

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
И ДИФФУЗИЯ

УДК 621.039.54

СУБСТРУКТУРА ДИСПЕРСИОННОГО U–9% Mo/Al ТОПЛИВА
С ВЫСОКИМ ВЫГОРАНИЕМ

© 2022 г. С. Г. Богданов^а, *, О. А. Голосов^б, А. Н. Пирогов^{а,с}, М. С. Лютикова^б, Н. В. Глушкова^б

^аИнститут физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^бИнститут реакторных материалов, а/я 29, Заречный, Свердловская обл., 624250 Россия

^сИнститут естественных наук и математики, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, 620000 Россия

*e-mail: bsg@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 29.07.2022 г.

После доработки 19.08.2022 г.

Принята к публикации 03.10.2022 г.

При облучении дисперсионного U–Mo/Al топлива в нем наряду с образованием слоя взаимодействия (U,Mo)Al_x происходит формирование пор, содержащих газообразные продукты деления. Газовые поры образуются в частицах топлива, в слое (U,Mo)Al_x и в алюминиевой матрице вблизи слоя (U,Mo)Al_x. Обычно изучение структуры пор проводится с использованием оптической и растровой электронной микроскопии, что позволяет исследовать лишь весьма крупные поры: с размерами от десятых долей микрона и более. В данной работе установлено влияние выгорания и изохронного отжига в диапазоне температур 150–580°C на изменение субструктурных характеристик дисперсионного U–Mo/Al топлива. Значения характеристик определены на основании экспериментальных данных по малоугловому рассеянию нейтронов. Это позволило изучать субструктурные характеристики топлива в диапазоне от 1 до 50 нанометров.

Ключевые слова: U–Mo/Al топливо, выгорание, термообработка, скопления вакансий, газовые поры, частицы UAl₃, малоугловое рассеяние нейтронов

DOI: 10.31857/S0015323022601040

ВВЕДЕНИЕ

Международная программа RERTR (Reduced enrichment for research and test reactors) ориентирована на использование в исследовательских и материаловедческих реакторах низкообогащенного урана (НОУ, <20% U-235) вместо высокообогащенного урана (ВОУ). Результаты исследований регулярно представляются на международных конференциях. Последняя 41-ая конференция состоялась в 2021 г. [1]. Проблема ВОУ-НОУ связана с вопросами безопасности и политикой нераспространения атомного оружия. За сорок лет существования Программы ее участники добились значительных успехов. На сегодняшний день в мире перешли на НОУ более 70 исследовательских реакторов, а около 30 реакторов, использовавших ВОУ, были остановлены.

В рамках этой программы большое внимание уделяется разработке новых видов топлива. В середине девяностых годов было изготовлено и испытано дисперсионное уран-молибденовое топливо. В этом виде топлива одним из перспективных является дисперсионное топливо с составом U–0.09Mo/Al. Например, уран-молибденовое пластинчатое топливо высокой плотности с обо-

гашением до 20% планируется использовать на строящемся в Республике Корея Исследовательском реакторе мощностью 15 МВт.

Топливные элементы при работе подвергаются в активной зоне радиационным и температурным воздействиям. В результате этого в них происходят изменения на атомном и субструктурном уровнях. Целью нашей работы является установление субструктуры дисперсионного топлива U–0.09Mo/Al, подвергнутого облучению до высоких уровней выгорания и отжигам при температурах до 580°C. Исследование выполнено с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов. Облучения образцов проводили на реакторе ИВВ-2М (г. Заречный, Свердловской обл.).

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами изучалось структурное и субструктурное состояние твэлов комбинированных тепловыделяющих сборок (ТВС) КМ003 и КМ004, испытанных в реакторе ИВВ-2М до среднего эквивалентного выгорания 40 и 60%, соответственно. Для увеличения массы исследуемого материала

Таблица 1. Список исследованных образцов и температур отжига

Образец	В, %	Температура отжига, °С										
		20	150	200	250	300	350	400	450	500	550	580
G13	32.9	+										
G100	51.1	+										
G96	55.1	+	+		+	+	+		+		+	
G97	96.3	+										
G98	96.9	+	+	+	+		+	+	+		+	
G99	78.4	+								+	+	+

каждый образец складывали в виде стопки из трех пластинок размером $40 \times 8 \times 1.35$ мм, вырезанных из участка твэла, находящегося на определенной высоте твэлов [2–4]. Каждая пластина представляла собой трехслойный сэндвич – сердечник из частиц сплава U-0.09Mo в алюминиевой матрице толщиной ~ 0.45 мм и две алюминиевых оболочки такой же толщины. Общая толщина слоя топлива в пучке составляла ~ 1.35 мм. Отметим, что для данного сплава это была оптимальная толщина образца. Из-за большого сечения поглощения нейтронов ураном-235 при большей толщине мы имели бы меньшую интенсивность рассеяния. Размер частиц топлива, распределенных в алюминиевой матрице, составлял от 63 до 160 мкм.

Из твэла ТВС КМ003 было вырезано 2 образца G13 и G100 соответственно из верха и центра твэла. Из твэла ТВС КМ004 были вырезаны образцы из 4 участков: из верха твэла (образец G96), из центра твэла (образец G97), из низа твэла (образец G99) и из участка твэла, непосредственно примыкающего к области образования вздутия оболочек (образец G98). В топливном сердечнике образца G98 имелись как отдельные газовые поры, так и их скопления, а также небольшие трещины длиной до 1.5–2 мм. Список образцов, выгорание (В) и температуры отжига приведены в табл. 1.

