Theta = t_r \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4.22)$$

где Q — энергия активации, кДж/моль; $R = 8317$ кДж/мольК — универсальная газовая постоянная.

Для оболочки из аустенитной стали 316 с 20 % холодной деформации без топлива, в отсутствие облучения и в стационарных условиях параметр Дорна представляется в виде:

$$\ln \Theta = A + \frac{1}{\lambda} \ln\left(\ln \frac{\sigma^*}{\sigma}\right). \quad (4.23)$$

Из (4.22) и (4.23) следует:

$$\ln t_r = A + \frac{Q}{RT} + \frac{1}{\lambda} \ln\left(\ln \frac{\sigma^*}{\sigma}\right). \quad (4.24)$$

Обработка экспериментальных данных дает следующие значения параметров в (4.24): $A = -42,980$; $Q/R = 42020$ К; $1/\lambda = 9,5325$; $\sigma^* = 930$ МПа. В последнем выражении σ — окружные напряжения в оболочке, МПа.

Многочисленные радиационные испытания твэлов со смешанным оксидным топливом и оболочкой из аустенитной стали показали, что твэлы разрушаются значительно раньше, чем это предска-

зывается при расчете по приведенной выше формуле, особенно в условиях облучения при невысокой температуре.

Следовательно, существуют неучтенные эффекты, уменьшающие время жизни при относительно низких температурах. Одним из таких эффектов может быть повреждение оболочки из-за ее химического взаимодействия с топливом. Для учета этого явления вводится термин «эффект прилегающего топлива». Он характеризуется коэффициентом K , который выбирается таким образом, чтобы исправить недостаток описания статистики дефектных твэлов:

$$K = M + \frac{1}{1 + 10^{(5-\alpha N)}}, \quad (4.25)$$

где $M \sim 2 \cdot 10^{-3}$ — минимальное значение, при котором наблюдается разрушение твэлов; $\alpha = 0,017$; $N = T - 450$ °C.

Тогда кумулятивная функция повреждаемости по аналогии с (4.19) записывается в следующем виде:

$$F_1 = \sum_i \left(\frac{\delta t_i}{K t_{ri}} \right) + \sum_j \left(\frac{N_j}{N_{pj}} \right) = 1. \quad (4.26)$$

Следует иметь в виду, что методы предсказания времени жизни твэлов в стационарных и переходных условиях непрерывно совершенствуются. Не исключено, что не только детали описания, но и сам подход претерпят изменение в ближайшем будущем. Тем не менее, в настоящее время они широко используются и дают представление о сущности этой чрезвычайно важной и сложной проблемы.

Корреляционный анализ поведения твэлов в нестационарных условиях должен основываться на результатах испытаний в переходных температурных режимах, подобных тем, которые имеют место в реакторах. Как и в стационарных условиях, здесь также проявляется эффект прилегающего топлива. Корреляционный анализ данных для аустенитной стали 316, облученной в переходных условиях, проводился с использованием тех же моделей Ларсона-

Миллера и Дорна. Для параметра Дорна было получено следующее выражение:

$$\ln t_r = \frac{42800}{T} - 37,4201 \left(\dot{T} \right)^{0,0074} + 8,8754 \ln \left(\ln \frac{\sigma^*}{\sigma} \right) + DA, \quad (4.27)$$

где T — температура оболочки, К; \dot{T} — скорость разогрева, К/с; σ — окружные напряжения;

$$D = \left\{ \exp \left[-0,44 \left(\ln \ln \frac{\sigma^*}{\sigma} - 0,2 \right)^2 \right] \right\}^{0,8};$$

$A = - (0,03677 + 1,53366 Z + 1,79437 Z^2 - 0,47756 Z^3 + 0,039902 - Z^4 - 0,001099 Z^5) / (\ln T)^{0,74}$; Z — флюенс быстрых нейтронов ($E > 0,1$ МэВ), 10^{22} н/см².

Приведенное соотношение учитывает эффект прилегающего топлива и зависимость времени жизни от температуры и напряжения твэла в переходных режимах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Имеющаяся к настоящему времени база данных по свойствам материалов для обоснования работоспособности твэлов энергетических реакторов не отличается достаточной полнотой, в том числе и для используемых в конструкциях материалов топлива и оболочки. По этой причине работы по уточнению свойств и поведению материалов в условиях эксплуатации продолжаются. Расширение и уточнение базы данных позволит обоснованно снижать коэффициенты запаса при проектировании твэлов, повышая эффективность эксплуатации и использования ядерного топлива.

Стремление к повышению температурных режимов эксплуатации и увеличению выгорания топлива потребует разработки новых или улучшения используемых в настоящее время материалов. От успешного решения этих вопросов зависит реализация проектов по разработке новых реакторов на тепловых и быстрых нейтронах, высокотемпературных реакторов, использования карбидного, нитридного, керметного топлива, жаропрочных и радиационно-стойких конструкционных материалов и сплавов. Дальнейший прогресс в области атомной энергетики связан с изучением их поведения и свойств при повышенных параметрах работы. Все это обуславливает непрерывность экспериментальных и теоретических работ с целью расширения базы данных по эксплуатационным свойствам материалов для обоснования проектов твэлов энергетических реакторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малыгин В.Б. Топливный цикл энергетических реакторов и проблемы увеличения ресурса тепловыделяющих элементов. М.: МИФИ, 2001.
2. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. В 2 кн. / Ф.Г. Решетников, Ю.К. Бибилашвили, И.С. Головнин и др. М.: Энергоатомиздат, 1995.
3. Matpro — A Library of Materials Properties for Light Water Reactor Accident Analysis. At. by D.T.Hagrman // U.S. Nuclear Regulatory Commission. Washington, 2005.
4. Improved Fuel Pellet Material and Designs. // Proc. Conf. on IAEA. — Brussels, 20 – 24 October, 2003.
5. TopFuel — 2006, LWR Nuclear Fuel Highlights at the beginning // Proceeding of the International Conference, Spain, 13 – 15 October, 2006.
6. Материалы Международной конференции по реакторному материаловедению. 22 – 25 мая 1991, Алушта. Т.1 – 9. Харьков: Изд. ХФТИ, 1991.
7. Неустроев В.С. Низкотемпературная радиационная повреждаемость аустенитных сталей, облученных в исследовательских и энергетических реакторах // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Димитровград, НИИАР, 2006.
8. Материалы 8-й Межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Т.1, 2. Димитровград: ГНЦ НИИАР, 2004.
9. Материалы 9-й Межотраслевой конференции по реакторному материаловедению. Т.1, 2. Димитровград: ГНЦ НИИАР, 2006.

Василий Борисович Малыгин

**Эксплуатационные свойства материалов
для обоснования проектов твэлов энергетических реакторов**

Учебное пособие

Редактор Л.М. Бурлакова

Подписано в печать 24.10.2007. Формат 60×84 1/16

Печ. л. 7, 75. Тираж 200 экз.

Изд. № 4/79. Заказ № 0-641

*Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)
115409, Москва, Каширское ш., 31*

*Типография издательства «Тровант».
Г. Троицк Московской обл.*