

3. **Strasser A., Gingold J.** An evaluation of debris fretting failures and preventive methods. — Ibid., p. 138—143.
4. **Yang R.** Meeting the challenge of managing nuclear fuel in a competitive environment. — In: Proc. Intern. Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance. ANS, Portland, Oregon, March 2—6, 1997, p. 3—10.
5. **Locke D.** The behaviour of defective reactor fuel. — Nucl. Engng Design, 1972, № 2, p. 318—330.
6. **Locke D.** Mechanism of deterioration of defected LWR fuel. — In: The Behaviour of Zirconium Alloy Clad Ceramic Fuel in Water Cooled Reactors IWGFPT-6. Vienna: IAEA, 1980, p. 101—112.
7. **Davies J.** Secondary damage in LWR fuel following PCI defection-characteristics and mechanisms. — Ibid., p. 135—147.
8. **Lewis B., Macdonald K., Ivanoff N.** A review of fuel performance and fission product release studies for defected fuel elements. — In: Proc. IAEA TCM «Fuel Failure in Normal Operation of Water Reactors: Experience, Mechanisms and Management». Dimitrovgrad, 1992, IAEA-TECDOC-709. Vienna: IAEA, 1993, p. 79—99.
9. **Mogard H., Grounes M., Tomani H., Lysell G.** Studies in R2 test reactors of secondary damage formation in LWR fuel rods with simulated defects. — Ibid., p. 184—192.
10. **Lundholm L., Grapengiesser B., Schrire D., Hailstadius L.** ABB Atom fuel failure — an overview, S-721 63 Västerås, Sweden. — Ibid., p. 57—63.

Поступила в Редакцию 20.07.05

УДК 621.039.543.343:621.039.548

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ В ОБЛУЧЕННОМ ВИБРОУПЛОТНЕННОМ ОКСИДНОМ ТОПЛИВЕ

*Крюков Ф.Н., Кислый В.А., Кормилицын М.В., Кузьмин С.В., Маершин А.А.,
Никитин О.Н., Строжук С.В., Шишлов О.В. (ГНЦ РФ — НИИАР)*

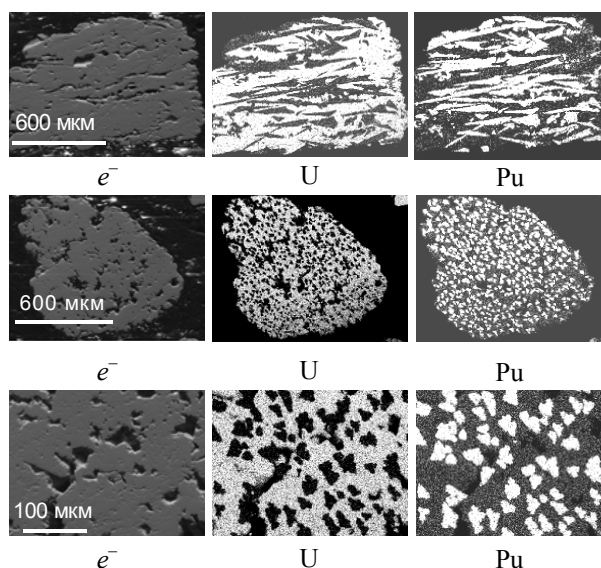
С увеличением длительности облучения твэла и повышением выгорания топлива возрастает накопление продуктов деления, в том числе химически активных по отношению к оболочке твэла. Это обуславливает необходимость в процессе материаловедческих исследований твэлов тщательного отслеживания распределения в топливе разнообразных продуктов деления, их локальной концентрации, химического состояния, а также влияния на изменение состояния топливных композиций и оболочек. Накопление и систематизация получаемых результатов исследований поведения продуктов деления необходимы не только для прогнозирования возможного физико-химического взаимодействия с оболочкой твэла при высоком выгорании топлива, но и для обоснования безопасности временного хранения и транспортировки, разработки технологии и оптимизации условий переработки облученного ядерного топлива. В настоящей работе представлены результаты исследования распределения продуктов деления в виброуплотненном топливе после облучения в быстрых реакторах.