Эксперименты проводили на исследовательской ядерной установке ИВВ-2М (г. Заречный). В работе использовали дифрактометр малоуглового рассеяния нейтронов Д6 и порошковый дифрактометр Д3 с доступными интервалами векторов рассеяния в малых углах соответственно $q = 0.06–1.0$ нм⁻¹ и $q = 0.6–6.0$ нм⁻¹ ($q = 4\pi\sin\theta/\lambda$, λ – длина волны нейтронов, 2θ – угол рассеяния). Применение двух дифрактометров позволило регистрировать неоднородности размеров от 1 до 50 нм.

Исследования проводили в два этапа. Вначале были получены спектры малоуглового рассеяния нейтронов всех образцов до проведения термообработок. После этого три образца (G96, G98 и G99) подвергали ступенчатым отжигам в интер-

вале температур $T_{\text{ан}}$ от 150 до 580°С с шагом 50–100°С. Время отжига составляло 1 ч. После каждого отжига проводили измерения сечений малоуглового рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Влияние выгорания. На рис. 1 приведены экспериментальные сечения малоуглового рассеяния нейтронов $d\Sigma/d\Omega$ в зависимости от волнового вектора q для некоторых образцов с различным выгоранием. Из анализа кривых следует, что с увеличением выгорания наблюдается изменение формы кривой $d\Sigma/d\Omega(q)$, выражающееся в следующем:

- В области векторов рассеяния $q < 0.5$ нм⁻¹ отмечается увеличение сечения $d\Sigma/d\Omega$ с возрастанием выгорания во всем исследуемом интервале значений q .
- На кривых рассеяния $d\Sigma/d\Omega(q)$ при выгораниях $V \leq 96\%$ отмечается наличие пика с максимумом при $q_{\text{max}} \cong 0.8$ нм⁻¹.
- Значения $d\Sigma/d\Omega$, соответствующие максимуму пика, возрастают в интервале выгораний от 33 до 78%.
- При выгораниях $V > 78\%$ величина пика уменьшается.
- На образце G98 с выгоранием $V \cong 97\%$ пик полностью отсутствует.

Влияние температуры отжига. На рис. 2–4 приведены кривые рассеяния нейтронов $d\Sigma/d\Omega(q)$ для образцов G96, G99 и G98 в зависимости от температуры отжига (приведены характерные зависимости для выборочных температур). На всех образцах с увеличением температуры отжига происходит изменение формы кривых $d\Sigma/d\Omega(q)$.

Образец G96. С повышением температуры отжига $T_{\text{ан}} \leq 300$ °С на образце G96 наблюдается увеличение сечения $d\Sigma/d\Omega$ для векторов рассеяния $q < 0.5$ нм⁻¹. При этом положение пика и его интенсивность не изменяются. Повышение температуры отжига до 350°С приводит к некоторому уменьшению значений $d\Sigma/d\Omega$ в области малых

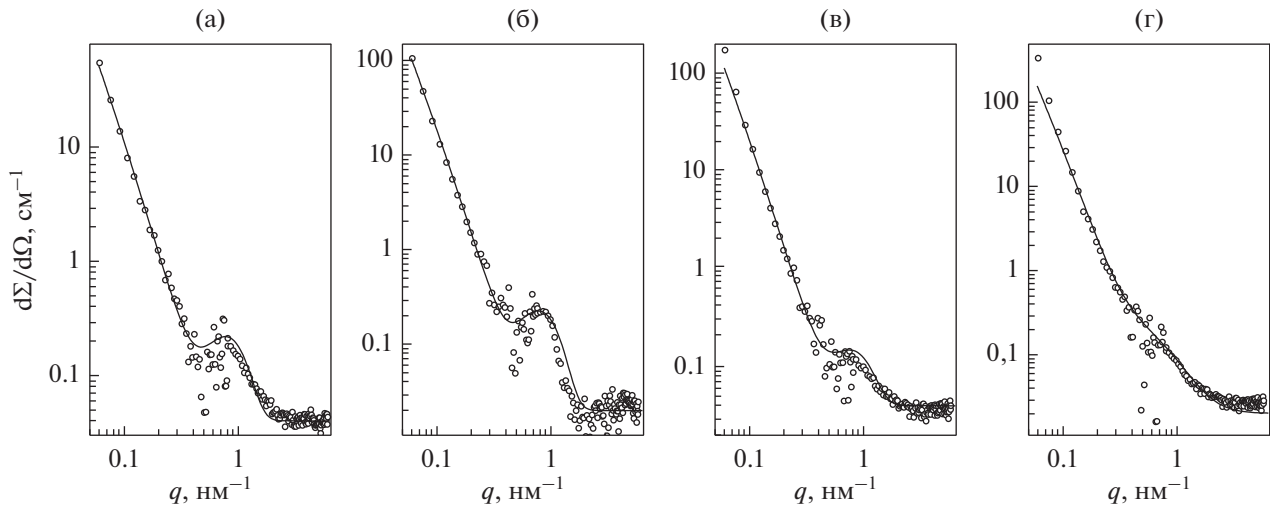


Рис. 1. Зависимость сечения малоуглового рассеяния нейтронов от волнового вектора для образцов после облучения с различным выгоранием В: а – G13, В = 33%; б – G96, В = 55%; в – G97; В = 96%; г – G98, В = 97%. Здесь и далее символы – эксперимент, линии – модельный расчет.

