

## Термостабильность нитридной композиции (Pu<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>)N

М. В. Скупов, А. Е. Глушенков, Г. А. Киреев, А. А. Чеботарёв,  
И. Д. Соломатин, В. А. Астафьев, Л. М. Забудько

Исследована термостабильность образцов композиции (Pu<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>)N при температуре 2300 °С в вакууме и аргоне, при температуре 2200 °С — в азоте. Скорость нагрева и охлаждения составляла 600 °С/ч, время выдержки при максимальной температуре — 20 мин. Исследование термостабильности образцов в газовых средах проводили при избыточном давлении напускаемого газа 0,5·10<sup>5</sup> Па, в вакууме — не ниже 0,01 Па, в замкнутом объеме. Проведены микрорентгеноспектральные и рентгеноструктурные исследования образцов. Для количественной оценки стабильности композиции (Pu<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>)N в периферийных зонах испытанных образцов снимали треки концентраций плутония и циркония. Показаны отличия в поведении термостабильности композиции при температурах 2200 – 2300 °С в различных средах: в вакууме — стабильность наименьшая, в аргоне и азоте — высокая стабильность, но в последнем случае наблюдали выделение фаз с повышенным содержанием плутония.

**Ключевые слова:** младшие актиниды, замкнутый ядерный топливный цикл, нитридное топливо, инертная матрица.

Thermostability of the sample (Pu<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>)N was analysed at the temperature of 2300 °С in vacuum and argon, it was analysed at the temperature of 2200 °С in nitrogen. The speed of the heating and cooling process was 600 °С per hour. The dwell time at the maximum temperature was 20 minutes. The analysis of thermostability of the samples in gas atmosphere was taken at the overpressure of gas 0,5/10 Pa, in vacuum not less than 0,01 Pa. The test were taken an enclosed volume. Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray analysis of the samples was taken. Concentration tracks of plutonium and zirconium in periphery zone were taken for the estimation of thermostability in the composition (Pu<sub>0,4</sub>Zr<sub>0,6</sub>)N. Differenced in thermostability of the composition at the temperature of 2200 – 2300 °С are shown: in vacuum the stability is the least, in argon and nitrogen it is high, but in the latter case phase separation with high concentration of plutonium was observed.

**Keywords:** thermostability, minor actinides, the closed nuclear fuel cycle, nitride fuel, inert matrix.

### Введение

Развитие атомной энергетики ставит задачу разработки новых технологий, которые смогли бы обеспечить переработку отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и минимизировать влияние накапливаемого ядерного топлива на окружающую среду. В настоящее время предложена и успешно реализуется технология переработки ОЯТ, позволяющая регенерировать большую часть делящихся материалов (уран и плутоний) для вовлечения их в замкнутый ядерный топливный цикл в виде сме-

шанного топлива [1,2]. Вместе с тем, осколки деления и младшие актиниды (МА), накапливаемые в ОЯТ, остаются после его переработки в виде высокоактивных отходов (ВАО), подлежащих захоронению. Значительный вклад в радиотоксичность ВАО вносят МА (Np, Am, Cm) и значительное количество долгоживущих нуклидов.

Постоянное накопление ВАО в атомной энергетике создает значительную экологическую угрозу. Поэтому наиболее важная проблема состоит в утилизации МА, которую можно осуществлять как попутную функцию в быстрых реакторах с оксидным

топливом. Однако, более эффективно выжигание МА можно реализовать в специализированных активных зонах быстрых реакторов (БР) с топливом на основе инертных матриц (без U-238).

Важнейшими критериями отбора материалов для инертных матриц являются их хорошие теплофизические характеристики, совместимость с реакторным теплоносителем и радиационная стойкость по отношению к нейтронам, продуктам деления и  $\alpha$ -распаду. Одним из таких перспективных инертных материалов является ZrN [3, 4]. Нитридное топливо с инертной матрицей — ZrN обладает более высокой теплопроводностью, по сравнению с оксидным топливом и, в случае переработки — более высокой растворимостью в азотной кислоте. Кроме того, ZrN имеет высокую температуру плавления ( $t_{\text{пл}} = 2982^\circ\text{C}$ ) и гранцентрированную кубическую кристаллическую решётку, изоморфную кристаллической решётке PuN, и может образовывать непрерывный ряд твердых растворов с нитридами плутония и актинидов.

