



核科学与工程

压水堆不同燃耗完整和破损棒燃料芯块 氧化特征拉曼光谱研究*

王华才, 程焕林, 宋武林, 郭丽娜, 汤琪, 杨启法

(中国原子能科学研究院反应堆工程技术研究所, 北京 102413)

摘要: 为研究压水堆不同燃耗完整和破损燃料棒燃料芯块氧化过程和物相变化, 采用拉曼光谱分析技术对燃耗为 $14 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $45 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 的完整燃料棒及燃耗为 $14 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $41 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 的破损燃料棒燃料芯块的氧化特征进行了分析。结果表明: $14 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $45 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 的完整燃料棒燃料芯块由 UO_2 、 U_4O_9 和 U_3O_8 组成, 相比于燃料芯块的内部区域, 芯块边缘显示出更强的氧化性; $14 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $41 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 破损燃料棒燃料芯块发生了重结构, 形成柱状晶粒, 主要物相为 UO_2 和 U_3O_8 。燃耗的加深和燃料棒的破损均促进了燃料芯块的氧化过程, 但并不会改变燃料芯块的主要相结构。

关键词: 压水堆; 燃耗; 破损燃料棒; 拉曼光谱

中图分类号: TL341

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202335.230047

Raman characteristic analysis of oxidation of fuel pellets for intact and leaked pressurized water reactors fuel rods with different burnup

Wang Huacai, Cheng Huanlin, Song Wulin, Guo Lina, Tang Qi, Yang Qifa

(Institute of Reactor Engineering Technology, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: To study the oxidation and phase structure of fuel pellets for both intact and leak pressurized water reactors fuel rods with different burnup, Raman spectroscopy was used to analyze the intact fuel rods with $14 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ and $41 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ burnup as well as the leak fuel rods with $14 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ and $41 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ burnup. Evaluation of the reactivity and structural changes of the fuels based on different laser powers are provided locally. The results show that the increase in laser power would not cause oxidation of UO_2 . The intact fuel rod UO_2 pellets with $14 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ and $45 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ burnup consist of UO_2 , U_4O_9 and U_3O_8 , and the oxidation of fuel pellet in peripheral zone is higher than that of the internal area. The leak fuel rod UO_2 pellets with $14 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ and $41 \text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ burnup have undergone restructuring and formed columnar grains, which consist of UO_2 and U_3O_8 . The increase of burnup and leakage of fuel rods can promote the oxidation of UO_2 pellets, but the main phase structure of the fuel pellets will not change.

Key words: pressurized water reactors, burnup, leaked fuel rod, Raman spectrum

核电站 UO_2 燃料芯块的氧金属比的变化直接影响芯块的热导率、芯块蠕变、芯块裂变产物的扩散迁移等芯块性能^[1-2]。随着反应堆燃料的燃耗加深, UO_2 燃料芯块的氧含量沿径向产生重分布, 改变芯块径向的 o/m ^[1,3]。 UO_2 氧元素的重分布过程可以看作为一种氧化过程, 高燃耗 UO_2 燃料会呈现出高的化学计量, 辐照产生的氧空位可以增加氧的扩散, 促进氧化过程, 将 UO_2 氧化至 UO_{2+x} , 并保持面心立方 (fcc) 结构, 也有可能氧化至更高价态, 如四方或正交结构的 U_3O_7 和 U_3O_8 ^[4]。在堆内长期运行条件下, 燃耗的加深引起 UO_2 燃料结构变化仍存在争论。此外, 一旦发生燃料棒破损, 大量冷却水进入燃料棒内部, 是否会引起燃料芯块的氧化或腐蚀, 从而导致燃料芯块的相结构变化, 这一问题也很少有研究。受限于燃料芯块的强放射性, 对于 UO_2 燃料氧化过程中引起的物相结构变化研究, 主要通过电子辐照或离子辐照样品开展^[5-8]。国内尚无对辐照后燃料芯块相结构的相关报道。近年来, 拉曼 (Raman) 光谱技术被引入核燃料及材料研究领域, 在实现亚 μm 尺度空间分辨率的同时可提供有关物相结构变

* 收稿日期: 2023-03-08; 修订日期: 2023-09-19

基金项目: 中核集团青年英才基金项目 (FY202307000520)