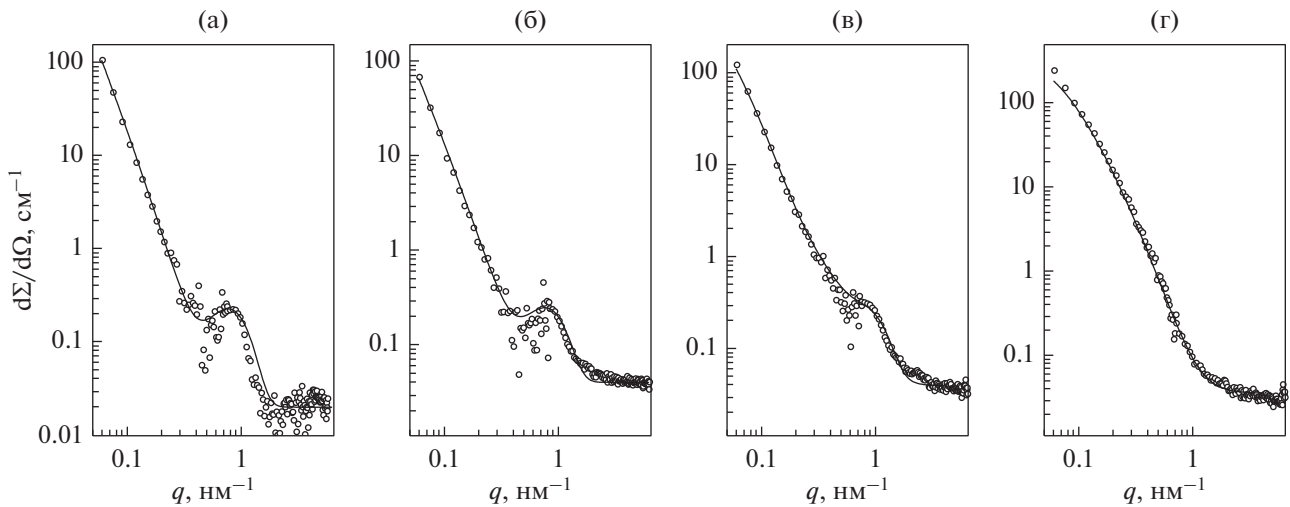


Рис. 2. Влияние температуры отжига образца G96 на вид кривых рассеяния: а – $T_{\text{ан}} = 250^\circ\text{C}$; б – $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$; в – $T_{\text{ан}} = 450^\circ\text{C}$; г – $T_{\text{ан}} = 550^\circ\text{C}$. Сечения при $T_{\text{ан}} = 20^\circ\text{C}$ – см. рис. 1б.

векторов рассеяния, но, практически не влияя на величину и положение пика. При дальнейшем повышении $T_{\text{ан}}$ до 450 и 550°C в области малых значений q вновь отмечается увеличение сечений рассеяния. Величина пика при этом уменьшается, а при максимальной температуре отжига пик полностью исчезает. В области $q = 0.05\text{--}1.0 \text{ nm}^{-1}$ форма кривой $d\Sigma/d\Omega$ меняется. Она становится выпуклой (рис. 2).

Кроме этих изменений, на двух пластинах образца G96 после отжига при 550°C было отмечено образование вздутой оболочки. Вздутия образовались с одной стороны пластин и имели форму полусферы. На одном образце вздутие было диа-

метром $\sim 4 \text{ mm}$, а его высота над оболочкой равнялась $\sim 1.3 \text{ mm}$, на другом образце – диаметр вздутия $\sim 1.5 \text{ mm}$, а его высота $\sim 0.3 \text{ mm}$.

Образец G99. Было предположено, что исчезновение пика на кривой $d\Sigma/d\Omega(q)$ образца G96 могло иметь место при температуре ниже 550°C. Поэтому были проведены исследования образца G99, имеющего в ~ 1.5 раза большее выгорание по сравнению с образцом G96, на кривой которого после облучения также имелся пик в области $q_{\text{max}} \cong \cong 0.8 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 3а). Действительно, после отжига образца G99 в течение 1 ч при 500°C произошло исчезновение пика на кривой $d\Sigma/d\Omega(q)$, при этом форма кривой в области векторов рассеяния $q <$