Первый отечественный опыт по внутриреакторному поведению  $(\text{Pu}_{0,4}\text{Zr}_{0,6})\text{N}$  был получен в результате облучения топлива в реакторе БОР-60 в рамках российско-французского эксперимента BORA-BORA [5].

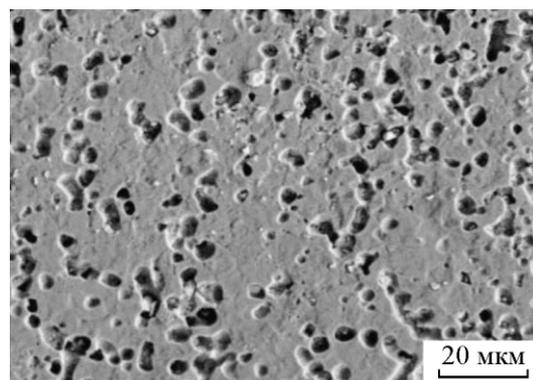
Для разработки конструкции твэлов с нитридным топливом и оценки их безопасности при эксплуатации требуется знание ряда теплофизических характеристик композиций на основе инертных матриц, особенно, их высокотемпературной термостабильности.

Цель данной работы — исследование характеристик высокотемпературной термостабильности композиции  $(\text{Pu}_{0,4}\text{Zr}_{0,6})\text{N}$  для определения работоспособности такого вида топлива в ядерных реакторах-выжигателях, например, с использованием ускорительных систем (ADS) [6].

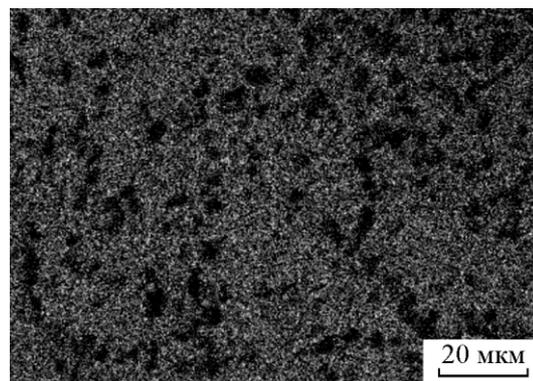
### Исходная структура образцов

В качестве образцов для исследования термостабильности композиции  $(\text{Pu}_{0,4}\text{Zr}_{0,6})\text{N}$  применяли таблетки с содержанием плутония 58,7 масс.%. Образцы изготавливали с использованием сухого смешивания порошков PuN и ZrN методом вихревого размола [7] с последующим прессованием и спеканием полученных таблеток в среде азота с изотермической выдержкой при  $1850^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Плотность образцов, определенная по геометрическим размерам и массе, составила  $\sim 85\%$  от теоретической плотности.

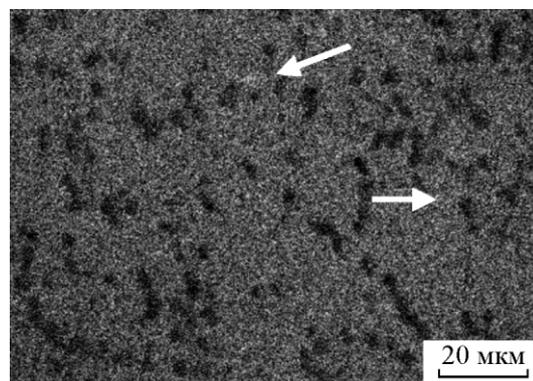
Исходную структуру образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа-



а



б



в

Рис. 1. Распределение Pu и Zr по поверхности шлифа образца  $(\text{Pu}_{0,4}\text{Zr}_{0,6})\text{N}$ : а — во вторичных электронах; б — в характеристическом рентгеновском излучении циркония; в — в характеристическом рентгеновском излучении плутония.