联系方式: 王华才, wanghc1986@163.com。

化,使得研究人员可以利用 Raman 技术开展燃料芯块的相应研究^[9-15]。本文以不同燃耗的完整和破损燃料棒(14~45 GW·d·t⁻¹)为研究对象,利用热室内拉曼光谱仪,获取压水堆完整和破损燃料棒燃料芯块相组成信息,研究分析燃耗和破损状态对燃料芯块氧化过程的影响作用。

1 材料及实验方法

实验选用国内某商用核电站出堆后编号为 D05、D13 的完整燃料棒和 E05、J05 的破损燃料棒, UO₂ 燃料芯块的富集度 4.45%。燃料棒样品相关信息见表 1。为制备实验所用金相和拉曼光谱横截面样品,在原子能院燃料组件辐照后检验热室内对燃料棒切割至约 100 mm,利用热室内真空浇注设备镶嵌 100 mm 燃料短棒,待环氧树脂完全固化后利用热室精密切割机切割至 10~20 mm,并利用真空浇注设备将样品二次浇注至直径约 30 mm 的镶嵌样品,转运至磨抛热室并利用热室自动磨抛机,经过 220#、500#、1200#研磨,以及 9 μm、3 μm 的金刚石抛光膏粗抛,最终采用 1 μm 的抛光膏抛光至镜面无划痕。

采用显微共焦激光拉曼光谱仪进行燃料芯块横截面样品的光学形貌图拍摄和拉曼光谱测量,其中显微镜和载物台部分位于热室内,拉曼光谱仪和激光器位于热室外操作区,显微镜通过光纤与光谱仪连接。激光波长 532 nm,光谱分辨率 1 cm⁻¹,输出功率 50 mW,1800 线高分辨光栅,扫描强度光谱采集范围 50~1800 cm⁻¹,单个光谱采集曝光时间 3 s,次数为 90 次。

样品转运至 Raman 光谱仪所在热室后,利用机械手夹持样品放置在拉曼光谱仪的载物台上。在热室外通过远程操作完成样品聚焦、观察,并配合机械手完成样品待测区域的确定。所有样品沿径向由燃料芯块边缘区域到燃料芯块中心区域。D05、E05、D13 和 J05 燃料样品每间隔 1400 μm 设置 1 个测试点,共测试 4 个位置,本文中规定边缘区域为 0 μm,中心区域为 4200 μm。

采用 Renishaw Wire 和 LabSpec5 软件进行拉曼光谱数据处理,未使用平滑处理修正光谱的线型。

2 实验结果与讨论

图 1 为完整和破损燃料棒燃料芯块光学形貌图,由图 1(b)和图 1(c)可见,在燃料芯块中间和中心区域气孔和孔隙数量较少,燃料芯块边缘区具有较多孔隙(图 1(a)),呈现出高燃耗结构芯块特征。