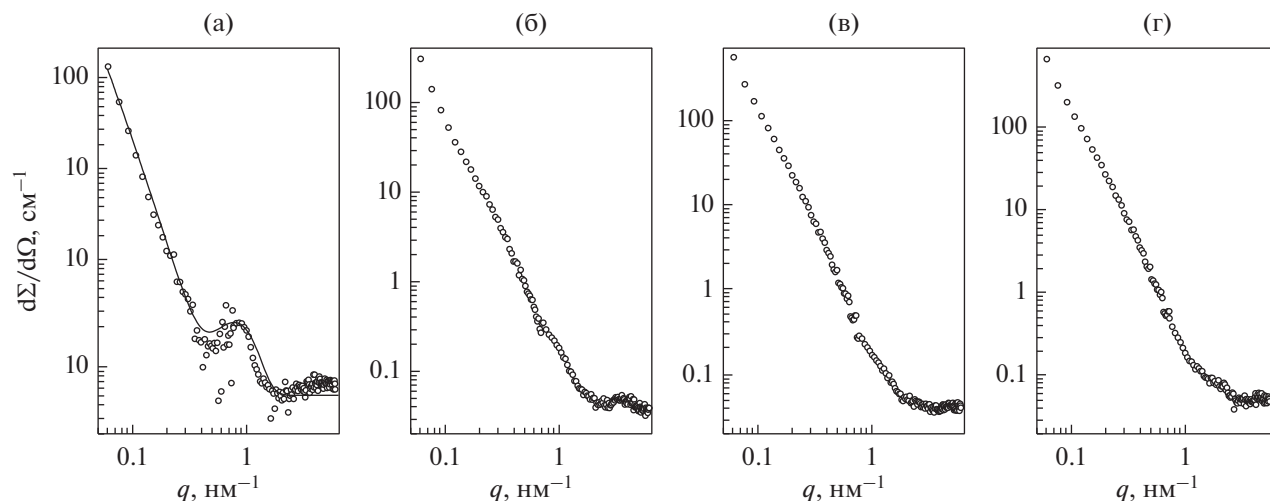


Рис. 3. Влияние температуры отжига на вид кривых рассеяния на образце G99: а – $T_{\text{ан}} = 20^\circ\text{C}$; б – $T_{\text{ан}} = 500^\circ\text{C}$; в – $T_{\text{ан}} = 550^\circ\text{C}$; г – $T_{\text{ан}} = 580^\circ\text{C}$.

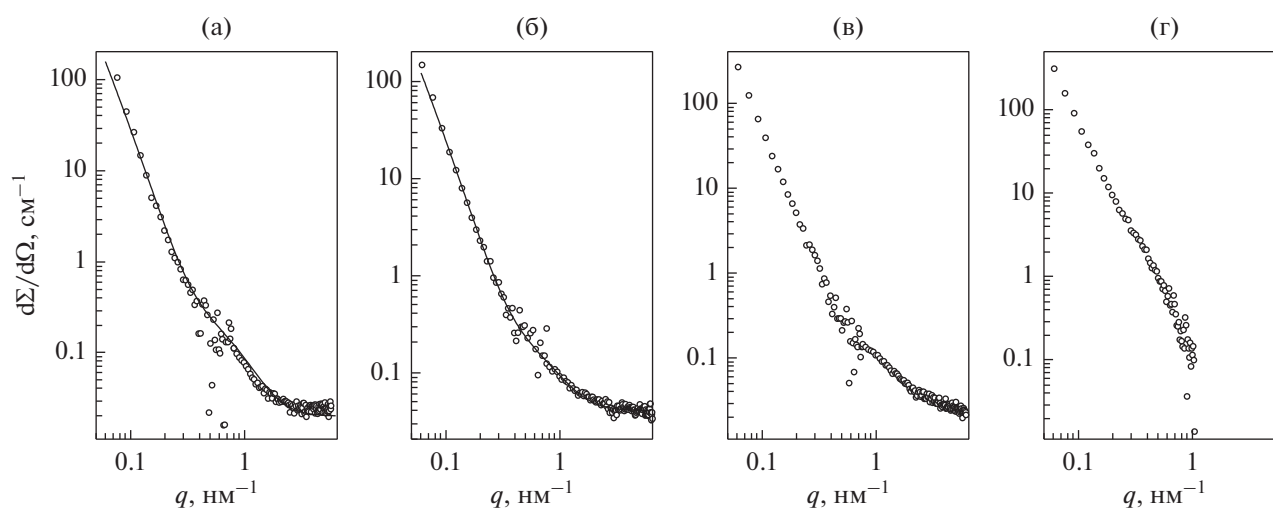


Рис. 4. Влияние температуры отжига образца G98 на вид кривых рассеяния: а – $T_{\text{ан}} = 200^\circ\text{C}$; б – $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$; в – $T_{\text{ан}} = 450^\circ\text{C}$; г – $T_{\text{ан}} = 550^\circ\text{C}$. Сечения при $T_{\text{ан}} = 20^\circ$, см. рис. 1г.

$< 1.0 \text{ nm}^{-1}$ стала также выпуклой. Увеличение значений $d\Sigma/d\Omega$ и выпуклости кривой $d\Sigma/d\Omega(q)$ наблюдалось и при температурах отжига 550 и 580°C (рис. 3).

Образец G98. В этом случае кривые рассеяния аналогичны кривым, полученным на образцах G96 и G99 за исключением одного – отсутствие пика при $q_{\text{max}} \cong 0.8 \text{ nm}^{-1}$ (рис. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Модели малоуглового рассеяния. Из вида кривых, представленных на рис. 1–4, можно заключить, что имеются два вида зависимостей экспе-

риментальных сечений малоуглового рассеяния. Зависимости типа I – это относительно гладкие кривые. Зависимости типа II аналогичны зависимостям типа I, но с наличием пика в области вектора рассеяния $q \cong 0.8 \text{ nm}^{-1}$. Такой вид кривых наблюдается практически на всех исследованных образцах (за исключением G98) в состоянии после облучения и после отжига при температурах ниже 500°C .

Для интерпретации полученных экспериментальных данных мы применили использованные нами ранее модели: эмпирическую интерполяционную формулу Дебая–Порода [5, 6] и модель степенного распределения сферических частиц

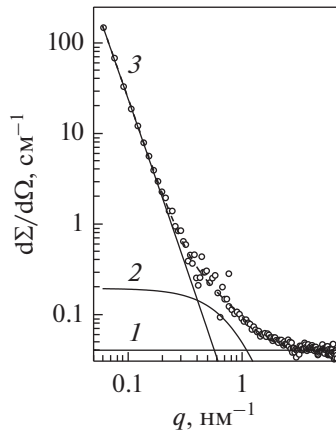


Рис. 5. Три компоненты модельного сечения рассеяния для образца G98, отожженного при $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$:

1 – сечение некогерентного рассеяния (0.04 см^{-1}); 2 – вклад от монодисперсных частиц размером 2 нм; 3 (линия) – сечения рассеяния от полидисперсных частиц со средним размером 7.8 нм, штриховая линия – сумма трех компонент, точки – экспериментальные величины.

