



## اثر افزودنی تف‌جوشی بر رشد دانه در قرص سوخت هسته‌ای $UO_2$

رفیع‌علی رحیمی\*<sup>۱</sup>، مژگان ابروانی<sup>۲</sup>، محمد محمدی‌فر<sup>۲</sup>

۱. پژوهشکده‌ی مواد و سوخت هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۴۸۶-۱۱۳۶۵، تهران - ایران  
۲. پژوهشکده‌ی مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۸۱۴۶۵-۱۵۸۹، اصفهان - ایران

**چکیده:** در این کار اثر افزودنی‌های مختلف روی رشد دانه و چگالش قرص  $UO_2$  با شروع از پودر با مشخصات شیمیایی و فیزیکی معین مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مخلوط پودر و افزودنی‌ها متراکم پرس و تحت اتمسفر هیدروژن در مدت ۶ ساعت و در دمای  $1700^\circ C$  تف‌جوشی شد. افزودنی  $Cr_2O_3$  نه تنها میزان چگالش قرص را افزایش داد بلکه اندازه‌ی دانه را نیز به شدت افزایش داد. در صورتی که افزودنی‌های دیگر تأثیر خیلی کمی در افزایش اندازه دانه‌ی قرص سوخت هسته‌ای داشتند. رفتار تف‌جوشی و تشکیل ریزساختار درشت-دانه برحسب کاهش کروم اکسید به کروم فلزی، انحلال  $Cr_2O_3$  در  $UO_2$  و تف‌جوشی توصیف شده است.

**کلیدواژه‌ها:** قرص سوخت  $UO_2$ ، رشد دانه، افزودنی، تف‌جوشی

## The Effect of Sintering Additive on Grain Growth in $UO_2$ Nuclear Fuel Pellet

R.A. Rahimi\*<sup>1</sup>, M. Irvani<sup>2</sup>, M. Mohammadifar<sup>2</sup>

1. Materials and Nuclear Fuel Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 11365-8486, Tehran – Iran  
2. Materials Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O.Box: 81465-1589, Isfahan – Iran

**Abstract:** In this work, a powder with specific chemical and physical characteristics was used and the effect of different additives on grain growth and densification of  $UO_2$  pellets were studied. The mixture of powder and additives was pressed and then sintered under hydrogen atmosphere for 6 hours at  $1700^\circ C$ . The  $Cr_2O_3$  additive not only increased densification but also severely increased the grain size. Other additives had little effect on grain growth of the nuclear fuel pellets. Sintering behavior and Coarse-grained microstructure formation are discussed in terms of the reduction of  $Cr_2O_3$  to Cr, the dissolution of  $Cr_2O_3$  in  $UO_2$  and sintering.

**Keywords:**  $UO_2$  Nuclear Fuel Pellets, Grain Growth, Additives, Sintering





## ۱. مقدمه

در یک رآکتور آب سبک، عمر مفید قرص سوخت هسته‌ای بستگی به پایداری ابعادی و قابلیت نگهداری محصولات شکافت هسته‌ای دارد. انبساط و انقباض قرص و یا آهنگ آزاد شدن گازهای حاصل از شکافت از قرص‌های سوخت هسته‌ای بستگی به چگالی، ساختار و اندازه‌ی دانه‌های قرص دارد. انقباض بیشینه در قرص‌های با چگالی پایین (۹۳٪ چگالی نظری) و انبساط بیشینه نیز در قرص‌های با چگالی بالا (۹۷٪ چگالی نظری) رخ می‌دهد [۳-۱].

در اثر تابش هسته‌ای درون رآکتور، دمای قرص سوخت هسته‌ای و در نتیجه تحرک تخلخل‌ها و جاهای خالی در درون آن افزایش می‌یابد. هم‌چنین در اثر آن پدیده‌ی تف‌جوشی و انقباض قرص‌های سوخت هسته‌ای حاوی دانه‌های ریز فعال می‌شود. انقباض باعث می‌شود شکاف بین قرص و غلاف افزایش و در نتیجه انتقال حرارت کاهش یابد که موجب افزایش دمای مرکزی قرص و افزایش سرعت نفوذ گازهای حاصل از شکافت در درون قرص و خروج آن‌ها می‌شود. علاوه بر این کوچک بودن اندازه‌ی دانه‌ی قرص باعث تسریع در آزاد شدن گازهای حاصل از شکافت هسته‌ای می‌شود که در اثر ایجاد و خروج آن‌ها قرص منبسط و باعث تماس آن با غلاف می‌شود. انبساط بیش‌تر موجب اعمال فشار به بدنه‌ی غلاف و شکست آن می‌شود. بزرگ بودن اندازه‌ی ذرات علاوه بر جلوگیری از انقباض و انبساط قرص، در افزایش توانایی نگهداری محصولات شکافت هسته‌ای و جلوگیری از خروج آن‌ها نیز خیلی مؤثر است [۴-۸].

روش‌های مختلفی برای تهیه‌ی قرص‌های با اندازه‌ی دانه‌ی بزرگ، از جمله استفاده از افزودنی‌ها، دمای تف‌جوشی بالاتر، زمان تف‌جوشی طولانی و تف‌جوشی در اتمسفر اکسیدی وجود دارند [۲، ۹-۳۰]. برای جلوگیری از افزایش زمان و درجه‌ی حرارت تف‌جوشی و کاهش هزینه و افزایش سرعت تولید، مهم‌ترین روش استفاده از افزودنی در پودر است. سرعت تف‌جوشی سرامیک‌ها با نوع و غلظت نقص‌های شبکه‌ای که با ناخالصی‌های جزئی تعیین می‌شوند، تغییر می‌کند. انرژی ایجاد تهی‌جای ذاتی در شبکه‌ی سرامیک‌ها خیلی بالا است به طوری که برای ایجاد تهی‌جا در شبکه‌ی داخلی سرامیک مقدار انرژی زیادی را باید صرف نمود. در حالی که وقتی یک ناخالصی وارد شبکه‌ی سرامیکی می‌شود مقدار انرژی مورد نیاز برای ایجاد تهی‌جا به