микроанализатора (рис. 1). Светлые точки на рис. 1б — импульсы характеристического рентгеновского излучения, показывают наличие Zr, чем более яркая область, тем больше концентрация Zr. На рис. 1в — светлые точки это импульсы характеристического рентгеновского излучения Pu, чем более яркая область, тем выше концентрация Pu.

Из рис. 1 видно, что распределение компонентов в образце, относительно равномерное с небольшим

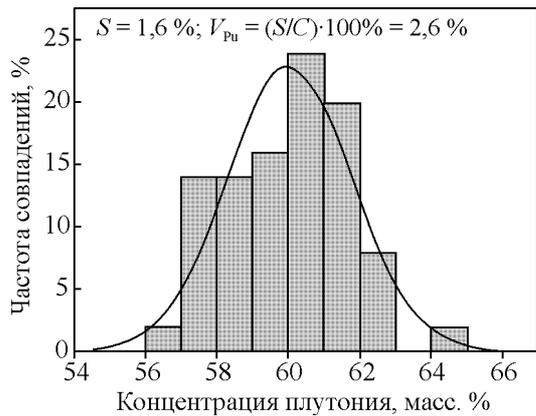


Рис. 2. Гистограмма измеренных концентраций плутония в образце.

количеством зон, обогащенных плутонием, размером в единицы микрометров (на рис. 1в указаны стрелками).

Распределение плутония в образце исследовали методом рентгеноспектрального анализа по методике [8]. Концентрацию плутония определяли в 100 зонах размером  $50 \times 50$  мкм.

Коэффициент  $V$ , определяемый отношением среднеквадратичного отклонения  $S$  к среднему значению  $C$  концентрации Pu, является критерием неомогенности распределения Pu. Чем ниже значение  $V$ , тем более однороден образец. При средней по образцу концентрации плутония  $C = 58,7$  масс.%, среднеквадратичное отклонение концентраций плутония  $S = 1,6$  %, показатель неравномерности  $V_{Pu} = (S/C) \cdot 100 \% = 2,6$  %. Результаты анализа представлены на рис. 2 в виде гистограммы, где по оси ординат отложена частота совпадений — количество совпадений значений с определённым

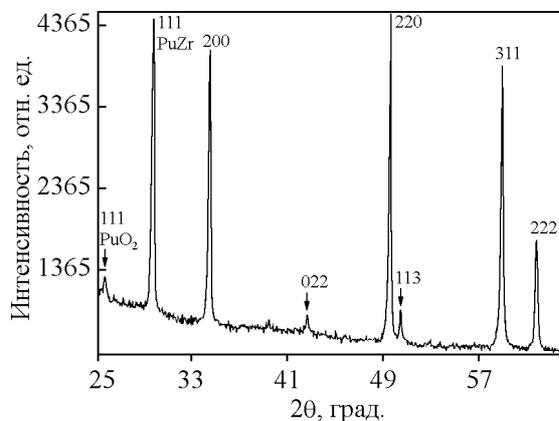


Рис. 3. Рентгенограмма образца  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$ .

интервалом концентраций Pu, %, а по оси абсцисс — концентрация плутония в образце.

Фазовый состав образца исследовали при помощи рентгеноструктурного анализа (рис. 3).

Анализ результатов, представленных на рис. 3, показывает, что содержание фазы  $PuO_2$  в образце составляет ~5 %.

В целом, микрорентгеноспектральное и рентгеноструктурное исследования показали, что экспериментальные образцы представляют собой однородный твердый раствор  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$  с ~5 % фазы  $PuO_2$ , распределенной в образце в виде включений размером в единицы микрометров.

### Методика исследований

Термостабильность образцов исследовали на установке, изготовленной на базе вакуумной шахтной печи сопротивления типа СШВЭ, достигающей максимальной температуры в вакууме  $2500$  °С. Печь оснащена системой, позволяющей также проводить испытания образцов в инертных газовых средах.