Уран-плутониевое топливо, получаемое совместным осаждением оксидов, может быть негомогенным по составу (рис. 1, табл. 1). Расположение фаз, отличающихся соотношением урана и плутония, имеет преимущественную ориентацию вдоль радиального направления катодного осадка, приобретенную во время электролиза.

Структура виброуплотненного топлива после облучения характеризуется наличием сформировавшегося центрального отверстия, спеченной зоны во внутренней

части сердечника и неспеченной зоны в его внешней части (рис. 2). Спеченная зона характеризуется полной или частичной гомогенизацией топлива. Как правило, внешняя граница сформировавшихся столбчатых кристаллов совпадала с границей области полной гомогенизации топлива. Структура неспеченной внешней кольцевой зоны сердечника зависит от наличия и распределения основных делящихся компонентов (^{235}U и ^{239}Pu) в исходном грануляте. В твэлах БОР-60 урановая составляющая топлива обогащена ^{235}U , что при неравномерном распределении урана и плутония обусловило более равномерную плотность делений и наработку продуктов деления, чем в смешанном топливе БН-600, в котором делящийся изотоп ^{235}U почти полностью отсутствовал. Поскольку топливо представляло собой механическую смесь гранулированного оксидного уран-плутониевого топлива (с добавкой гранулированного металлического урана), в местах повышенного содержания плутония и, как следствие, повышенной плотности делений и локального выгорания сформировалась более высокая пористость и образовалось большее количество продуктов деления, чем в местах с низким содержанием плутония.

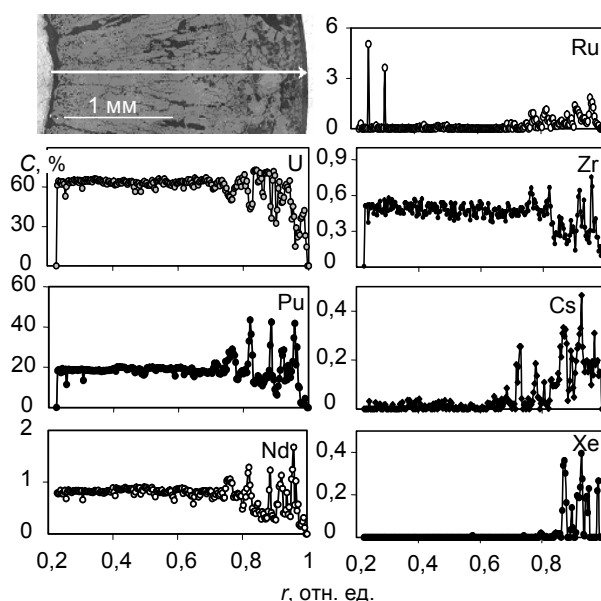
Радиальное распределение урана и плутония в топливе после облучения отражает процессы гомогенизации и спекания топлива. Во внутренней гомогенизированной области сердечника соотношение плутония и урана соответствует среднему значению



Р и с. 1. Сечение исходных гранул в отраженных электронах (e^-) и характеристическом рентгеновском излучении урана и плутония

Т а б л и ц а 1. Содержание урана и плутония в различных фазах гранулята

Условная классификация фаз	Массовая доля, %	
	Pu	U
Фаза с содержанием плутония:		
низким	1—6	82—87
высоким	75—87	1—13



Р и с. 2. Микроструктура и радиальное распределение компонентов и продуктов деления топлива в центральном сечении твэла после облучения в БН-600 до выгорания 10%

после облучения, внешняя область сердечника представляет собой совокупность отдельных гранул, отличающихся элементным составом. Первый вид гранул характеризуется высоким содержанием урана, низким содержанием плутония и продуктов деления, второй — низким содержанием урана и высоким содержанием плутония. Расчетная средняя (на 1% выгорания) массовая доля основных продуктов деления в твэлах с виброуплотненным уран-плутониевым топливом после облучения в БН-600 на момент послереакторных исследований составляет, %: Sr 0,011, Zr 0,063, Mo 0,08, Tc 0,022, Ru 0,075, Rh 0,026, Rd 0,061, Te 0,016, I 0,01, Xe 0,116, Cs 0,104, Ba 0,032, La 0,029, Ce 0,053, Pr+La 0,056, Nd 0,086.