شدت کم می‌شود. چون مقدار انرژی زیادی در دسترس نیست به همین علت تعداد تهی‌جای ایجاد شده در شبکه‌ی سرامیکی بی‌عیب خیلی کم‌تر از تهی‌جاهایی است که در اثر حضور ناخالصی‌ها در درون شبکه‌ی سرامیکی ایجاد می‌شود. ناخالصی‌ها با تشکیل محلول جامد در محدوده‌ی دمای تف‌جوشی و فراهم آوردن مسیرهای با سرعت نفوذ بالا و هم‌چنین در بعضی موارد با ایجاد فاز مایع در دمای  $1700^{\circ}\text{C}$ ، باعث افزایش سرعت انتقال ماده در تف‌جوشی قرص هسته‌ای  $\text{UO}_2$  می‌شوند. در بیش‌تر اکسیدها، یون‌های اکسیژن تحرک خیلی پایینی دارند از این‌رو افزایش تهی‌جای آن به پیش برد عمل متراکم شدن کمک می‌کند. با افزایش پتانسیل اکسیژن اتمسفر تف‌جوشی، انحلال‌پذیری اکسیژن در شبکه‌ی  $\text{UO}_2$  افزایش و موجب تشکیل ساختار فوق‌استوکیومتری می‌شود که در نتیجه‌ی نفوذ یون‌های اورانیم افزایش می‌یابد. کیلین [۲] قرص‌های  $\text{UO}_2$  با نیم درصد وزنی کروم اکسید و با اندازه‌ی دانه‌ی ۵۰-۵۵ میکرون و دهالت [۱۳] با افزودن مقدار خیلی کم تر ۰٫۶ درصد وزنی کروم اکسید به  $\text{UO}_2$ ، قرص‌هایی با اندازه‌ی دانه‌ی ۵۰ میکرون تهیه کردند. نمونه‌هایی به صورت قرص با استفاده از مقدارهای متفاوتی از افزودنی  $\text{MgO}$  برای تهیه‌ی قرص‌های  $\text{UO}_2$  با تف‌جوشی در اتمسفر مخلوط کربن دی‌اکسید و هیدروژن و در دمای  $1650^{\circ}\text{C}$  تهیه شدند [۲۲]. بررسی‌ها نشان می‌دهد  $\text{MgO}$  در نمونه‌ها هم در مرز بین ذرات و هم درون ذرات جای می‌گیرد که مقدار آن در درون ذرات بیش‌تر است [۲۲]. وقتی که اتمسفر تف‌جوشی شرایط اکسیدی دارد دانه تا ۲۰ میکرومتر رشد می‌کند. در مطالعه‌ی دیگری [۲۳] اثر افزایش افزودنی‌های آلومینیم، کلسیم، و منیزیم اکسید بر روی تف‌جوشی اورانیم دی‌اکسید در اتمسفر کاهنده‌ی اشیاع شده با بخار آب مورد بررسی قرار گرفته و نتایج خوبی از نظر رشد اندازه‌ی دانه به دست آمده است.

با هدف اصلاح ریزساختار قرص‌های سوخت هسته‌ای و به منظور افزایش و پایداری ابعادی توانایی آن‌ها در نگهداری محصولات شکافت هسته‌ای عمل تف‌جوشی قرص‌ها با استفاده از افزودنی‌های اکسیدی مختلف (کروم، آلومینیم، کلسیم، منیزیم و  $\text{U}_2\text{O}_8$ ) به انجام رسید. مطالعه‌ی حاضر از این نظر که اثر افزودنی‌های تف‌جوشی را بر روی اندازه‌ی دانه‌ی قرص سوخت هسته‌ای  $\text{UO}_2$  با استفاده از کوره‌ی صنعتی به جای کوره‌ی آزمایشگاهی مورد بررسی قرار داده است، می‌تواند یک نوآوری محسوب می‌شود.

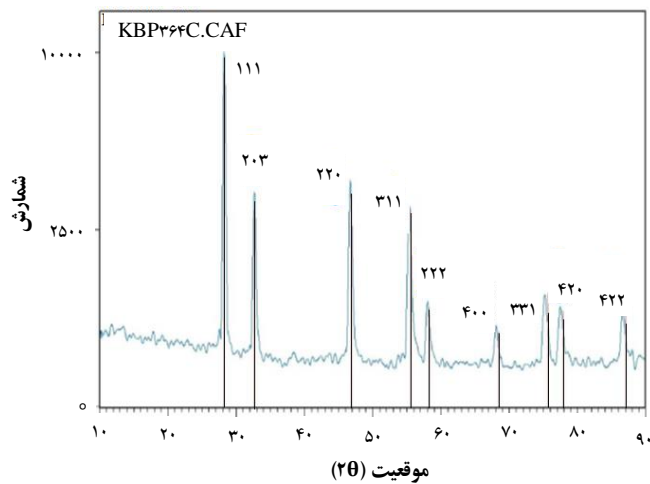


### جدول ۱. مشخصات فیزیکی پودر $UO_2$ پس از آسیا شدن

نتایج حاصله	نوع و روش آزمایش
$6 (m^2 g^{-1})$	سطح مخصوص ISO ۹۲۷۷-۲۰۱۰ BET
$1.8 (g cm^{-3})$	چگالی ظاهری پودر ASTM B۳۲۹-۰۶
$2.8 (g cm^{-3})$	چگالی پودر فشرده شده ASTM B۵۲۷-۰۰
ندارد	جریان یابی ASTM B۲۱۳-۰۳
۲,۰۰۶۲	نسبت ASTM C۶۹۶ O/U

### جدول ۲. ناخالصی‌های شیمیایی پودر مورد استفاده

ناخالصی	مقدار ( $\mu g gr^{-1}$ )	روش آزمون	استاندارد
Fe	۱۹۳	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
Ca	۱۲>	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
Cr	۱۹	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
Mg	۱۲>	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
Ni	۱۲>	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
Al	۱۲>	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
Co	۱۲>	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
B	۱,۵>	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
Th	۷>	ICP-OES	SPL-۵,۱-۹۰
Cd	۰,۱>	ICP-MS	SPL-EBC-۹۱
Gd-Dy	۰,۱>	ICP-MS	SPL-EBC-۹۱
Sm-Eu	۰,۱>	ICP-MS	SPL-EBC-۹۱



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس پودر  $UO_2$ .