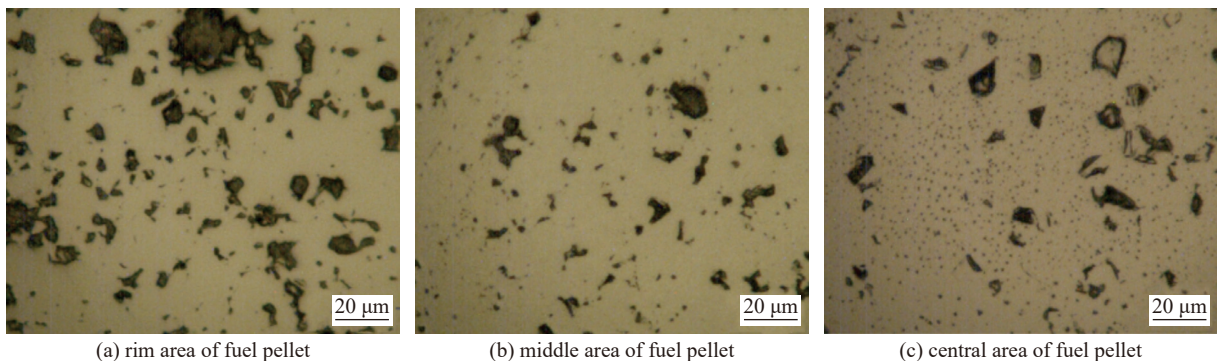


Fig. 1 Optical morphology of fuel in intact fuel rod

图 1 完整燃料棒燃料芯块光学形貌图

图 2 为破损燃料棒燃料芯块光学形貌图,图 2(b)显示燃料芯块中间区的气孔呈现沿径向迁移气孔特征,图 2(c)显示燃料芯块中心区呈现重结构形成的柱状晶粒特征。

拉曼光谱的激光束可能造成样品表面温度的升高,从而导致 UO₂ 燃料芯块氧化^[4-5,10]。为比较激光功率对 UO₂ 燃料氧化性的影响,对 D13 燃料样品表面同一位置进行不同功率测试(测试位置见图 3(a),其功率选择顺序为:1、10、50、100 mW。如图 4 所示,当激光功率为 1、10 mW 时,基本没有可视谱峰信号,激光功率增加至 50 mW,样品表面激发出明显的拉曼谱峰信号,随着功率增加至 100 mW,谱峰强度和位移未发生较大变化。图 3(b)为 100 mW

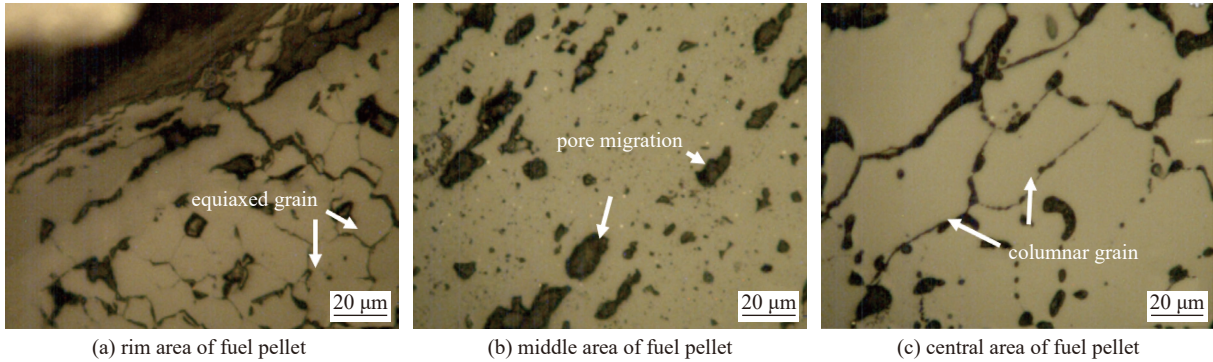


Fig. 2 Optical morphology of fuel in leaked fuel rod

图2 破损燃料棒燃料芯块光学形貌图

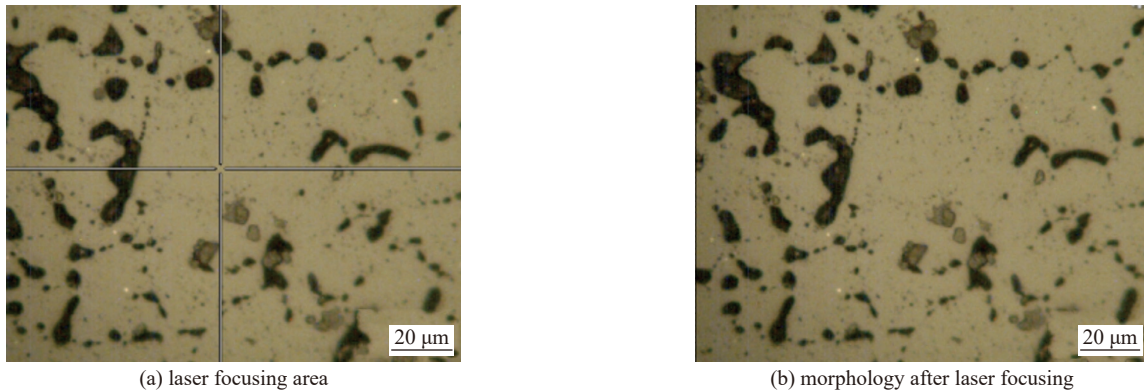


Fig. 3 Influence of 100 mW laser power on sample surface

图3 100 mW 激光功率对样品表面的影响

功率测试后的形貌图, 测试点位没有表现出氧化或烧蚀痕迹。由此可见, 在本研究中, 激光功率的增加不会引起 UO_2 的氧化, 因此选择 50 mW 作为 Raman 光谱的实验参数。