В расчете предполагалось, что делящимися компонентами являются ^{239}Pu и ^{238}U в соотношении 9:1.

Каждый элемент проанализировали в целях определения:

- содержания в оксидной матрице;
- миграции в поле радиального градиента температуры;
- образования фаз, их состава, морфологии и корреляции распределения со структурой облученного топлива;
- поступления в зазор топливо—оболочка;
- образования фаз на границе между топливом и оболочкой с другими продуктами деления, компонентами топлива, включая кислород, с компонентами материала оболочки твэлов.

Редкоземельные элементы. Эти элементы обычно относят к немигрирующим продуктам деления, присутствующим в виде оксидов в твердом растворе в оксидах урана и плутония [1]. Как показали исследования, в топливе, где основным делящимся компонентом является плутоний, радиальное распределение неодима подобно распределению плутония (см. рис. 2), также подобно распределение редкоземельных элементов и плутония (рис. 3). Результаты количественного определения локального содержания неодима можно использовать для расчета локального выгорания топлива. При этом необходимо учитывать соотношение урана и плутония в конкретной локальной области, поскольку суммарная наработка изотопов неодима немного отличается для разных делящихся компонентов. Это особенно важно, если делящимися компонентами являются ^{235}U и ^{239}Pu . Так, средняя массовая доля неодима на отрезке радиусом 0,22—0,6 отн. ед. (в области гомогенизированного топлива, где соотношение урана и плутония соответствует среднему значению) составляет $0,844 \pm 0,025\%$. При средней массовой доле неодима 0,086% на 1% выгорания на момент проведения исследований (с учетом превращения ^{144}Ce с периодом полураспада 284 сут в ^{144}Nd) среднее выгорание на этом отрезке радиуса составляет $9,8 \pm 0,3\%$, что совпадает с расчетным значением (10,05%) в указанном сечении твэла.

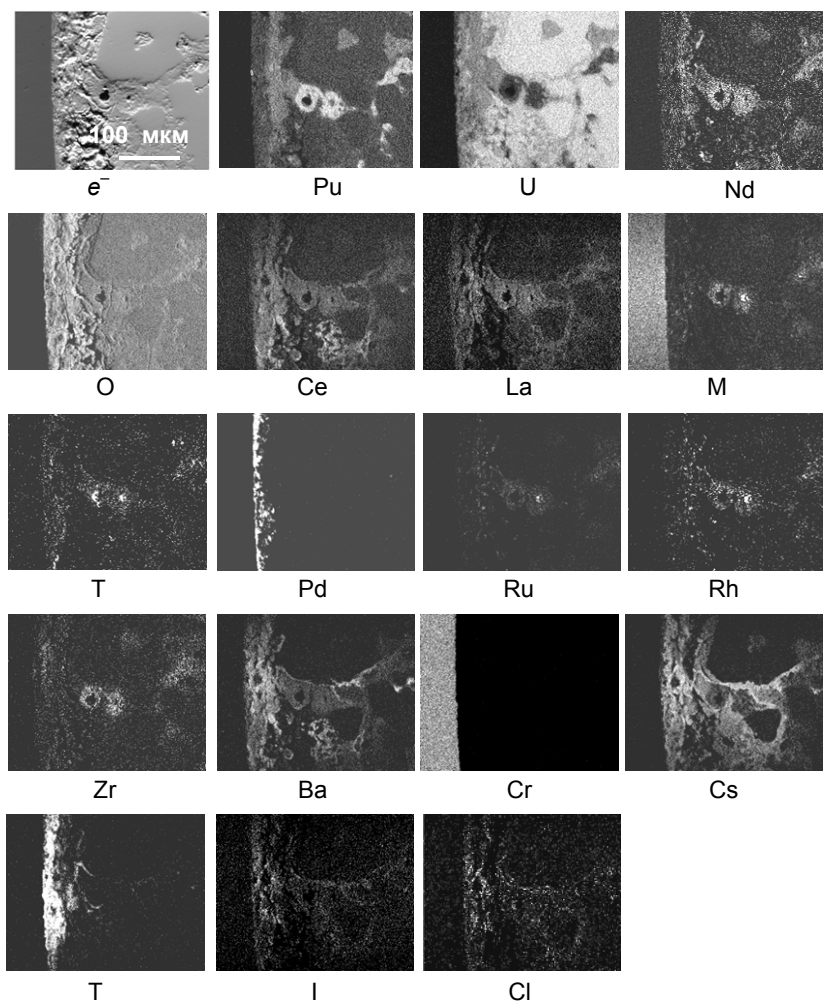
Молибден, технеций, рутений, родий и палладий. Как показали исследования, указанные продукты деления могут находиться в различных состояниях:

- в виде обычных и часто упоминаемых [1] металлических включений (тип 1) в области столбчатых и равноосных кристаллов;

- в виде металлических включений (тип 2) в периферийной области топливного сердечника;

- в оксидной матрице топлива;

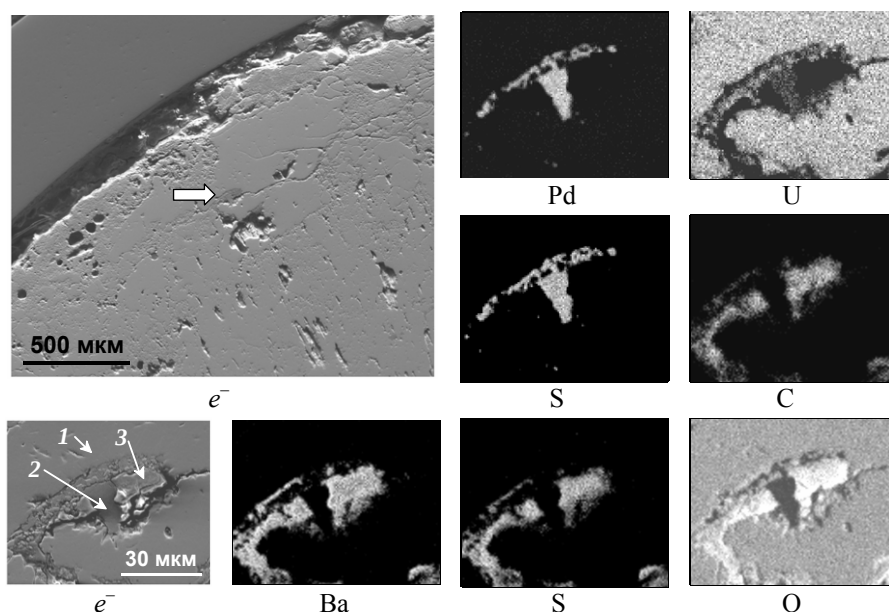
- в виде интерметаллидов PuPd_3 вблизи поверхности топливного сердечника.



Р и с. 3. Распределение компонентов и продуктов деления топлива на границе сердечник—оболочка (верхнее сечение твэла БН-600, выгорание 8,1%)

Металлические включения (тип 1). В этих включениях присутствуют пять металлов — продуктов деления: молибден, технеций, рутений, палладий и родий. Считается [1], что они представляют собой однородный твердый раствор плотностью около 11 г/см^3 и температурой плавления $1800\text{—}1900^\circ\text{C}$, соотношение концентрации элементов во включениях близко к соотношению их выхода при делении топлива. Результаты количественного микроанализа подтвердили данное соотношение концентрации молибдена, технеция, рутения и родия. Относительное содержание палладия в них всегда ниже относительного выхода при делении, что связано с повышенной миграцией в радиальном направлении в менее нагретую внешнюю область топливного сердечника.