Исследования высокотемпературной стабильности образцов композиции  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$  проводили при температуре  $2300$  °С в вакууме и аргоне, при температуре  $2200$  °С — в азоте. Скорость нагрева и охлаждения составляла  $600$  °С/ч, время выдержки при максимальной температуре — 20 мин. Исследование термостабильности образцов в газовых средах проводили при избыточном давлении напускаемого газа  $0,5 \cdot 10^5$  Па, в вакууме — не ниже  $0,01$  Па, в замкнутом объеме.

### Результаты исследований

После испытаний в печи проводили микро-рентгеноспектральное и рентгеноструктурное исследования образцов. Для количественной оценки стабильности композиции  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$  в периферийных зонах испытанных образцов осуществляли трековое сканирование с расчетом концентраций плутония и циркония.

На рис. 4 представлена структура периферийных участков образцов, испытанных в вакууме, азоте и аргоне, во вторичных электронах и тех же участков — в характеристическом рентгеновском излучении Pu.

Из рис. 4 видно, что распределение плутония в матрице равномерное (нижняя часть изображения, рис. 4б), однако, просматривается тенденция снижения содержания плутония ближе к краю образца, на фотографии в характеристическом рентгеновском излучении Pu, в краевой области меньшее количество импульсов (верхняя часть изображения рис. 4б).