表 2 为 UO_2 燃料芯块不同氧化物的拉曼谱峰位移^[4]。图 5 和图 6 为 D05、E05、D13 和 J05 燃料芯块样品 Raman 表征结果, 沿径向主要表现出 445 cm^{-1} 、 $500 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 、 812 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 谱峰, 将其与表 2 结果进行对比可知, D05、D13 完整燃料棒燃料芯块主要由 UO_2 、 U_4O_9 和 U_3O_8 组成, 破损燃料棒燃料芯块则主要由 UO_2 和 U_3O_8 组成。 UO_2 的氧化通常会经历 $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ 这一过程, 其中立方结构的 U_4O_9 作为 UO_2 氧化的中间物质存在, U_3O_8 则是正交晶系的稳态氧化物^[4,6]。

如图 5 可见, 完整燃料棒 D05 和 D13 燃料芯块样品沿径向 Raman 光谱表现出相似趋势。其中 445 cm^{-1} 谱峰代表了 UO_2 结构的 T_{2g} 拉曼活性带, 表明经过不同燃耗的堆内辐照后, 仍然保留了 UO_2 的萤石结构。在燃料外部和边缘, 芯块服役时温度较低, 并且在该区域 Pu 元素的富集和裂变产物的聚集, 使该区域的位移谱峰位置由 443 cm^{-1} 、 439 cm^{-1} 分别增加至 452 cm^{-1} 和 449 cm^{-1} 。 1150 cm^{-1} 谱峰代表了 UO_2 结构的 2LO 振动模式, 其峰强反映了燃料的氧化程度, 强度越大, 氧化程度越低, 化学计量越接近于正常比^[12]。

图 7 为不同燃耗完整和破损燃料棒 1150 cm^{-1} 谱峰沿径向的变化。由图 7(a) 可见, D13 完整燃料棒芯块的 1150 cm^{-1} 谱峰强度显著小于 D05, 表明燃耗的加深促进了 UO_2 的氧化过程。沿径向从边缘区域到燃料中心区域,

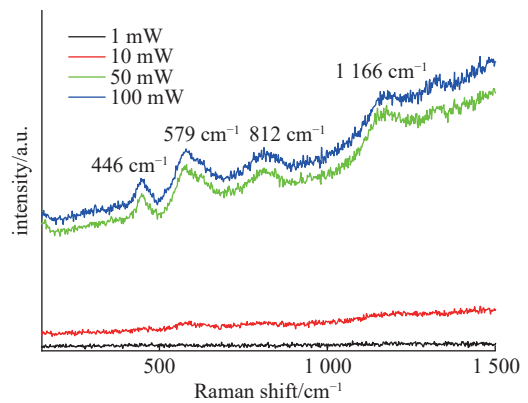


Fig. 4 Effect of different laser power on Raman spectrum of fuel pellet

图4 不同激光功率对燃料芯块拉曼信号的影响

表 2 不同 UO_2 氧化物类型 Raman 谱峰位移
Table 2 Raman peak shift of different UO_2 oxide

type of oxide	Raman shift/ cm^{-1}
UO_2	445, 575, 1150
U_4O_9	160, 630
U_3O_8	235, 812