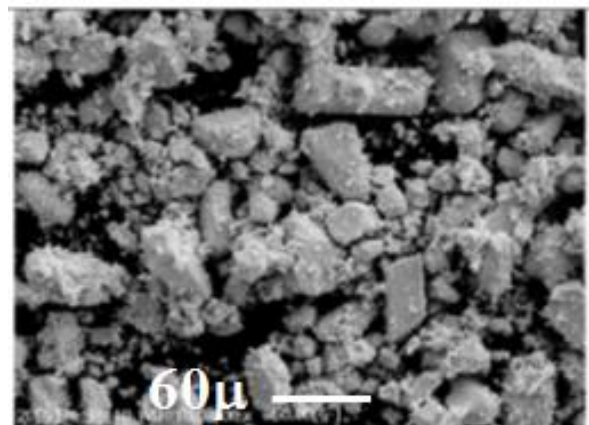
### جدول ۳. مقادیر مختلف افزودنی‌های افزوده شده به پودر $UO_2$

ناخالصی	درصد وزنی		
$Cr_2O_3$	۰,۲	۰,۴	۰,۸
$Al_2O_3$	۰,۲	۰,۴	۰,۶
MgO	۰,۱	۰,۲	۰,۳
CaO	۰,۱	۰,۲	۰,۳
$U_2O_8$	۲	۴	۶

### ۲. نحوه‌ی آزمایش

پودر  $UO_2$  محصول شرکت سوره که ریزنگارهای الکترونی آن در شکل ۱ نشان داده شده است با استفاده از آسیاب ماهواره‌ای با آستر و گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا تا اندازه‌ی  $d_{80} \leq 38 \mu m$  تحت عملیات خردایش قرار گرفت. مشخصات فیزیکی پودر پس از آسیا شدن در جدول ۱ نشان داده شده است. نتایج تجزیه‌ی شیمیایی پودر  $UO_2$  برای ناخالصی‌ها در جدول ۲ و الگوی پراش پرتو ایکس آن نیز در شکل ۲ داده شده‌اند.

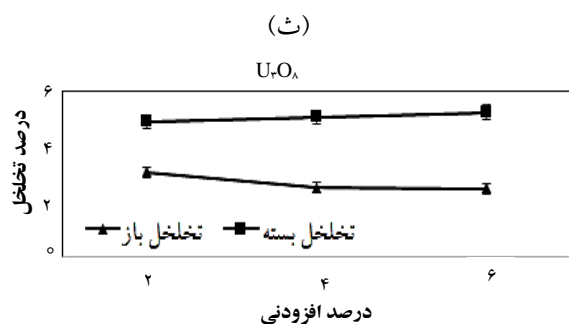
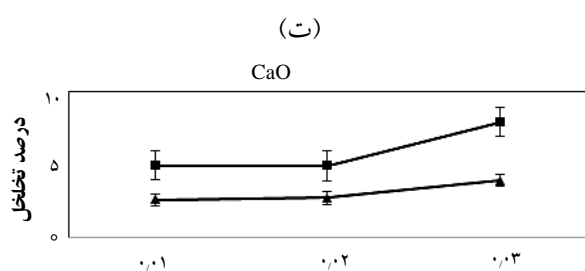
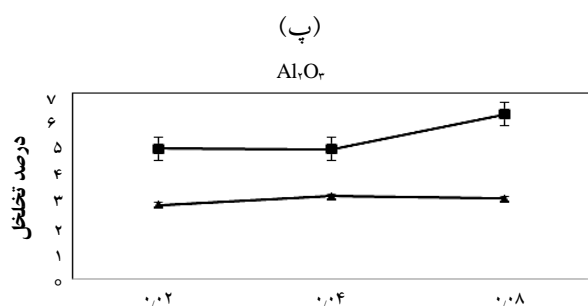
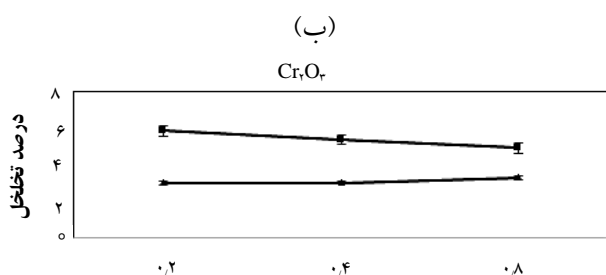
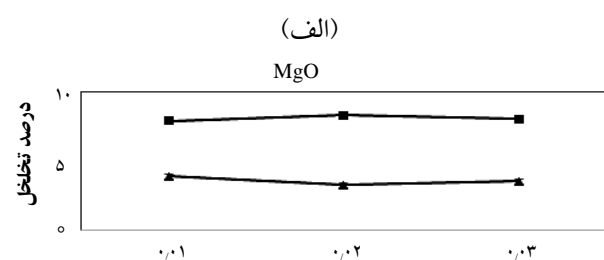
مقادیر متفاوت افزودنی‌ها مطابق جدول ۳ به صورت پودر اکسید جامد به پودر اورانیم اکسید افزوده شده و سپس توسط مخلوط‌ساز، یک مخلوط همگن به دست آمد. پس از افزودن ناخالصی‌ها، مخلوط پیش پرس شده و به منظور افزایش جریان‌یابی پودر و تهیه‌ی گرانول، خرد شده و از الک با اندازه‌ی سوراخ ۳۰ میکرومتر عبور داده شد. بعد از اضافه کردن روانکار به قالب، از هر کدام از نمونه‌ها تعداد ۵ عدد قرص تا حدود ۴۰ تا ۶۵ درصد چگالی نظری پرس شدند. تفجوشی قرص‌ها در دمای  $1700^\circ C$  در مدت ۶ ساعت و در اتمسفر هیدروژن با رطوبت پایین و با نقطه‌ی شبنم ۳۰- (در این نقطه مقدار تقریبی نسبت مولکول‌های بخار آب به مولکول‌های هیدروژن اتمسفر کوره  $10^{-4}$  است) به انجام رسید. ابتدا نمونه‌ها در عمق برش داده شده و سطح برش آن‌ها توسط سنباده‌های با مش‌های مختلف از جنس سیلیکون کار باید پولیش شدند. سپس به منظور سونش حرارتی به مدت یک ساعت در دمای  $1200^\circ C$  و تحت اتمسفر گاز  $CO_2$  حرارت داده شدند. با استفاده از میکروسکوپ الکترونی، ریزنگارهایی از سطح نمونه‌ها تهیه و براساس اطلاعات آن اندازه‌ی دانه‌ها تعیین شد. تعیین چگالی و تخلخل قرص‌ها به روش ارشمیدس و جوشاندن در آب و مطابق استاندارد ISO9278 انجام شد.



شکل ۱. ریزنگارهای الکترونی پودر  $UO_2$  آسیا نشده.



تخلخل‌ها ابتدا ثابت ولی متعاقباً به میزان کمی افزایش و برای  $U_2O_8$  (شکل ۳ ث) هر دو نوع تخلخل‌ها تقریباً رفتار مشابهی دارند.



**شکل ۳.** تغییرات درصد تخلخل‌های باز و بسته‌ی قرص‌های تف‌جوشی شده‌ی  $UO_2$  برحسب درصد وزنی افزودنی‌ها: الف) منیزیم اکسید، ب) کروم اکسید، پ) آلومینیم اکسید، ت) کلسیم اکسید و ث)  $U_2O_8$ .