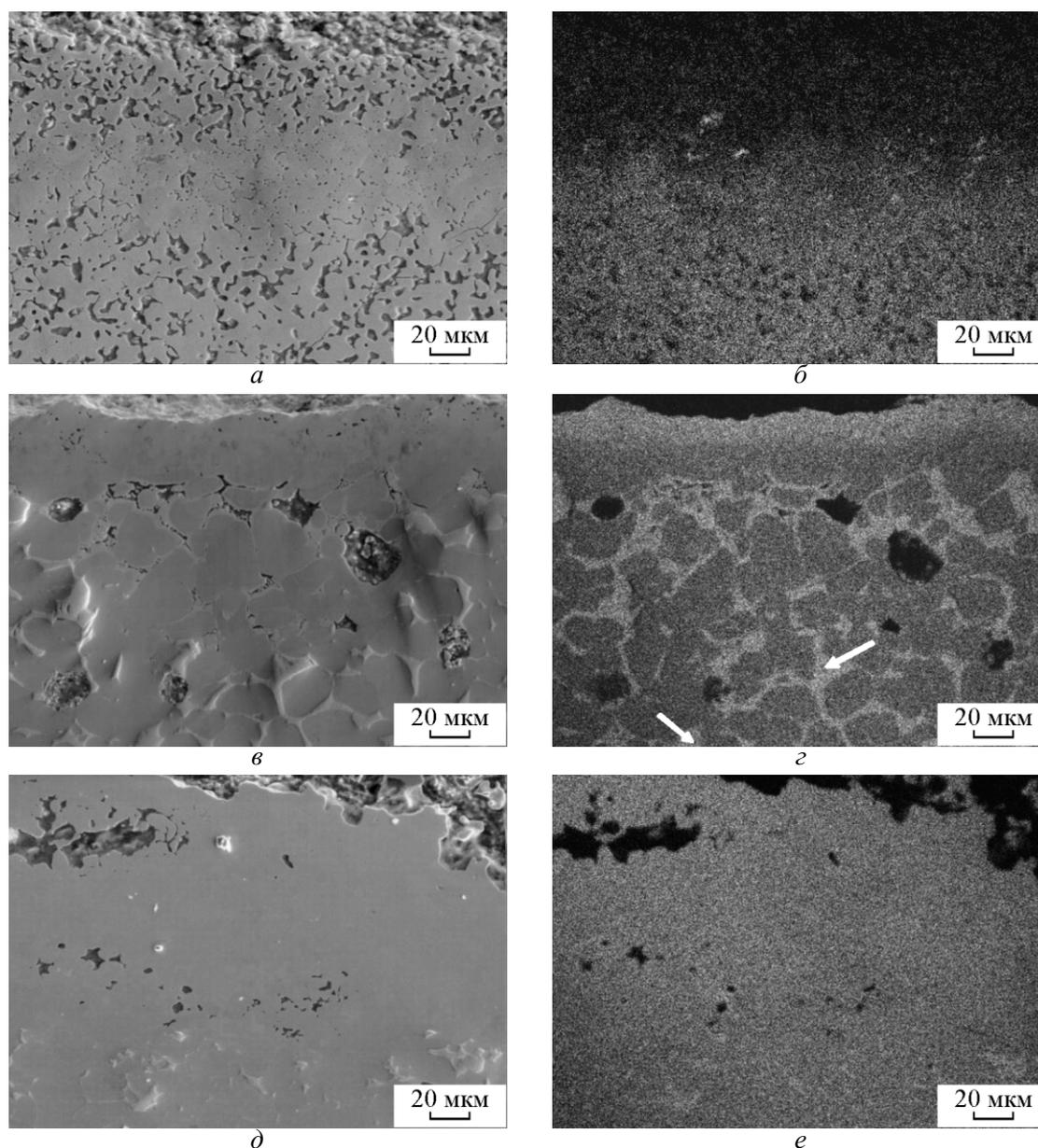


Рис. 4. Периферийная зона образца  $(\text{Pu}_{0,4}\text{Zr}_{0,6})\text{N}$  после испытаний: *a, б* – в вакууме, *в, г* – в аргоне, *д, е* – в азоте; *a, в, д* – во вторичных электронах; *б, г, е* – в характеристическом излучении Pu.

На рис. 5*a* показаны графики распределения концентраций плутония и циркония в периферийной зоне образца, испытанного в вакууме.

На рис. 4*в, г* представлена структура участка образца, испытанного в аргоне во вторичных электронах и в характеристическом рентгеновском излучении Pu.

На фотографии в характеристическом рентгеновском излучении отчетливо видна межзёрная фаза с повышенным содержанием плутония (на рис. 4*г* указана стрелками).

На рис. 5*б* показаны графики распределения концентраций плутония и циркония в периферийной зоне образца, испытанного в аргоне.

На рис. 4*д, е* представлена фотография участка образца, испытанного в азоте во вторичных электронах и в характеристическом рентгеновском излучении Pu.

В образце (рис. 4*е*) наблюдается меньшее количество включений с повышенным содержанием плутония после испытаний в азоте, чем в случае испыта-

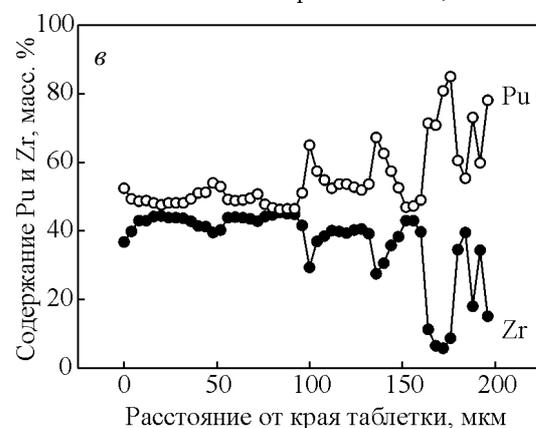
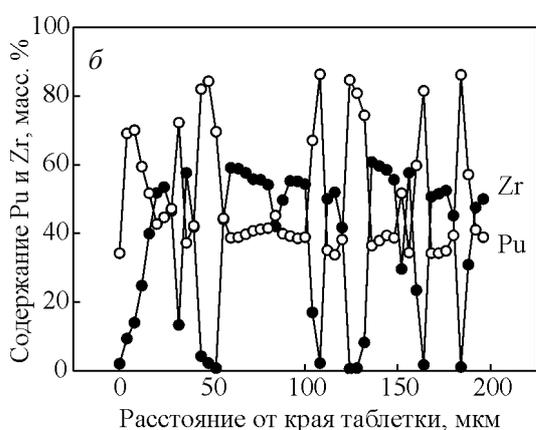
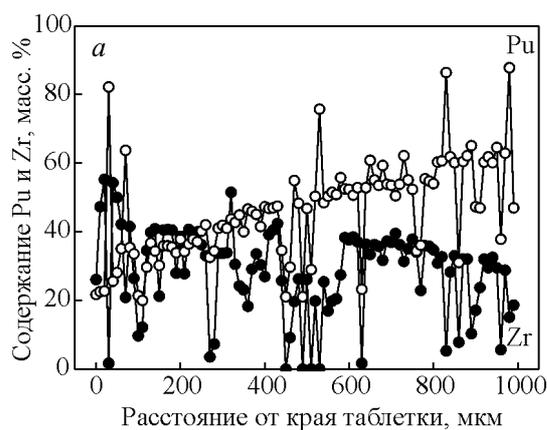