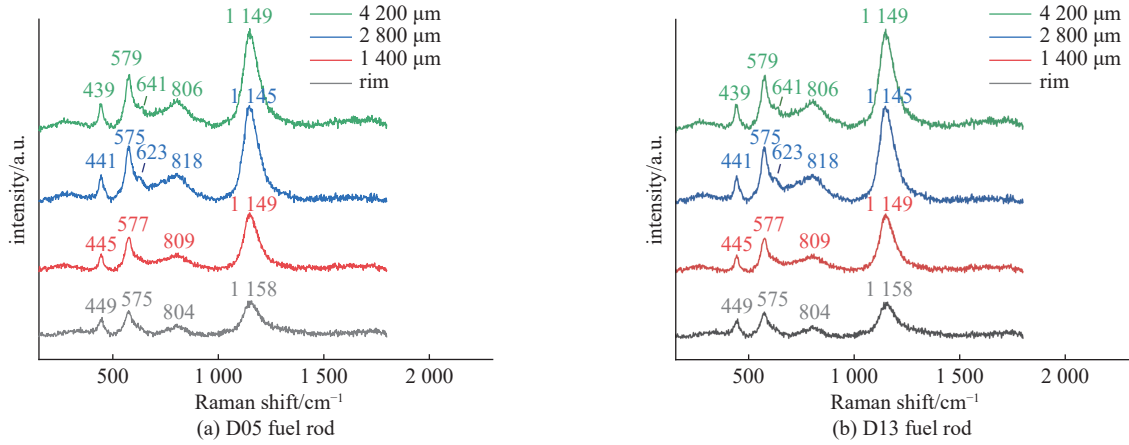


Fig. 5 Images of Raman spectra of D05 and D13 intact fuel rod

图 5 D05 和 D13 完整燃料棒燃料芯块 Raman 光谱图

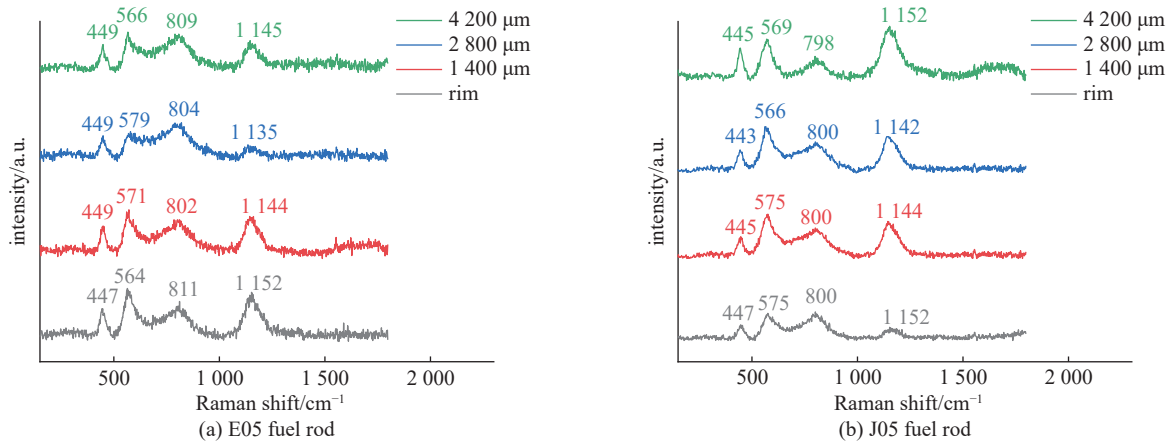


Fig. 6 Images of Raman spectra of E05 and J05 leak fuel rod

图 6 E05 和 J05 破损燃料棒燃料芯块 Raman 光谱图

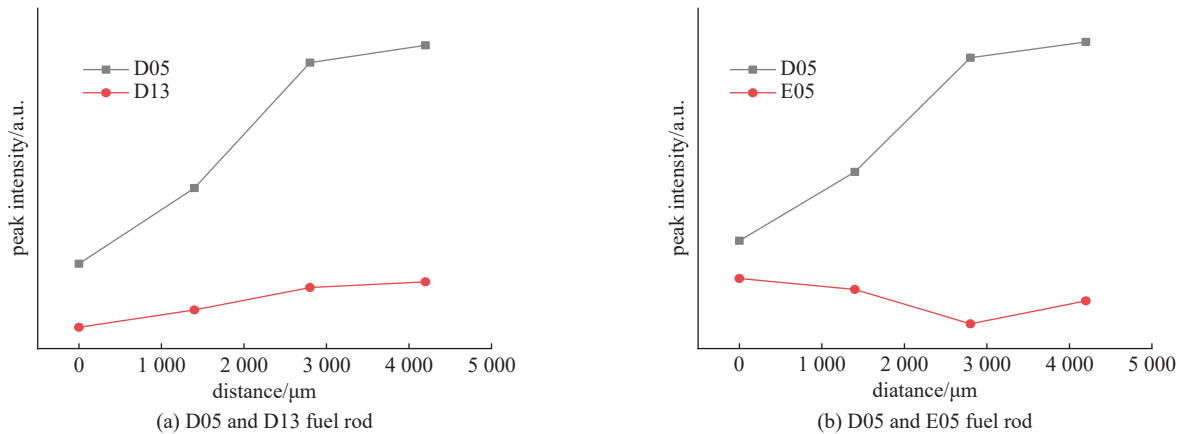


Fig. 7 Change of 1150 cm^{-1} intensity of fuel pellet

图 7 燃料芯块 1150 cm^{-1} 谱峰径向变化

D05 和 D13 燃料样品的 1150 cm^{-1} 谱峰强度均明显上升,表明燃料中间和中心区域的氧化程度较低,但这一结果与早期同类研究结果存在明显差异^[13]。对超化学计量的 UO_{2+x} 早期研究的结果表明,热区的氧金属比高于冷区。对辐照前原始状态压水堆 UO_2 燃料芯块,一般都是超化学计量的,按早期研究,燃料芯块中心区的氧金属比比边缘区要高,但本实验结果与早期研究结果不同。正如文献 [1] 所描述, UO_2 燃料芯块氧元素重分布过程的影响因素十分复杂。

在本实验中,边缘区的氧金属比高于其他两个区,产生这一现象的可能原因之一是在燃料芯块外部和边缘区

域的燃耗高于芯块中心区, 裂变产生的氧元素较多, 使得相应区域的氧化学势和化学计量比上升, 氧化程度更高, 显示出较高的氧金属比。这表明燃耗对 UO_2 的氧化过程和氧元素重分布有较大影响。