برای تعیین چگالی و تخلخل‌های باز و بسته ابتدا وزن خشک نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. با توجه به این که قبلاً انواع نمونه‌های مختلف دسته‌بندی شده بودند هر کدام در دسته‌های جداگانه‌ای درون آب مقطر برای مدت تقریباً یک ساعت جوشانده شدند. سپس به مدت ۲۴ ساعت درون همان آب قرار داده شده و بعداً وزن غوطه‌وری و وزن تر نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. چگالی نمونه‌ها از رابطه‌ی زیر محاسبه شد

$$d = \frac{a}{a-b} \quad (۱)$$

که در آن  $a$  وزن خشک،  $b$  وزن غوطه‌وری و  $d$  چگالی است برای محاسبه‌ی درصد تخلخل باز نمونه‌ها نیز از رابطه‌ی زیر استفاده شد

$$p = \frac{c-a}{c-b} \times 100 \quad (۲)$$

که در آن  $c$  وزن تر و  $p$  درصد تخلخل باز هستند.

برای به دست آوردن حجم کل تخلخل‌های باز و بسته‌ی یک نمونه‌ی تف‌جوشی شده، پس از این که وزن خشک، تر و غوطه‌وری نمونه اندازه‌گیری شد نمونه خرد و آسیا شده و به صورت ذرات ریزی درآورده شد. با ریزتر شدن ذرات، اندازه‌گیری دقیق‌تر خواهد بود. نمونه سپس درون یک استوانه‌ی مدرج که پیش از این در درون آن تا حجم معینی آب مقطر ریخته شده بود، ریخته شد. تغییرات حجم به دست آمده از این طریق حجم حقیقی نمونه را به دست داد. حجم توده‌ی نمونه نیز که مجموع حجم‌های ماده و فضای خالی ما بین آن‌ها است براساس چگالی توده‌ای و وزن خشک محاسبه شد. اختلاف این دو حجم، حجم کل تخلخل‌های باز و بسته‌ی نمونه‌های قرص را به دست داد. با کسر حجم تخلخل باز از این مقدار حجم تخلخل بسته‌ی قرص به دست آمد.

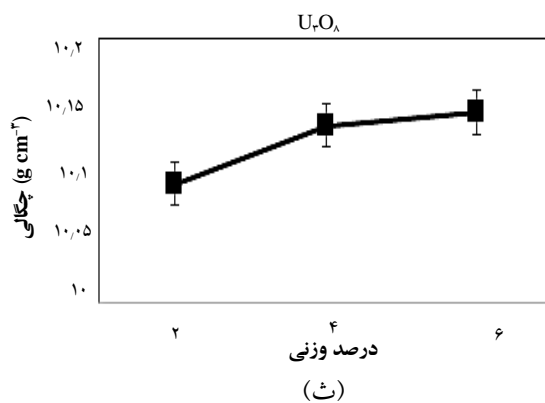
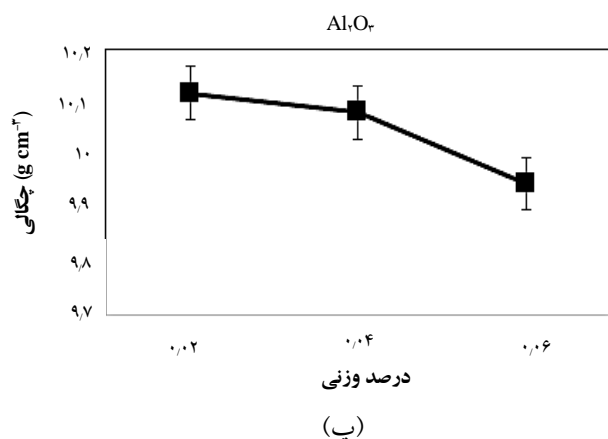
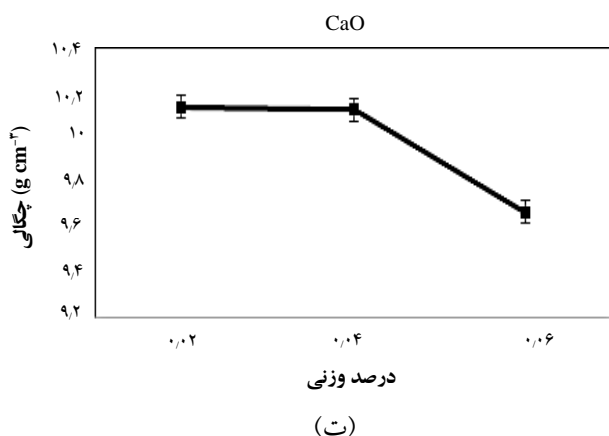
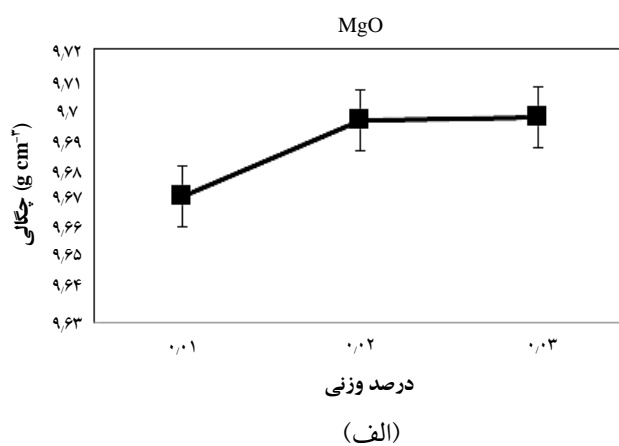
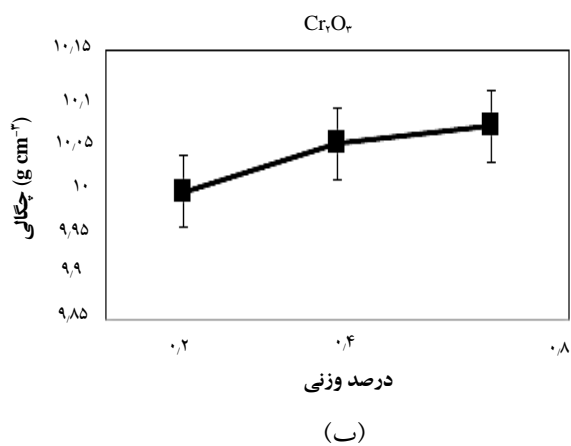
### ۳. نتایج و بحث

شکل ۳ تغییرات میزان تخلخل‌های باز و بسته‌ی نمونه‌های مختلف را برحسب درصد افزودنی‌ها نشان می‌دهد. برای نمونه‌های با افزودنی MgO (شکل ۳ الف) تخلخل باز و بسته رفتار تقریباً مشابهی دارند، در کروم اکسید (شکل ۳ ب) مقدار کم تخلخل بسته کاهش و تخلخل باز افزایش، در آلومینیم اکسید (شکل ۳ پ) تخلخل‌ها به میزان اندکی افزایش، در کلسیم اکسید (شکل ۳ ت)



سانتی متر مکعب است. مقادیر میانگین اندازه‌ی دانه‌ها برای نمونه‌های مختلف از روی اطلاعات حاصل از ریزنگارهای الکترونی محاسبه شد. این برای نمونه‌های با افزودنی کروم اکسید ۳۲ میکرون، آلومینیوم اکسید و  $U_3O_8$ ، ۱۱ میکرون، منیزیم اکسید ۵/۶ میکرون، کلسیم اکسید ۷/۹ میکرون و برای نمونه‌ی شاهد ۹/۴ میکرون است.

