

模拟辐照后 UO_2 燃料芯块高温氧化的拉曼光谱分析

彭曼舒, 冯伟伟, 曹 骥, 潘小强, 陈云明, 胡 银, 刘 洋, 李宛琼, 段盼盼

中国核动力研究设计院 先进核能技术全国重点实验室, 四川 成都 610213

摘要: 采用显微共焦激光拉曼光谱仪对四种不同燃耗深度(0、15、33、50 GWd/t(以 U 计))的典型轻水堆模拟燃料芯块进行了表征分析, 以深入理解燃耗加深过程中裂变产物元素的产生对 UO_2 芯块分子结构及抗高温氧化腐蚀性能的影响。结果表明: 随着燃耗值的增加, 核燃料的化学变化(裂变产物的存在)会引起 UO_2 晶格畸变以及氧非化学计量(UO_{2+x})程度的增加, 导致 UO_2 萤石型晶体结构的 T_{2g} 特征峰强度明显下降, 并且频率向高波数移动, $I_{T_{2g}}/I_{2LO}$ 值几乎呈线性增长。燃料芯块的高温氧化实验表明, 当裂变产物元素的掺杂量达到一定程度时, 辐照后 UO_2 芯块具有更优异的抗氧化稳定性, 相比于纯 UO_2 芯块, 可以延迟 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 相的形成。利用拉曼光谱原位分析的优势, 在 20~350 °C 内对模拟辐照后 UO_2 燃料芯块进行了实时高温腐蚀实验, 氧化过程中观察到了 U_4O_9 中间产物的出现, 揭示了掺杂大量裂变产物的 UO_2 经历 U_4O_9 中间产物最终氧化成 U_3O_8 的氧化途径。拉曼光谱在分子结构分析中具有重要作用, 有望成为实际辐照后燃料样品无损表征的一种有力工具。

关键词: UO_2 芯块; 模拟核燃料; 拉曼光谱; 高温氧化; 原位分析

中图分类号: TL271 文献标志码: A 文章编号: 0253-9950(2026)01-0001-09

doi: 10.7538/hhx.2026.48.01.0001

High-Temperature Oxidation of Simulated Irradiated UO_2 Fuels Characterized by Raman Spectroscopy

PENG Manshu, FENG Weiwei, CAO Qi, PAN Xiaoqiang, CHEN Yunming,
HU Yin, LIU Yang, LI Wanqiong, DUAN Panpan

State Key Laboratory of Advanced Nuclear Energy Technology, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China

Abstract: In order to investigate the molecular structure of spent fuels and their oxidation behavior at high temperature, micro-Raman spectroscopy is used to characterize four simulated fuels of typical light water reactors(LWR) with different burnup values(0, 15, 33 and 50 GWd/tU) to deeply understand the effects of fission products generated during burnup deepening on the molecular structure of UO_2 fuels and the resistance to high-temperature oxidation corrosion. Results indicate that the pre-irradiation UO_2 pellets show a remarkable T_{2g} band characteristic of the fluorite structure, a 1LO band which is activated due to the presence of disorder in the crystal and an intense 2LO band which can be used as an indicator of the extent of UO_2 oxidation. With the increase of the burnup, the presence of fission products induces lattice

distortion, and increases the degree of oxygen non-stoichiometry. The defect structures lead to a decrease in perfect fluorite character and a shift of T_{2g} band towards higher frequency. Meanwhile, the value of $I_{T_{2g}}/I_{2LO}$ increases almost linearly. High-temperature oxidation experiments show that simulated irradiated UO_2 pellets have a better oxidation resistance when the doping content of fission products reaches a certain level. Compared with pure UO_2 pellets, simulated irradiated UO_2 with the burnup of 50 GWd/tU possesses a better ability to maintain the fluorite crystal structure, therefore, the formation of $\alpha-U_3O_8$ phase is delayed. Based on the advantage of Raman spectroscopy *in situ* analysis, real-time high temperature corrosion tests were carried out at 20-350 °C and attained a sequential acquisition of the characteristic Raman spectra of the different oxides involved in the oxidation from UO_2 to U_3O_8 . The simulated irradiated UO_2 with the burnup of 50 GWd/tU was observed to undergo two phase transitions. In the first stage, UO_2 is gradually oxidized to U_4O_9 during the temperature rises from 20 °C to 245 °C. In the second stage, U_4O_9 gradually transforms into U_3O_8 when the temperature rises from 245 °C to 345 °C. This result reveals an oxidation pathway of irradiated UO_2 containing a large amount of fission products. Raman spectroscopy plays an important role in molecular structure analysis and is expected to be a powerful tool for nondestructive characterization of irradiated fuel samples.