по размерам в виде $(R_{\text{min}}/R)^{3+\Delta}$ (R_{min} – минимальный радиус частиц, Δ – подгоночный параметр) [7, 8]. Формула Дебая–Порода дает степенной закон рассеяния $I \sim q^{-n}$ на асимптотике (при $q \rightarrow \infty$) и отклонение от этого закона и тенденцию к насыщению в малых углах (см. кривую 2 на рис. 5). Здесь n – так называемый параметр Порода, связанный с фрактальной размерностью DS соотношением $n = 6 - DS$ и изменяющийся в пределах $3 < n < 4$. Для нефрактальных объектов $n = 4$. В другой модели степенной закон рассеяния $I \sim q^{-(4-\Delta)}$ наблюдается во всем интервале векторов рассеяния (кривая 3 на рис. 5). Используя в совокупности эти модели, нам удалось описать все экспериментальные кривые I типа. Подгоночными параметрами модельных функций были размер частиц, их концентрация, показатель степени n и величина некогерентной составляющей (подложка). Последняя всегда регистрируется в подобного рода измерениях и связана с диффузным рассеянием и некогерентным сечением рассеяния элементов.

Пик на кривых рассеяния в области $q \cong 0.8 \text{ нм}^{-1}$ не описывается приведенными выше моделями. Мы полагаем, что возникновение пика можно объяснить через механизм образования так называемых зон Гинье–Престона [9, 10]. Зоны Гинье–Престона образуются на начальных стадиях распада пересыщенных твердых растворов [11–13]. При нагреве или длительном отжиге зоны Гинье–Престона исчезают, и их место занимают выделения стабильной фазы.

В процессе работы топливного элемента в нем в большом количестве образуются газообразные

продукты деления (ГПД), которые в дальнейшем могут группироваться в пары, тройки и т.д. и в конечном итоге образовывать поры. Предполагается, что процесс порообразования может проходить через механизм образования зон Гинье–Престона. Для определенности, будем считать, что процесс происходит в алюминиевой матрице. Ядро зоны представляет собой сферу радиуса R_1 , обогащенную атомами ГПД по сравнению с Al матрицей, в которой концентрация ГПД существенно ниже. Ядро окружено сферическим слоем радиуса $R_2 > R_1$. В этом слое плотность ГПД меньше чем в матрице. Так как мы не знаем составы ядра зоны и его окружения, то зададим их произвольно, с тем условием, чтобы заданные составы позволили количественно описать наблюдаемую картину рассеяния нейтронов. Предположим, что атомы Al занимают все узлы в оболочке зоны (сферического слоя между R_1 и R_2), а ядро зоны обогащено атомами ГПД и имеет состав $\text{Al}_{0.75}(\text{Kr}, \text{Xe})_{0.25}$.

Представим, следуя [9, 10], дифференциальное сечение рассеяния нейтронов единицей объема образца, содержащего зоны Гинье–Престона, в виде:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = (4\pi R_2^3/3)C(\rho_0 - \rho_3)^2 \times \left[\exp(-q^2 R_1^2/10) - \exp(-q^2 R_2^2/10) \right]^2, \quad (1)$$

где C – объемная доля, занимаемая зонами, ρ_0 и ρ_3 плотность амплитуды рассеяния среды и ядра зоны соответственно, q – вектор рассеяния. Как видно из формулы (1), сечение рассеяния обращается в ноль при $q = 0$, имеет максимальное значение при некотором значении $q = q_{\text{max}}$ и затем убывает с ростом q . Из условия $\partial(d\Sigma/d\Omega)/\partial q = 0$ при $q = q_{\text{max}}$, считая, что $2R_1 > R_2 > R_1$, получаем:

$$q_{\text{max}}^2 = 20 \ln(R_2/R_1)(R_2^2 - R_1^2)^{-1}. \quad (2)$$

Приняв для оценок $R_2 = 1.8R_1$, получаем размеры зон Гинье–Престона: $R_1 = 2.9 \text{ нм}$, $R_2 = 5.2 \text{ нм}$. Из экспериментальных величины и положения пика следует, что эти размеры существенно не меняются при выгорании $B \leq 96\%$ и кратковременных отжигах при $T_{\text{ан}} < 500^\circ\text{C}$.

Контраст. Причиной малоуглового рассеяния является разность плотностей амплитуд когерентного рассеяния между средой и неоднородностью, т.е. контраст ρ . Однако сам контраст не может быть определен из малоуглового эксперимента, а должен рассчитываться из априорных данных. В нашем случае это непростая задача. Мы имеем дело с композиционным материалом. Как уже указывалось выше, в процессе работы топливного элемента происходит образование точечных дефектов, вакансионных кластеров (неупорядоченных областей с повышенным со-

Таблица 2. Субструктурные характеристики образца G98 после облучения и отжига при температурах $T_{\text{ан}} \leq 350^\circ\text{C}$. Параметры имеют следующие значения: l – размер монодисперсных частиц, c – их объемная доля, D_S – фрактальная размерность, N – концентрация частиц, $2R_{\text{min}}$ – минимальный размер полидисперсных частиц, $2\bar{R}$ – их средний размер, $3 + \Delta$ – величина, определяющая распределение полидисперсных частиц по размерам $(R_{\text{min}}/R)^{3+\Delta}$