Рис. 5. Распределение Zr и Pu от края таблетки после выдержки: а – в вакууме, б – в аргоне, в – в вакууме.

ния образцов в аргоне. В приграничной зоне образца (верхняя часть рис. 4е) включения отсутствуют.

На рис. 5в показаны графики распределения концентраций плутония и циркония в периферийной зоне образца, испытанного в азоте.

Сравнивая рис. 4д, е и 5в можно отметить стабильность структуры образца в приграничной зоне, протяженность которой приблизительно равна 100 мкм.

Данные по потере массы образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Данные по потере массы образцов  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$  после испытаний на термостабильность

Среда и температура испытаний	Потеря массы образцов $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$ , масс. %
Вакуум, 2300 °С	26,4
Аргон, 2300 °С	2,7
Азот, 2200 °С	1,7

В табл. 2 приведены данные, полученные по результатам рентгеноструктурного анализа испытанных образцов.

Методики анализа, применяемые в данной работе, относятся к методикам исследования поверхности. Вероятно, фаза  $PuO_2$ , обнаруженная в испытанных образцах методом рентгеноструктурного анализа (табл. 2), а так же методом рентгено-спектрального анализа (максимальная обнаруженная концентрация плутония соответствует содержанию Pu в фазе  $PuO_2$ ), образуются из-за окисления металлического плутония на поверхности графитовых шлифов при пробоподготовке. Это предположение подтверждается высокой потерей массы образцов, испытанных в вакууме, и отсутствием в них оксидной фазы.

Вероятно, при исследованных температурах происходит распад твердого раствора  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$  с выделением металлического плутония. В вакууме металлический плутоний, обладающий высоким значением упругости пара при температуре 2300 °С, интенсивно испарялся через открытую пористость,

Таблица 2

Результаты рентгеноструктурного анализа испытанных образцов  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$

Среда и температура испытаний	Содержание фазы $PuO_2$ , об. %	Параметры решеток фаз, нм	Содержание фаз, %
Вакуум, 2300 °С	0	$a_1 = 0,4632$	~15
		$a_2 = 0,4653$	~25
		$a_3 = 0,4692$	~60
Аргон, 2300 °С	5 – 8	$a_1 = 0,4682$	~35
		$a_2 = 0,4689$	~65
Азот, 2200 °С	10 – 15	$a_1 = 0,4687$	~70
		$a_2 = 0,4676$	~30

что подтверждается обеднением края соответствующих образцов по плутонию (рис. 4а, б и 5а) и высокой потерей массы (табл. 1).

## **Выводы**

Исследована термостабильность нитридного ядерного топлива с инертной матрицей  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$  в разных газовых атмосферах.

Показаны отличия термостабильности образцов этой композиции при температурах 2200–2300 °С в вакууме, аргоне и азоте. В вакууме стабильность композиции наименьшая. Предположительно металлический плутоний испарялся через открытую пористость матрицы, потеря массы образцов составила 26,4 масс. %.

В атмосфере аргона и азота образцы показали более высокую термостабильность, однако в этих условиях наблюдалось выделение новых фаз с повышенным содержанием плутония. Образцы, испытанные в азоте, проявили стабильность твердого раствора  $(Pu_{0,4}Zr_{0,6})N$  в периферийной зоне образца протяженностью ~100 мкм, что возможно из-за влияния азота на происходящие процессы.