شکل ۴ نتایج اندازه‌گیری‌های چگالی را نشان می‌دهد. برای نمونه‌های با افزودنی‌های منیزیم اکسید (شکل ۴ الف) و کروم اکسید (شکل ۴ ب) با افزایش مقدار افزودنی چگالی افزایش می‌یابد. برای افزودنی‌های آلومینا (شکل ۴ پ)، کلسیم اکسید (شکل ۴ ت) و  $U_3O_8$  (شکل ۴ ث) با افزایش مقدار افزودنی چگالی کاهش می‌یابد. چگالی نمونه‌ی شاهد  $10.03$  گرم بر

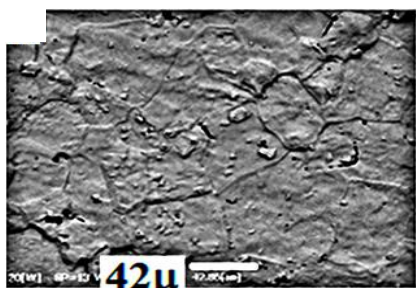


شکل ۴. تغییرات چگالی قرص‌های تفجوشی شده‌ی  $UO_2$  با درصد‌های وزنی مختلف افزودنی‌ها: الف) منیزیم اکسید، ب) کروم اکسید، پ) آلومینیوم اکسید، ت) کلسیم اکسید و ث)  $U_3O_8$ .

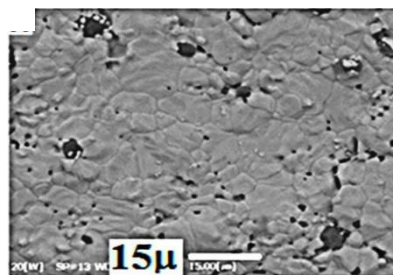


تعداد خیلی کمی دانه با اندازه‌ی بزرگ‌تر از ۱۰ میکرون وجود دارد. می‌توان گفت محدوده‌ی اندازه‌ی دانه‌های کوچک و بزرگ به هم‌دیگر نزدیک شده و اندازه‌ی بیش‌تر آن‌ها در گستره‌ی ۵ الی ۱۰ میکرون است. البته تخلخل‌هایی در محدوده‌ی اندازه‌ی زیر ۵ میکرون در سطح نمونه‌ها مشاهده می‌شود. نمونه‌های با افزودنی  $U_2O_8$  (شکل ۵ ت) نشان می‌دهد که دانه‌های با اندازه‌ی ۳۰ میکرون و کم‌تر از ۵ میکرون در کنار هم وجود دارند و نایکنواختی‌های توزیع اندازه‌ی دانه بیش‌تر است. حفره‌هایی به صورت خوشه در بعضی ناحیه‌ها با تعداد بیش‌تر و در نواحی دیگر با تعداد کم‌تر مشاهده می‌شوند. هم‌چنین در برخی نقاط فرورفتگی با اندازه‌ی بیش از ۵ میکرون در سطح نمونه مشاهده می‌شود. نمونه‌ی بدون افزودنی (شکل ۵ ج) نشان می‌دهد که دانه‌های با اندازه‌ی حدود ۱۵ میکرون در کنار دانه‌های با اندازه‌ی زیر ۵ میکرون وجود دارند. هم‌چنین حفره‌های ریزی نیز در سطح نمونه مشاهده می‌شود.

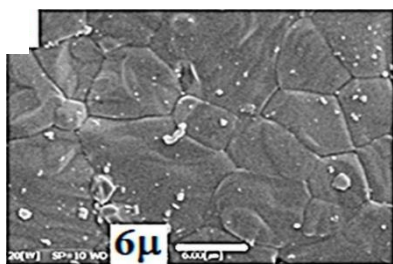
تصویرهای SEM سطوح نمونه‌ها در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. در نمونه‌ی حاوی منیزیم اکسید (شکل ۵ الف)، دانه‌های با اندازه‌ی ۱۵ میکرون و زیر ۵ میکرون در کنار هم و ذرات رسوبی سیاه رنگ در اندازه‌های ۵ میکرون و کم‌تر در درون و مرز دانه‌ها مشاهده می‌شوند. تخلخل‌های نسبتاً بیش‌تر و در بعضی نواحی ترک‌هایی در مرز بین ذرات به ضخامت زیر دو میکرون ولی به طول نزدیک به ۲۰ میکرون مشاهده می‌شوند. در نمونه‌ی حاوی کروم اکسید (شکل ۵ ب) اندازه‌ی اکثر دانه‌ها بالاتر از ۵۰ میکرون است. حفره‌های گرد در مرز و درون دانه‌ها و به صورت نواری در مرز دانه‌ها مشاهده می‌شوند. ذرات سیاه رنگی با مقدار کم نسبت به مورد افزودنی منیزیم اکسید در سطح تصویرها مشاهده می‌شود. در نمونه‌های حاوی آلومینیم اکسید (شکل ۵ پ) ذرات با اندازه‌های بزرگ‌تر از ۳۰ میکرون و هم‌چنین ذرات خیلی ریزتر نیز مشاهده می‌شود. میزان تخلخل کمی در اندازه‌های زیر ۲ میکرون در سطح نمونه مشاهده می‌شود. در نمونه‌ی حاوی کلسیم اکسید (شکل ۵ ت)



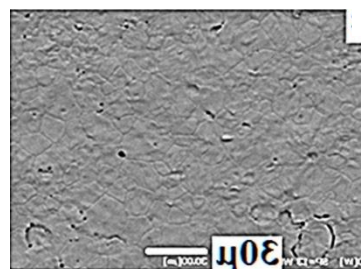
(ب)



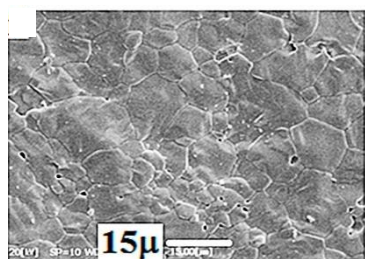
(الف)