$T, ^\circ\text{C}$	Мода 1				Мода 2				
	$l, \text{нм}$	$c, \%$	D_S	$N, \text{см}^{-3}$	$2R_{\text{min}}, \text{нм}$	$2\bar{R}, \text{нм}$	$c, \%$	$3+\Delta$	$N, \text{см}^{-3}$
20	2.0	2	2	5×10^{18}	4	9.6	0.19	2.6	2×10^{14}
150	2.4	1.7	2	2×10^{18}	4	9.6	0.14	2.6	1.5×10^{14}
200	2.4	2	2	3×10^{18}	4	8.6	0.17	2.8	3×10^{14}
250	2.0	1.2	2	3×10^{18}	4	8.6	0.25	2.8	4.5×10^{14}
350	2.0	1.7	2	4×10^{18}	4	7.8	0.25	3.0	7.5×10^{14}

держанием вакансий), газовых пор, могут возникать новые фазы, происходит накопление осколков деления и прочее. Эти компоненты могут являться центрами малоуглового рассеяния и находиться как в частицах топлива, так и в алюминиевой матрице и переходном слое между ними. Правда, следует отметить тот благоприятный фактор, что форма кривой рассеяния определяется размером (или размерами) неоднородностей и почти не зависит от контраста. С другой стороны, сечение рассеяния для данного размера и фиксированного q зависит от произведения $\rho^2 c$. Обычные значения контраста в нейтронном эксперименте составляют порядка $(1-10) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Неправильно оцененный контраст может привести к ошибке в определении концентрации частиц в разы. Но это почти не отразится на погрешности в определении размера неоднородности. По нашим оценкам она составляет около 20–30%.

Фазовый состав образцов и их кристаллографические параметры определены ранее в результате проведенного дифракционного исследования и опубликованы в [14, 15]. Там установлено, что кроме основных фаз U–0.09Mo и алюминия, в образцах присутствуют в небольших количествах фазы UAl_3 и $\text{Mo}_{0.9}\text{U}_{0.1}$. Мы использовали структурные данные и табличные амплитуды рассеяния элементов $b_{\text{U5}} = 10.5$, $b_{\text{U8}} = 8.41$, $b_{\text{Al}} = 3.45$, $b_{\text{Mo}} = 6.715$ Ферми [16] для расчета плотности амплитуд когерентного рассеяния ρ с учетом обогащения и выгорания U_{235} и температуры отжига образцов. Величины плотности амплитуд рассеяния составили: U–0.09Mo – 4.06–4.28, Al – 2.05–2.08, UAl_3 – 2.43–2.46, $\text{Mo}_{0.9}\text{U}_{0.1}$ – 4.21–4.29 в единицах 10^{-12} см .

Субструктурные параметры. Образец G98 выделяется из всех образцов, исследованных в настоящей работе. Он был вырезан вблизи зоны образования вздутий оболочек твэла ТВС КМ004 и характеризуется максимальным выгоранием. В нем

не обнаружены зоны Гинье–Престона (рис. 4). Мы полагаем, что они исчезли в процессе облучения.

Из анализа полученных кривых следует, что с ростом температуры отжига сечения рассеяния несколько уменьшаются, так что при $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$ они принимают минимальные значения. При дальнейшем повышении температуры величина сечений возрастает. Это особенно заметно в интервале векторов $q \cong 0.2-0.6 \text{ нм}^{-1}$, что приводит к изменению формы кривой рассеяния – она становится менее вогнутой (рис. 4в, 4г).

Расчет экспериментальных данных при $T_{\text{ан}} \leq 350^\circ\text{C}$ был выполнен в рамках изложенной выше двухмодовой модели. На рис. 5 для примера показан вклад разных компонент в модельную кривую для образца G98, отожженного при $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$. Левая часть экспериментальных кривых характеризуется степенной зависимостью сечений рассеяния от вектора q . Она хорошо описывается полидисперсным набором частиц, подчиняющимся степенному закону распределения частиц по размерам $(R_{\text{min}}/R)^{3+\Delta}$. На наш взгляд, разумно предположить, что эта ветвь кривой связана с рассеянием на порах. Они наблюдались в металлографических исследованиях на границе слоя взаимодействия (U, Mo)Al_x между частицами топлива и алюминиевой матрицей [2–4]. Монодисперсными частицами, дающими вклад в среднюю часть экспериментальной кривой, предположительно являются вакансионные кластеры. Для полидисперсных частиц контраст принимался равным плотности амплитуд рассеяния фазы U–0.09Mo, а для монодисперсных – плотности амплитуд рассеяния алюминия.