## **Литература**

1. Поляков А. С., Захаркин Б. С., Смелов В. С., Волк В. И., Мухин И. В., Сафутин В. Д. и др. Состояние и перспективы технологии переработки облученного топлива. Сборник докладов научной конференции Минатома России “Ядерный топливный цикл”. Москва, июнь 2000 г., Сборник докладов. М., 2001, с. 35 – 45.
2. Poinot C., Warin D., Rostaing C. Recent progress in advanced actinide recycling processes. International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles (FR09) 7 – 11 December 2009, Kyoto, Japan, Book of Extended Synopses IAEA-CN-176, p. 179.
3. Burghartz M., Ledergerber G., Hein H., Van der Laan R. R., Konings R. J. M. Some aspects of the use of ZrN as an inert matrix for actinide fuels. J. Nucl. Mater., 2001 v. 288, p. 233 – 236.
4. Streit M., Ingold F., Pouchon M., Gauckler L. J., Ottaviani J.-P. Zirconium nitride as inert matrix for fast systems. J. Nucl. Mater., 2003, v. 319, p. 51 – 58.
5. Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Федоров Ю.Е., Шишков М.Г., Крюков Ф.Н., Кузьмин С.В., Никитин О.Н., Курина И.С., Забудько Л.М., Нуаро Ж., Беджаи С. Послереакторные исследования моонитридного и оксидного плутониевого топлива с инертной матрицей выгоранием ~19%т.ат. в БОР-60. Атомная энергия, 2010, № 6, с. 303 – 307.
6. Wallenius J., Pillon S., Zabudko L. Fuels for accelerator-driven systems, Nuclear instruments and methods in physics research section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2006, v. 562, no. 2, p. 625 – 629.
7. Астафьев В.А., Глушенков А.Е., Скупов М.В., Столяров М.И., Шкабура И.А. Способ изготовления таблеток керамического ядерного топлива, устройство для его осуществления и контейнер. Патент 2262756 Российской Федерации. С2. G21C3/62, G21C21/00, заявл. 29.09.2003, опубл. 20.10.2005. Бюллетень №29, 2005 г.
8. Чеботарев А.А., Астафьев В.А., Глушенков А.Е., Скупов М.В., Россихин В.А. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии и микро-рентгеноспектрального анализа гомогенности МОХ-топлива для разработки оптимальных процессов его изготовления. ВАНТ, 2004, вып. 2, № 63, с. 456 – 462.

*Статья поступила в редакцию 29.03.2013 г.*

**Скупов Михаил Владимирович** — ОАО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов (г. Москва), директор отделения. Специалист в области разработки топлива для быстрых реакторов. E-mail: [skupov@bochvar.ru](mailto:skupov@bochvar.ru).

**Глушенков Алексей Евгеньевич** — ОАО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов (г. Москва), начальник отдела. Специалист в области разработки топлива для быстрых реакторов. E-mail: [aleksey@bochvar.ru](mailto:aleksey@bochvar.ru).

**Киреев Геннадий Александрович** — ОАО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов (г. Москва), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области разработки топлива для быстрых реакторов. E-mail: [kir@bochvar.ru](mailto:kir@bochvar.ru).

**Чеботарёв Александр Андреевич** — ОАО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов (г. Москва), научный сотрудник. Специалист в области разработки топлива для быстрых реакторов. E-mail: che@bochvar.ru.

**Соломатин Игорь Дмитриевич** — ОАО Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов (г. Москва), начальник группы. Специалист в области разработки топлива для быстрых реакторов. E-mail: solomatin@bochvar.ru.

**Астафьев Валерий Александрович** — Научно-исследовательский ядерный университет МИФИ (г. Москва), главный специалист. Специалист в области разработки топлива для быстрых реакторов. E-mail: VAAstafyev@merphi.ru.

**Забудько Людмила Михайловна** — ГНЦ РФ – Физико-энергетический институт (г. Обнинск), кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области обоснования работоспособности ядерного топлива. E-mail: Izaboud@ippe.ru.