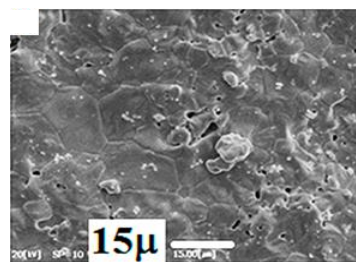
(ت)



(پ)

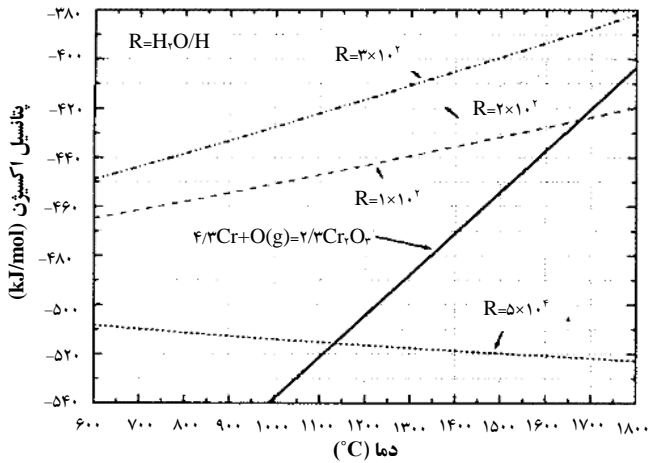


(ج)



(ث)

**شکل ۵.** تصویرهای SEM سطوح نمونه‌های قرص  $UO_2$  با افزودنی: الف) ۰٫۰۱ درصد وزنی منیزیم اکسید، ب) ۰٫۴ درصد وزنی کروم اکسید، پ) ۰٫۰۶ درصد وزنی آلومینیم اکسید، ت) ۰٫۰۱ درصد وزنی کلسیم اکسید، ث) ۶ درصد وزنی  $U_2O_8$  و ج) بدون افزودنی با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.



شکل ۶. وابستگی دمایی پتانسیل اکسیژن اتمسفر تف‌جوشی و کروم اکسید [۱۴].

اورانیم قرص خام از ۲/۱ به ۲ کاهش می‌یابد. این کاهش در نسبت اکسیژن به اورانیم، تولید اکسیژن آزاد می‌کند که با هیدروژن اتمسفر واکنش داده تولید بخار آب می‌نماید. بخار آب تولید شده در ناحیه بیرونی خیلی آسان از قرص خارج می‌شود. اما بخار آب ایجاد شده در ناحیه درونی ممکن است به دلیل وجود محدودیت نفوذ خیلی مشکل بتواند از قرص خارج شود. از این رو پتانسیل اکسیژن به طور موقت در ناحیه درونی در طول افزایش دما بیش‌تر می‌شود که موجب تأخیر در کاهش کروم اکسید در این ناحیه می‌شود. اگر مقدار کروم اکسید افزوده شده کم‌تر از ۰/۲٪ وزنی باشد احتمال نایکنواختی در اندازه‌ی دانه در بین ناحیه‌های بیرونی و درونی وجود دارد. چون میزان کروم اکسید افزوده شده در کار حاضر ۰/۸٪ وزنی است نایکنواختی در این کار وجود ندارد [۲۶-۲۸، ۱۴].

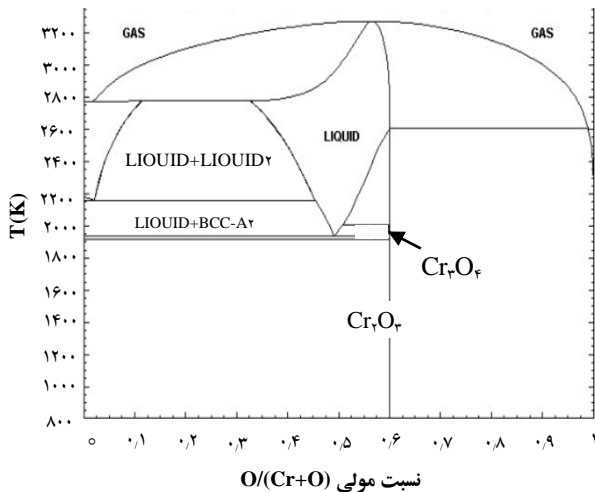
یون‌های کروم حل شده تولید عیب‌های جدیدی مثل جای خالی اکسیژن یا اکسیژن میان‌نشینی<sup>(۱)</sup> می‌نمایند. اگر ورود یون‌های کروم با تولید جای خالی اکسیژن توأم باشد برای حفظ خنثایی الکتریکی باید کاهش در جای خالی اورانیم انجام شود. بنابراین، حل شدن یون‌های کروم منجر به کاهش نفوذ اورانیم می‌شود که با نتایج حاصل از آزمایش سازگاری ندارد. عیب‌های بین‌نشینی<sup>(۲)</sup> اکسیژن با ورود یون‌های کروم، منجر به کاهش در جای خالی اکسیژن می‌شود. از این رو غلظت جای خالی اورانیم افزایش می‌یابد و در نتیجه، نفوذ اورانیم شتاب می‌گیرد. افزایش نفوذ اورانیم با افزایش اندازه‌ی دانه با افزودنی کروم اکسید به خوبی سازگار

در اتمسفرهای تف‌جوشی با پتانسیل اکسیژن بالا، اورانیم اکسید به حالت غیراستوکیومتری  $UO_{2+x}$  است. در این صورت اکسیدهای دو ظرفیتی منیزیم و کلسیم می‌توانند به میزان جزئی در شبکه‌ی  $UO_2$  حل و تشکیل محلول جامد بدهند [۲۲-۲۵]. در این مطالعه چون اتمسفر تف‌جوشی، کاهش و حاوی مقدار خیلی کمی بخار آب، و پتانسیل اکسیژن اتمسفر تف‌جوشی خیلی کم بود می‌توان گفت که اکسیدهای فوق در شبکه‌ی اورانیم اکسید حل نشده‌اند. عدم تأثیر این افزودنی‌ها در افزایش اندازه‌ی دانه‌ی قرص‌ها می‌تواند ناشی از همین پدیده باشد.