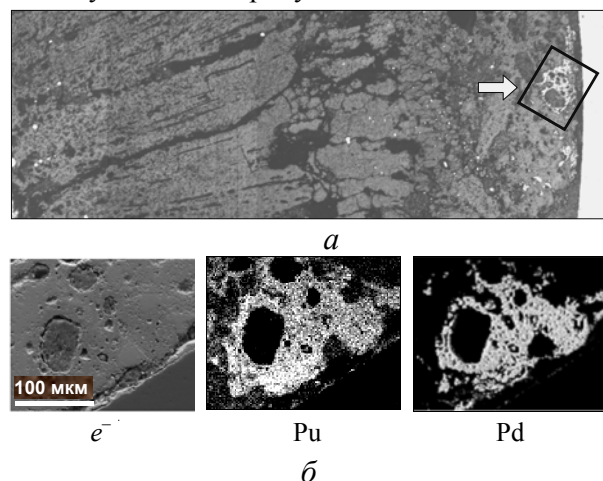
Металлические включения (тип 2). Во внешней области топливного сердечника обнаружены не упоминавшиеся ранее металлические включения, основу которых составляют палладий и олово (рис. 4). По результатам микроанализа металлического включения массовая доля химических элементов составляет, %: Pd $61,7 \pm 0,2$, Sn $33,1 \pm 0,1$, U $4,6 \pm 0,3$, Pu $0,2 \pm 0,4$, Ga $0,4 \pm 0,1$.



Р и с. 4. Внешняя область топливного сердечника во вторичных электронах и карта распределения элементов (БН-600, выгорание 10%): 1 — матрица топлива; 2 — металлическое включение; 3 — оксидное включение

Интерметаллиды с основой PuPd_3 обнаружены вблизи поверхности топливного сердечника (рис. 5). Состав указанных соединений приведен в табл. 2. Указанный вид интерметаллидов никогда не наблюдался в твэлах, облучавшихся в БОР-60, и обнаружен только в твэлах БН-600, где основным компонентом топлива был ^{239}Pu , при делении которого суммарный выход изотопов палладия в 6,5 раза больше, чем при делении ^{235}U .

Матрица топлива. В менее нагретой внешней зоне топливного сердечника часть указанных продуктов деления находится в оксидной матрице топлива (см. рис. 2). Некоторая часть палладия выходит из топливного сердечника и находится на внутренней поверхности оболочки (см. рис. 3).



Р и с. 5. Расположение включений интерметаллидов в топливном сердечнике (а), во вторичных электронах и характеристическом рентгеновском излучении плутония и палладия (б) области, отмеченной прямоугольником (БН-600, выгорание 10%)

Цирконий, барий и стронций. Часть циркония может находиться в виде оксида в твердом растворе диоксида урана и плутония (см. рис. 2). Оксиды бария и стронция нерастворимы в оксидах урана и плутония и обнаруживаются в топливном сердечнике вне зоны столбчатых кристаллов в виде самостоятельных включений (см. рис. 4) или в виде фазы, элементный состав которой соответствует составу оксида ти-

па $MZrO_3$, где М — барий, стронций и церий (рис. 6, табл. 3). Поскольку изотоп ^{140}Ce образуется при распаде ^{140}Ba , церий как химический элемент всегда содержится в оксидных фазах вместе с барием.

Легучие элементы. К ним обычно относят цезий, рубидий, теллур, иод, бром, кадмий, олово, селен и сурьму. Перечисленные элементы имеют ярко выраженную тенденцию мигрировать в холодные зоны твэла. Именно эта группа продуктов деления, а в ней элементы с наибольшим выходом — цезий, теллур и иод, а также хлор как технологическая примесь представляют наибольший интерес с точки зрения их роли в физико-химических процессах на границе топливо—оболочка и влияния на состояние оболочки твэла. Типичное радиальное распределение цезия для твэла БН-600 с виброуплотненным топливом показано на рис. 2. Цезий почти полностью выходит из зоны спеченного топлива. Некоторое количество цезия находится в менее нагретой периферийной зоне неспеченных кристаллов, причем его выход из гранул с высоким содержанием плутония выше, чем из гранул с высоким содержанием урана. Радиальное распределение теллура характеризуется следующими особенностями (см. рис. 3, 7):

теллур отсутствует в значимом для анализа количестве в топливной матрице в области столбчатых кристаллов (в гомогенизированной зоне);

часть теллура находится в топливной матрице во внешней области сердечника (зоне равноосных и исходных кристаллов);

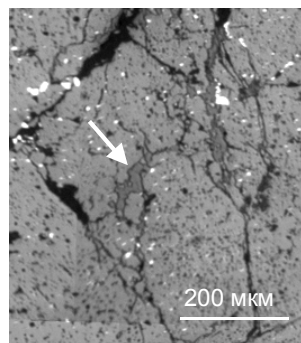
другая часть теллура находится в виде включений размером примерно 10 мкм. По результатам микроанализа указанные включения представляют собой чистый теллур. Максимальное содержание таких включений наблюдается на холодной границе столбчатых кристаллов;

некоторая часть теллура находится на внутренней поверхности оболочки.