$500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围的宽峰归因于 UO_2 萤石结构中存在的缺陷。如图 5 所示, 在 D05 和 D13 燃料棒芯块中间和中心位置 ($2800\text{ }\mu\text{m}$ 和 $4200\text{ }\mu\text{m}$ 处), 分离出 630 cm^{-1} 谱峰, 表明这些区域出现了 U_4O_9 , 进一步证明在燃料中间和中心区域的氧化程度处在较低水平。 812 cm^{-1} 则是具有正交晶系的 U_3O_8 典型特征谱峰, 它出现在燃料芯块的整个径向范围, 表明燃料芯块整体上发生氧化, 并形成了稳态的氧化物。

如图 6(a) 和图 6(b) 所示, E05 和 J05 破损燃料棒燃料芯块均主要由 UO_2 和 U_3O_8 组成, 相较于燃耗接近的 D05 和 D13 完整燃料棒, 破损棒燃料芯块未出现 U_4O_9 的 Raman 谱峰。图 7(b) 为 D05 完整燃料棒和 E05 破损燃料棒 1150 cm^{-1} 谱峰强度沿径向的变化趋势, 由图可见, 在燃耗相同的条件下, D05 破损棒的 1150 cm^{-1} 谱峰强度远大于 E05 样品, 表明燃料棒破损也促进了 UO_2 芯块的氧化。这可能是因为冷却水进入燃料棒, 汽化为高温蒸汽, 为芯块氧化提供了氧元素。此外, 由于破损燃料棒芯块温度高于正常服役的燃料芯块温度, 有利于促进 $\text{U}_4\text{O}_9\rightarrow\text{U}_3\text{O}_8$ 的氧化过程, 使得破损燃料棒芯块以 UO_2 和 U_3O_8 的形态存在。这些结果还表明, 燃料棒的破损虽然使得原有芯块包壳的间隙热导恶化, 导致燃料芯块温度急剧升高, 燃料芯块中心区温度超过芯块重结构温度, 引起芯块重结构变化, 但仍然未改变燃料芯块的主要结构 (UO_2 和 U_3O_8)。