در افزودنی اکسیدهای فلزات سه ظرفیتی، اندازه‌ی شعاع یونی برای آلومینیم ۰/۵ و برای کروم ۰/۶۴ آنگستروم است. به دلیل تفاوت زیاد در اندازه‌ی شعاع یونی میزان انحلال‌پذیری اکسیدهای آلومینیم و کروم در شبکه‌ی اورانیم اکسید به ترتیب، حدود ۷۰ و ۷۰۰ در یک میلیون از نظر وزنی است. نشان داده شده است که در این مورد نیز انحلال‌پذیری یون‌های فوق در شبکه‌ی اورانیم اکسید بستگی به غیراستوکیومتری بودن شبکه‌ی  $UO_{2+x}$  دارد. در اتمسفر تف‌جوشی با نقطه‌ی شبنم ۳۰- چون پتانسیل اکسیژن خیلی پایین است میزان انحلال‌پذیری آلومینیم اکسید در شبکه‌ی اورانیم دی اکسید خیلی پایین است ولی انحلال‌پذیری کروم اکسید به میزان مورد نیاز برای رشد دانه قابل توجه است [۱۳، ۱۴، ۲۵].

افزودنی کروم اکسید نسبت به افزودنی‌های دیگر تأثیر خیلی زیادی در رشد دانه‌ی ذرات  $UO_2$  داشته است، علت این امر به سازوکار رشد دانه برمی‌گردد. تاکنون سازوکار رشد دانه در  $UO_2$  با افزودنی کروم اکسید کم‌تر شناخته شده است. خط تعادلی بین کروم فلزی و  $Cr_2O_3$  در شکل ۶ تعیین می‌کند که کدام یک از این دو پایدار هستند [۱۴]. کروم اکسید در ناحیه‌ی چپ و بالای خط تعادلی و کروم فلزی در سمت راست و پایین خط فوق پایدار است. در اتمسفر با مقدار پتانسیل اکسیژن پایین، کروم اکسید به کروم فلزی کاهیده می‌شود. چون جریان حرارت از ناحیه‌ی بیرونی به ناحیه‌ی درونی است، تعادل دمایی بین ناحیه‌های درونی و بیرونی دیرتر اتفاق می‌افتد و در حین افزایش دما، مقدار آن در ناحیه‌ی درونی کم‌تر از ناحیه‌ی بیرونی قرص است. از این رو انتظار می‌رود که کروم اکسید در ناحیه‌ی بیرونی نسبت به ناحیه‌ی درونی زودتر به کروم فلزی کاهیده شود. طی افزایش دما، نسبت اکسیژن به





شکل ۷. نمودار فازی دوتایی  $Cr-Cr_2O_3$  [۲۶].

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این کار، اثر افزودنی‌های منیزیم- کروم- آلومینیم- کلسیم- اکسید و  $U_3O_8$  روی رشد دانه و چگالی قرص‌های سوخت هسته‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. چگالی مورد نظر برای قرص سوخت هسته‌ای ما بین ۹۴ الی ۹۶ درصد چگالی نظری است که برای همه‌ی نمونه‌ها در این محدوده است. اهمیت اصلی این مطالعه نقش افزودنی روی افزایش اندازه‌ی دانه است و نتایج حاصل نشان می‌دهند که کروم اکسید نقش خیلی موثری در افزایش اندازه‌ی دانه در محدوده‌ی ۶۰ الی ۱۰۰ میکرون دارد. افزودنی‌های دیگر به دلیل انحلال‌پذیری پایین شان در شبکه‌ی  $UO_2$  تأثیر خیلی کمی در افزایش اندازه‌ی دانه‌ی قرص سوخت هسته‌ای نشان می‌دهند. به منظور بررسی بیش‌تر اثر این افزودنی‌ها روی افزایش اندازه‌ی دانه باید پتانسیل اکسیژن اتمسفر تف‌جوشی را با اضافه کردن مقدار بخار آب بیشتر یا کربن دی‌اکسید افزایش داد.

#### پی‌نوشت‌ها

1. Interstitial Atom
2. Interstitial Defects

است. تفاوت در رفتار تف‌جوشی نشان می‌دهد که علاوه بر حل شدن کروم اکسید عامل‌های دیگری نیز در تف‌جوشی  $UO_2$  با افزودنی کروم اکسید نقش دارند [۱۴، ۲۶-۲۸].

بخشی از کروم اکسید در طول افزایش دما به کروم فلزی کاهیده می‌شود. پس هر دو کروم و اکسید آن در بالای این دما در کنار هم وجود دارند. مطابق دیاگرام فازی  $Cr-Cr_2O_3$  (شکل ۷) این دو تشکیل مذاب اکتکتیکی در دمای  $1645^\circ C$  می‌دهند. نتایج تجزیه‌های انجام شده نشان می‌دهد که اورانیم دی‌اکسید نیز به میزان جزئی در این فاز مایع حل می‌شود. در صورتی که تف‌جوشی فاز مایع انجام شود در این صورت انتقال ذرات شتاب می‌گیرد. به همین علت علاوه بر حل شدن کروم اکسید در شبکه‌ی  $UO_2$ ، تشکیل فاز مایع نیز بر رشد دانه کمک می‌کند [۱۴، ۲۶-۲۸].

افزودن  $U_3O_8$  به پودر  $UO_2$  نسبت اکسیژن به اورانیم قرص‌های خام را افزایش و در نتیجه نفوذ اتم‌های اورانیم، سرعت متراکم شدن و رشد دانه را افزایش می‌دهد. این اتفاق وقتی رخ می‌دهد که در اتمسفر تف‌جوشی در دماهای بالا حالت فوق استوکیومتری  $UO_2$  برقرار باشد. در اتمسفر هیدروژن، بالای دمای  $600^\circ C$ ،  $U_3O_8$  تبدیل به  $UO_2$  می‌شود و اضافه کردن  $U_3O_8$  هیچ تأثیری در افزایش نسبت اکسیژن به اورانیم ندارد [۱۹]. چون اتمسفر گازی که نمونه‌ها در آن تف‌جوشی شده‌اند دارای مقدار جزئی بخار آب است، از این رو به نظر می‌رسد به همین علت افزودن  $U_3O_8$  تأثیری در افزایش اندازه‌ی دانه نداشته است. تشکیل حفره‌ها در برخی ناحیه‌های مشخص شده با دایره در سطح تصویر قرص در شکل ۴ نشان داده شده است که به تبدیل  $U_3O_8$  به  $UO_2$  و هم‌چنین تف‌جوشی‌پذیری پایین ذرات  $U_3O_8$  بستگی دارد. چون تبدیل  $U_3O_8$  به  $UO_2$  توأم با تقریباً ۳۰٪ کاهش حجم است به همین علت می‌تواند شکافی بین ذرات  $U_3O_8$  و بدنه‌ی اصلی ایجاد شود [۱۹].