Иод образует устойчивое соединение с цезием. Его выход при делении топлива примерно в 10 раз меньше, чем цезия, и в твэлах с топливом, имеющим низкий стехиометрический коэффициент, основное количество, по-

Т а б л и ц а 2. Результаты микроанализа интерметаллидного включения

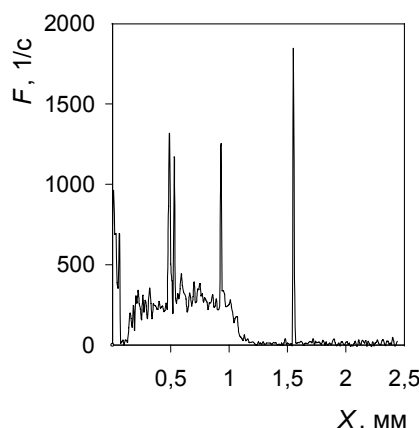
Химический элемент	Массовая доля, %	
	минимальная	максимальная
Pd	56,68	58,21
Pu	39,35	35,38
U	1,85	5,66
Mo	0,13	0,19
Ba	0,28	0,33
La	0,01	0,05
Ce	0,46	0,54
Nd	0,39	0,48



Р и с. 6. Оксидная фаза (показана стрелкой) во внешней области топливного сердечника при выгорании 15,3% в БОР-60

Т а б л и ц а 3. Результаты исследования количественного элементного состава оксидной фазы

Химический элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
O	$18,4 \pm 1,3$	$60,2 \pm 4,2$
Ba	$28,7 \pm 0,8$	$10,9 \pm 0,3$
Ce	$5,5 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,1$
Sr	$11,6 \pm 0,7$	$6,8 \pm 0,4$
Zr	$35,9 \pm 1,2$	$20,1 \pm 0,7$



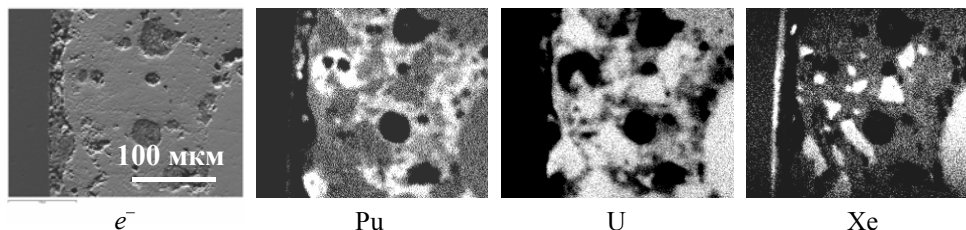
Р и с. 7. Характер типичного радиального распределения теллура в облученном ТВЭЛе

модельных вне реакторных экспериментах [2].

Газообразные продукты деления. При исследовании локального элементного состава облученного топлива методом электронно-зондового микроанализа их состояние можно идентифицировать по результатам определения содержания и распределения ксенона. При делении топлива выход криптона примерно в 10 раз меньше, чем ксенона, и из-за низкого содержания этот продукт деления не может быть проанализирован указанным методом. Результаты определения остаточного содержания продуктов деления в облученном топливе, полученные методом растворения, показывают, что соотношение криптона и ксенона в топливе примерно соответствует соотношению их выхода при делении топлива. При этом ксенон остается в топливе только в периферийных, обедненных по плутонию гранулах и почти полностью выходит из гранул с высоким содержанием плутония (см. рис. 2, 8). Гранулы с высоким содержанием плутония и высоким локальным выгоранием характеризуются повышенной пористостью. Увеличение их объема, связанное с образованием пор, приводит к заполнению пространства между исходными гранулами и формированию структуры «слипшегося» гранулята.