3 结 论

本研究利用拉曼光谱对 $14\text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 、 $45\text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 完整燃料棒, 以及 $14\text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $41\text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 破损燃料棒燃料芯块进行了表征, 分析了它们的相组成和氧化过程, 结果表明: $14\text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 、 $45\text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 完整燃料棒燃料芯块均由 UO_2 、 U_4O_9 和 U_3O_8 组成, $14\text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 和 $41\text{ GW}\cdot\text{d}\cdot\text{t}^{-1}$ 破损燃料棒燃料芯块由 UO_2 和 U_3O_8 组成; 燃耗加深和燃料棒破损促进了燃料芯块的氧化过程 ($\text{UO}_2\rightarrow\text{U}_4\text{O}_9\rightarrow\text{U}_3\text{O}_8$), 并且燃料棒破损导致燃料芯块发生重结构变化, 但二者均不会改变燃料芯块已有的相结构。

参考文献:

- [1] 唐纳德·奥兰德. 核反应堆燃料元件基本问题[M]. 李恒德, 潘金生, 柳百新, 等, 译. 北京: 原子能出版社, 1983: 242-243. (Olander D R. Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements[M]. Li Hengde, Pan Jinsheng, Liu Baixin, et al, trans. Beijing: Atomic Energy Press, 1983: 242-243)
- [2] Skomurski F N, Wang J W, Ewing R C, et al. Charge distribution and oxygen diffusion in hyperstoichiometric uranium dioxide UO_{2+x} ($x \leq 0.25$) [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 434(1/3): 422-433.
- [3] 周邦新. 核反应堆材料(上册)[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2021: 55. (Zhou Bangxin. Nuclear reactor materials (Book 1)[M]. Shanghai Jiao Tong University Press, 2021: 55)
- [4] Jegou C, Gennisson M, Peugeot S, et al. Raman micro-spectroscopy of UOX and MOX spent nuclear fuel characterization and oxidation resistance of the high burn-up structure [J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 458: 343-349.
- [5] Elorrieta J M, Bonales L J, Naji M, et al. Laser-induced oxidation of UO_2 : a Raman study [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(5): 878-884.
- [6] Mohun R, Desgranges L, Jégou C, et al. Quantification of irradiation-induced defects in UO_2 using Raman and positron annihilation spectroscopies [J]. Acta Materialia, 2019, 164: 512-519.
- [7] Desgranges L, Guimbretière G, Simon P, et al. Annealing of the defects observed by Raman spectroscopy in UO_2 irradiated by 25 MeV He^{2+} ions [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2014, 327: 74-77.
- [8] Desgranges L, Canizares A, Simon P. Annealing of the Raman defect peaks in He-implanted UO_2 [J]. Journal of Nuclear Materials, 2022, 559: 153405.
- [9] 王华才, 程焕林, 宋武林, 等. 压水堆完整和破损燃料棒燃料包壳化学相互作用层拉曼特征分析 [J]. 原子能科学技术, 2023, 57(3): 619-629. (Wang Huacai, Cheng Huanlin, Song Wulin, et al. Raman characteristics analysis of fuel-cladding chemical interaction layer for intact and leak PWR fuel rods [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2023, 57(3): 619-629)
- [10] Cizak C, Mermoux M, Miro S, et al. Micro-Raman analysis of the fuel-cladding interface in a high burnup PWR fuel rod [J]. Journal of Nuclear Materials, 2017, 495: 392-404.
- [11] Jégou C, Caraballo R, De Bonfils J, et al. Oxidizing dissolution of spent MOX47 fuel subjected to water radiolysis: solution chemistry and surface characterization by Raman spectroscopy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 399(1): 68-80.
- [12] Jégou C, Caraballo R, Peugeot S, et al. Raman spectroscopy characterization of actinide oxides ($\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x$) O_2 : resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects [J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 405(3): 235-243.
- [13] Manara D, Renker B. Raman spectra of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide [J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 321(2/3): 233-237.
- [14] 唐纳德·奥兰德. 核反应堆燃料元件基本问题[M]. 李恒德, 潘金生, 柳百新, 等, 译. 北京: 原子能出版社, 1983: 245. (Olander D R. Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements[M]. Li Hengde, Pan Jinsheng, Liu Baixin, et al, trans. Beijing: Atomic Energy Press, 1983: 245)
- [15] Palacios M L, Taylor S H. Characterization of uranium oxides using *in situ* micro-Raman spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(9): 1372-1378.