- [1] C.T. Walker, T. Kameyama, S. Kitajima, M. Kinoshita, Concerning the microstructure changes that occur at the surface of  $UO_2$  pellets on irradiation to high burnup, *J. Nucl. Mater.*, **188** (1992) 73-79.
- [2] J.C. Killeen, Fission gas release and swelling in  $UO_2$  doped with  $Cr_2O_3$ , *J. Nucl. Mater.*, **88** (1980) 177-184.
- [3] H. Assman, W. Dorr, Microstructure and density of  $UO_2$  pellets for light water reactors as related to powder properties, *Ceramic powders*, Edited by P. Vincenzini. Elsevier Scientific Publishing company, Amsterdam, (1983) 707-718.
- [4] K. Une, I. Tanabe, M. Oguma, Effects of Additives and the oxygen potential on the fission gas diffusion in  $UO_2$  fuel, *J. Nucl. Mater.*, **150** (1987) 93-99.
- [5] L. Bourgeois, P. Dehaut, C. Lemaignan, J.P. Fredric, Pore migration in  $UO_2$  and grain growth kinetics, *J. Nucl. Mater.*, **295** (2001) 73-82.
- [6] S. Kashibe, K. Une, Effect of additives ( $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ) on diffusional release of  $^{135}Xe$  from  $UO_2$  fuels, *J. Nucl. Mater.*, **254** (1998) 234-242.
- [7] P.T. Sawbridge, C. Baker, R.M. Cornell, K.W. Jones, D. Reed, J.B. Ainscough, The irradiation performance of magnesia-doped  $UO_2$  fuel, *J. Nucl. Mater.*, **95** (1980) 119-128.
- [8] H. Assmann, W. Doerr, M. Peehs, Oxide fuels with controlled microstructure, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**[9] (1984) 631-636.
- [9] R.N. Singh, Isothermal grain- growth kinetics in sintered  $UO_2$  pellets, *J. Nucl. Mater.*, **64** (1977) 174-178.
- [10] Letter to the editors, Grain growth in high density  $UO_2$ , *J. Nucl. Mater.*, **148** (1987) 351-352.
- [11] W.I. Stuart, R.B. Adams, Effects of sintering atmosphere on the density of uranium dioxide pellets, *J. Nucl. Mater.*, **58** (1975) 201-204.
- [12] P. Balakrishna, B.N. Murty, K.P. Chakraborty, R.N. Jayaraj, C. Ganguly, Coarsening- densification transition temperature in sintering of uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.*, **297** (2001) 35-42.
- [13] L. Bourgeois, P. Dehaut, C. Lemaignan, A. Hammou, Factors governing microstructure development of  $Cr_2O_3$ -doped  $UO_2$  during sintering, *J. Nucl. Mater.*, **297** (2001) 313-326.
- [14] K.S. Kim, K.W. Song, J.H. Yang, K.W. Kang, Y.H. Jung, Sintering behavior of  $Cr_2O_3$ -doped  $UO_2$  pellets, *J. Kore. Nucl. Soc.*, **35**[1] (2003) 14-24.
- [15] T.B. Lindemer, T.M. Besman, Chemical thermodynamic representation of  $\langle UO_{2+x} \rangle$ , *J. Nucl. Mater.*, **130** (1985) 473-488.
- [16] H. Assmann, W. Dorr, M. Peehs, Control of  $UO_2$  microstructure by oxidative sintering, *J. Nucl. Mater.*, **140** (1986) 1-6.
- [17] F. Glodeanu, M. Spinzi, V. Balan, Correlation between  $UO_2$  Powder and pellet quality in PHWR fuel manufacturing, *J. Nucl. Mater.*, **153** (1988) 156-159.
- [18] T.R.G. Kutty, P.V. Hegde, K.B. Khan, S. Majumdar, D.S.C. Purushotham, Sintering studies on  $UO_2$ - $PuO_2$  pellets with varying  $PuO_2$  content using dilatometry, *J. Nucl. Mater.*, **282** (2000) 54-65.
- [19] K.W. Song, K.S. Kim, Y.M. Kim, Y.H. Jung, Sintering of mixed  $UO_2$  and  $U_3O_8$  powder compacts, *J. Nucl. Mater.*, **277** (2000) 123-129.
- [20] Y.W. Lee, M.S. Yang, Characterization of HWR fuel fabricated using  $UO_2$  powders from different Conversion processes, *J. Nucl. Mater.*, **178** (1991) 217-226.
- [21] P. Das, R. Chowdhury, Studies on the sintering behavior of Uranium dioxide powder Compacts, *J. Nucl. Mater.*, **158** (1988) 61-266.
- [22] J.B. Aiscouch, F. Rigby, The effect of magnesia on the grain structure of sintered uranium dioxide, *Ceramic powders*, Edited by P. Vincenzini. Elsevier Scientific Publishing company, Amsterdam, (1983) 921-927.



- [23] K.C. Radford, J.M. Pope, UO<sub>2</sub> fuel pellet microstructure modification through impurity additions, *J. Nucl. Mater.*, **116** (1983) 305-313.
- [24] L. Mazeina, A. Navrotsky, M. Greenblatt, Calorimetric determination of energetics of solid solutions of UO<sub>2+x</sub> with CaO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Nucl. Mater.*, **373** (2008) 39-43.
- [25] R. Massih, Effects of additives on uranium dioxide fuel behavior, Quantum Technologies AB, Uppsala, Sweden, 2014.
- [26] N.Y. TOKER, L.S. DARKEN, A. MUAN, Equilibrium Phase Relations and Thermodynamics of the Cr-O System in the Temperature Range of 1500°C to 1825°C, *Metallurg. Transact. B*, 22B (1991) 225-232.
- [27] J.H. Yang, K.S. Kim, I.H. Nam, J.S. Oh, D.J. Kim, Y.W. Rhee, J.H. Kim, Effect of step wise variation of oxygen potential during the isothermal sintering on the grain growth behavior in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped UO<sub>2</sub> pellets, *J. Nucl. Mater.*, **429** (2012) 25-33.
- [28] T. Cardinaels, K. Govers, B. Vos, S.V.d. Berghe, M. Verwerft, L.d. Tollenaere, G. Maier, C. Delafoy, Chromia doped UO<sub>2</sub> fuel: Investigation of the lattice parameter, *J. Nucl. Mater.*, **424** (2012) 252-260.
- [29] R.A. Rahimi, M. Iravani, M. Mohammadifar, Study on swelling caused by fission products in UO<sub>2</sub> nuclear fuel pellets, Final project report, Material Research School, Nuclear Science and Technology Research Center, (1391).
- [30] R.A. Rahimi, M. Iravani, M. Mohammadifar, Research and study the factors affecting the increase of burn up of UO<sub>2</sub> pellets, Final project report, Material Research School, Nuclear Science and Technology Research Center, (1391).