Результаты оценки остаточного содержания ксенона в топливе по совокупности радиальных распределений, подобных распределению на рис. 2, показали, что в центральных сечениях ТВЭЛа выход из топлива составлял $94 \pm 4\%$, в верхних и нижних (на расстоянии 20 мм от торцевых экранов) — 91 ± 4 и $87 \pm 6\%$ соответственно.

Р и с. 8. Внешняя область топливного сердечника в отраженных электронах и карта распределения



плутония, урана и ксенона (БН-600, выгорание 10%)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

видимому, находится в связанном состоянии.

Основное количество хлора в исходном топливном грануляте находится в виде химического соединения CsCl, которое остается стабильным при низком кислородном потенциале топлива. Пример распределения иода и хлора в наружной области топливного сердечника показан на рис. 3.

Все результаты, полученные при послереакторных исследованиях ТВЭЛов с виброуплотненным топливом с добавкой металлического урана в качестве геттера, свидетельствуют об отсутствии видимой коррозии оболочки ТВЭЛа в результате физико-химического взаимодействия с продуктами деления, что было установлено в мо-

1. Оландер Д. Теоретические основы тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. Пер. с англ. Под ред. И.И. Федика, А.С. Гонтаря. М., ЦНИИАтоминформ, 1982.
2. Шамардин В.К., Крюков Ф.Н. Методы исследования и результаты экспериментов, моделирующих физико-химическое взаимодействие нержавеющей сталей с продуктами деления ядерного топлива. М., ЦНИИАтоминформ, 1989.

Поступила в Редакцию 12.09.05

УДК 621.039.59

РЕГЕНЕРАЦИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ОТРАБОТАВШИХ ТВЭЛОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Готовчиков В.Т., Макаров В.И., Орехов В.Т., Рыбаков А.Г., Середенко В.А. (ВНИИХТ)

В настоящей статье описан способ предварительной очистки расчехленного отработавшего топлива от основной массы продуктов деления путем его обработки щелочно-нитратным расплавом, растворения образовавшихся соединений и перевода урана и плутония в оксиды для изготовления вторичного ядерного топлива.

Предварительная очистка облученного топлива. Проблема переработки отработавшего топлива твэлов связана не только с безопасным хранением, но и с необходимостью ускорить возврат делящихся материалов — ^{235}U и ^{239}Pu в ядерно-топливный цикл. В свою очередь, переработка высокоактивного топлива вызывает трудности технического характера, а именно обеспечение критической безопасности по массе изотопов ^{235}U и ^{239}Pu , выбор устойчивых к действию радиации реагентов и коррозионно-стойких материалов, удаление и хранение радиоактивных отходов.

Продукты деления находятся в твэле в разных агрегатных состояниях: газообразном виде и конденсированной фазе. В газовой фазе присутствуют тритий, криптон, ксенон и йод. Выход газообразных продуктов деления в свободное пространство твэла зависит от глубины выгорания топлива. Основная их масса находится в виде оксидов, образующихся в результате реакции изотопов с кислородом. Часть элементов (Ru, Mo, Tc, Rh, Pd) образует металлические включения. Как показал расчет, при выдержке облученного топлива в течение 1—3 мес основной вклад в его радиоактивность вносят $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$, $^{103,106}(\text{Ru} + \text{Rh})$, ^{89}Sr , ^{91}Y , $^{141,144}\text{Ce}$, ^{144}Pr .

Разрабатываемые неводные способы регенерации отработавшего топлива (фторидный, молибдатный, в расплавах металлов и хлоридов, электрохимический и др.) позволяют очищать топливо от продуктов деления. Однако необходимость использования высокотемпературных процессов и отсутствие дешевых технологичных конструкционных материалов для аппаратного оформления сдерживают их внедрение в настоящее время. В этой связи интерес вызывают схемы, в которых предложено применять пирохимические операции для отделения малоохлажденного топлива от оболочки и основной массы продуктов деления, окончательную очистку урана и плутония можно осуществлять отработанными методами жидкостной экстракции.

Сравнение известных способов предварительной очистки топлива от продуктов деления позволило заключить, что способы с использованием окислительно-щелочных и, в частности, нитратно-щелочных расплавов наиболее полно отвечают