Результаты расчета даны в табл. 2. Монодисперсные частицы (мода 1) имеют размер около 2 нм, а их концентрация равна 1.5–2%. Плотность частиц составляет $(2-5) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Полидисперсные частицы (мода 2) имеют минимальный размер 4 нм и концентрацию порядка нескольких

Таблица 3. Субструктурные характеристики образцов с зонами Гинье–Престона при $T_{\text{ан}} \leq 350^\circ\text{C}$. C – объемная доля зон Гинье–Престона

Образец	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	$2R_{\text{min}}$, нм	$2\bar{R}$, нм	c , %	$3 + \Delta$	N , см^{-3}	C , %
G13	20	4	6.6	0.12	3.5	1.2×10^{15}	6
G100	20	4	7.0	0.19	3.3	1.2×10^{15}	8
G96	20	4	8.8	0.14	2.75	2.2×10^{14}	8
	150	4	8.8	0.14	2.75	2.2×10^{14}	9
	250	4	8.8	0.19	2.75	3×10^{14}	7.5
	300	4	8.8	0.14	2.75	2.2×10^{14}	10
	350	4	6.8	0.14	3.4	1.1×10^{15}	8
G97	20	4	10.3	0.12	2.5	1×10^{14}	3.5
G99	20	4	8.6	0.17	2.8	3×10^{14}	9

Таблица 4. Субструктурные характеристики образцов, отожженных при температурах $T_{\text{ан}} > 350^\circ\text{C}$

Образец	$T_{\text{ан}}$, $^\circ\text{C}$	Мода 1				Мода 2			
		l , нм	c , %	D_S	N , см^{-3}	l , нм	c , %	D_S	N , см^{-3}
G96	450	3.5	1.9	2.0	8.5×10^{17}	50	0.9	2.0	1×10^{14}
	550	10	3.1	2.0	6×10^{16}	26	4.2	2.0	4.5×10^{15}
	500	10	4.6	2.0	9×10^{16}	60	1.7	2.0	1.5×10^{14}
G99	550	11	6.8	2.0	1×10^{17}	60	5.7	2.0	5×10^{14}
	580	11	5.7	2.0	8×10^{16}	60	9.1	2.4	8×10^{14}
	400	3	0.56	2.0	4×10^{17}	17	0.56	2.0	2×10^{14}
G98	450	7	0.75	2.0	4×10^{17}	70	1.9	2.0	1×10^{14}
	550	6	3.8	2.0	3×10^{17}	50	3.0	2.4	4.5×10^{14}

десятих долей процента. Они характеризуются степенным распределением по размерам, а средний размер равен 7–10 нм. Общее число этих частиц в единице объема образца составляет около $N = (1-8) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Экспериментальные кривые с пиком вблизи $q \cong 0.8 \text{ нм}^{-1}$ образцов, отожженных при $T_{\text{ан}} \leq 300^\circ\text{C}$, обрабатывали по двухмодовой модели: а) степенной закон распределения частиц по размерам и б) формула (1) Гинье–Престона. Результаты расчета приведены в табл.3. В первой модели минимальный размер частиц для всех образцов равен 4 нм, а средний – 7–10 нм. Объемная доля частиц составляет 0.1–0.2%, их концентрация – $(1-10) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$, показатель степени, характеризующий распределение частиц по размерам – 2.5–3.5. Объемная доля зон Гинье–Престона составляет $C = 6-10\%$.

Отжиг образцов при температурах $T_{\text{ан}} > 350^\circ\text{C}$ приводит к заметному росту сечения рассеяния. Мы связываем этот факт с образованием кристал-

лической фазы UAl_3 , наблюдаемой в дифракционных исследованиях [14, 15]. При обработке этих данных мы построили разностные кривые между сечениями при заданной (более высокой) температуре и сечениями, измеренными при $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$ (для образца G99 – при $T_{\text{ан}} = 20^\circ\text{C}$). Эти разностные кривые характеризуют неоднородности, возникшие в образце при высокотемпературном отжиге. Начало зарождения этих частиц происходит при $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$. При расчете использовали выражение в виде суммы двух интерполяционных функций Дебая–Порода. Как обычно, методом подбора определяли размеры, концентрации и наклон кривых для каждого набора частиц. Результаты расчета даны в табл. 4. Мелкие частицы имеют размеры 3–10 нм, их объемная доля составляет от половины до семи процентов. Размер крупных частиц составляет 20–70 нм, их объемная доля – от половины до десяти процентов. Отмечается рост объемной доли и немонотонное изменение размера с температурой отжига. Концентрация мелких ча-

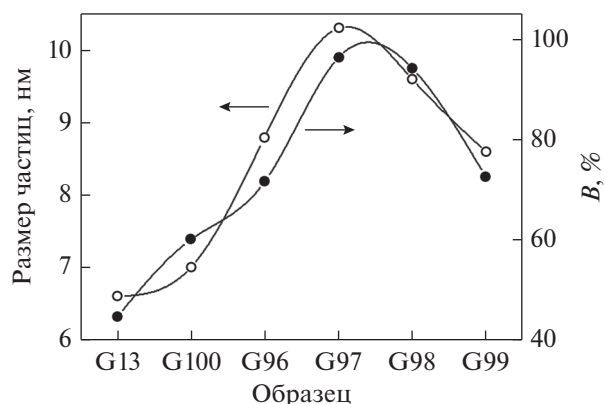


Рис. 6. Размеры частиц (светлые точки) и выгорание (темные точки) для образцов в исходном состоянии (после облучения).

стиц составляет порядка $(1-10) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, крупных — $(1-5) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

При выполнении расчетов, как обычно, возникает вопрос о контрасте для этих неоднородностей. В [2, 4] установлено, что возникновение и рост кристаллической фазы UAl_3 с температурой происходит за счет аморфной фазы слоя взаимодействия частиц U–Mo с алюминиевой матрицей $(\text{U,Mo})\text{Al}_x$, для которой плотность амплитуды рассеяния нам не известна. Если предположить, что она примерно такая же, как в алюминии ($\sim 2.1 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$), то контраст составит всего $\sim 0.5 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. А этого недостаточно для получения сечений, близких к экспериментально наблюдаемому. Необходимо чтобы величина контраста была $(1.5-1.7) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Субструктурные данные, приведенные в табл. 4, получены для контраста $1.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Для всех образцов в исходном состоянии (после облучения) наблюдается связь между величиной выгорания и размером частиц. Это хорошо видно на рис. 6. По нашему мнению, это является косвенным свидетельством адекватности использованной модели. Центрами рассеяния являются скопления вакансий в частицах топлива. Рост кластеров происходит под облучением быстрыми нейтронами и зависит от плотности делений ядер урана. Максимальный размер частиц около 10 нм наблюдается на образцах с максимальным выгоранием G97 и G98, в то время как на образце G13, у которого выгорание в три раза меньше, размер частиц меньше на 30%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что структура облученного U–0.09Mo/Al топлива характеризуется наличием вакансионных кластеров, газовых пор и неоднородностей типа зон Гинье–Престона. Последние яв-

ляются предшественниками образования газовых пор в алюминиевой матрице. При кратковременном отжиге, начиная с $T_{\text{ан}} = 350^\circ\text{C}$, происходит образование частиц кристаллической фазы UAl_3 . Они характеризуются бимодальным распределением с размерами 3–10 и 30–70 нм. Суммарная объемная доля двух мод составляет от 3 до 15%. Содержание и размер частиц UAl_3 возрастают с выгоранием.

Выявлено, что зоны Гинье–Престона являются устойчивыми образованиями вплоть до $\sim 500^\circ\text{C}$ и выгорания 97%, начиная с которых они разрушаются с образованием газовых пор.

Результаты исследований в части измерений и обработки данных малоуглового рассеяния нейтронов получены с использованием УНУ “Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ” в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “ПОТОК”) и при поддержке Госконтракта FEUZ 2020-0051 между УрФУ и МВО РФ. Авторы глубоко признательны д. ф.-м. н. Э.З. Валиеву за помощь в проведении расчетов сечений рассеяния зонами Гинье–Престона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. RERTR-2021, International Meeting, April 20–22, 2021.
2. Lukichev V.A., Aden V.G., Kartashev E.F., Golosov O.A., Semerikov V.B., Lyutikova M.S., Dyakov A.A., Meleshko A.V., Tchernyshov V.M., Enin A.A. In-pile tests and post-reactor examinations of fuel elements with uranium–molybdenum fuel of reduced enrichment // Transactions of the 8th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Munich (Germany) March 21–24. 2004. P. 174–178.
3. Golosov O.A., Lyutikova M.S., Semerikov V.B., Kartashev Ye.F., Lukichev V.A. The results of studying uranium–molybdenum fuel elements irradiated in the IVV-2M reactor to high burn-up values // Transaction of the 9th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management. Budapest (Hungary). April 10–13. 2005.
4. Голосов О.А., Лютикова М.С., Семериков В.Б., Карташев Е.Ф., Лукичев В.А. Результаты исследований твэлов с уран-молибденовым топливом, облученных в реакторе ИВВ-2М до высоких выгораний // Вопр. атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2007. Вып. 1(68–69). С. 223–234.
5. Bogdanov S.G., Valiev E.Z., Pirjgov A.N., Teplykh A.E., Ostoushko A.A., Udilov A.E. Magnetic and fractal properties of nanocrystalline LaMnO_3 // Phys. Met. Metal. 2001. V. 91. Suppl. 1. P. S229–S233.
6. Богданов С.Г., Валиев Э.З., Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Остроушко А.А., Удилов А.Е. Малоугловое рассеяние нейтронов нанокристаллическим LaMnO_3 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 11. С. 26–31.

7. Bogdanov S.G., Goshchitskii B.N., Parkhomenko V.D. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of the Substructure of Nickel Irradiated with Fast Neutrons // *Physics of Met. Metal.* 2014. V. 115. № 6. P. 566–569. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14060039>
8. Bogdanov S.G., Goshchitskii B.N., Parkhomenko V.D., Leontieva-Smirnova M.V., Chernov V.M. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of the Nanostructure of Ferritic-Martensitic 12%-Chromium Steels // *Phys. Solid State.* 2014. V. 56. № 1. P. 1–13. <https://doi.org/10.1134/S1063783414010065>
9. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: ГИФМЛ, 1967. 604 с.
10. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1967. 235 с.
11. Хачатурян Ф.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
12. Preston G.D. The diffraction of X-rays by age-hardening aluminium copper alloys // *Proc. Roy. Soc.* 1938. V. A167. P. 526. <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0152>
13. Guinier A. La diffraction des rayons X aux tres petits angles: application a l'etude de phenomenes ultramicroscopiques // *Ann. Phys.* 1939. V. 11. P. 161. <https://doi.org/10.1051/anphys/19391120161>
14. Golosov O.A., Semerikov V.B., Teplykh A.Ye., Lyutikova M.S., Kartashev V.A., Lukichev V.A. Investigation of dispersed U–Mo fuel after irradiation and isochronous annealing within a temperature range of 150–580°C by the neutron diffraction method // In: Translation of the 11th International Topical Meeting on Research Reactor Fuel Management (RRFM) and Meeting of the International Group on Reactor Research (IGORR). France. 11–15 March. 2007. P. 475–482.
15. Голосов О.А., Лютикова М.С., Семериков В.Б., Теплых А.Е. Влияние выгорания и термического отжига на изменение структуры и структурных параметров дисперсионного уран-молибденового топлива // *Атомная энергия.* 2016. Т. 121. С. 208–213.
16. Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1991. V. 49. P. 65–120.