Key words: uranium dioxide pellet; simulated nuclear fuels; Raman spectroscopy; high-temperature oxidation; *in situ* analysis

二氧化铀(UO_2)目前是包括压水堆(PWR)和沸水堆(BWR)在内的各种核反应堆的主要核燃料之一。在反应堆中,高温及辐照环境会引起燃料的微观结构变化,裂变产物的积累也将导致晶体结构缺陷产生,从而改变燃料的化学反应活性,并降低其原有的热学、机械性能^[1-2]。深入了解辐照后 UO_2 的结构特性并评估其在氧化条件下的化学反应性,对预测乏燃料在长期储存、地质处置等过程中的行为十分关键,有助于优化废物管理策略^[3]。

显微共焦拉曼光谱技术将拉曼光谱与光学显微镜相结合,可获得立方微米尺度上物质的成分、结构信息,成为了一种强有力的核燃料化学分析工具。再加上分析样品无需特殊制备、实验装置和分析物之间无需直接接触,可实现原位分析等优势,显微共焦拉曼光谱已被广泛用于高放射性的辐照后核燃料研究中^[4-7]。辐照后 UO_2 燃料在燃耗加深过程中氧元素重新分布形成超化学计量的 UO_{2+x} ,或是氧化至更高价态形成 U_4O_9 、 U_3O_7 或 U_3O_8 ,这些皆可看作一种氧化过程^[8-9]。王华才等^[9]利用热室内拉曼光谱仪完成了压水堆完整和破损棒燃料芯块的相组成和氧化过程分析。Jégou 等^[6]采用与核级光学显微镜耦合的拉曼光谱仪,通过光纤进行光路传输,实现了辐照后的 UOX 和 MOX 燃料结构及抗氧化性能研究。然而

高放射性样品的拉曼测量对实验室屏蔽条件提出了更高要求,在缺少完善的辐照后检验条件下,模拟乏燃料(SIMFuel)被用于各种堆型的辐照后核燃料结构缺陷及氧化化学计量评估中^[8,10-11]。

SIMFuel 通常是由天然/贫 UO_2 基体中掺杂一系列非放射性的裂变产物元素制备而成,模拟了实际辐照后燃料样品的化学成分与微结构,调整样品中裂变产物元素成分比例可以实现不同燃耗值及冷却时间的实际燃料的模拟^[12]。本工作拟采用显微共焦激光拉曼光谱仪对四种不同燃耗值的典型轻水堆模拟燃料样品进行表征分析,探究 UO_2 燃料芯块随燃耗深度增加特征拉曼振动模的变化,基于拉曼光谱各特征峰强度、位移等的改变,讨论燃耗对燃料芯块分子结构的影响。通过开展高温氧化腐蚀实验,分析比较不同模拟燃耗值 UO_2 芯块的抗氧化性能。最后利用原位拉曼光谱技术进行实时高温氧化腐蚀实验,研究模拟辐照后 UO_2 燃料芯块的氧化过程。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二氧化锆(ZrO_2 , 纯度 99.99%)、三氧化钼(MoO_3 , 纯度 99.95%)、碳酸钡($BaCO_3$, 纯度 99.95%),均购自上海麦克林生化股份有限公司;三氧化二钕(Nd_2O_3 , 纯度 99.9%)、二氧化铈

(CeO₂, 纯度 99.95%)、二氧化钌(RuO₂, 纯度 99.9%)、氧化锶(SrO, 纯度 99.9%)、三氧化二钇(Y₂O₃, 纯度 99.99%)、三氧化二铑(Rh₂O₃, 纯度 99.9%), 均购自 Sigma-Aldrich(上海); 三氧化二镧(La₂O₃, 纯度 99.99%), 购自北京百灵威科技有限公司; 氧化钯(PdO, 纯度 99.9%), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

LabRAM HR Evol 显微共焦激光拉曼光谱仪, 日本 Horiba 公司; HS1500 高温热台, 英国 Linkam 公司。

1.2 模拟辐照后燃料成分组成

4 种模拟燃耗值分别为 0、15、33、50 GWd/t (以 U 计, 下同) 的典型轻水堆辐照后燃料样品命名为 UO₂ 芯块、样品 SF1、样品 SF2、样品 SF3, 由中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室制备提供, 其裂变产物及锕系元素的组成成分由 ORIGEN-2.1 程序计算所得^[10], 详见表 1。实验所用 UO₂ 粉末为贫铀粉末, 其他掺杂金属氧化物粉末纯度均优于 99.9%。

表 1 ORIGEN-2.1 程序计算所得 SIMFuel 样品主要成分组成

Table 1 SIMFuel main composition calculated by ORIGEN-2.1

物质	m/g			
	UO ₂ 芯块	SF1(15 GWd/t)	SF2(33 GWd/t)	SF3(50 GWd/t)
UO ₂	100	100	100	100
Nd ₂ O ₃		0.2890	0.6357	0.9632
ZrO ₂		0.2174	0.4782	0.7245
MoO ₃		0.2196	0.4831	0.7320
CeO ₂		0.4426	0.9738	1.4754
RuO ₂		0.1891	0.4160	0.6303
BaCO ₃		0.0908	0.1997	0.3026
La ₂ O ₃		0.0650	0.1431	0.2168
PdO		0.0715	0.1574	0.2385
SrO		0.0564	0.1242	0.1882
Y ₂ O ₃		0.0271	0.0597	0.0904
Rh ₂ O ₃		0.0235	0.0518	0.0785

1.3 模拟辐照后燃料制备

为了复制不同燃耗值下 UO₂ 基燃料的成分、相结构, 并在一定程度上复制其微观结构, 首先根据 ORIGEN-2.1 程序计算, 对辐照后燃料的主要成分进行模拟。此外, 在 SIMFuel 制备过程中, 添加的所有裂变产物元素与 UO₂ 基体须在亚微米

尺度上均匀混合, 然后加热至足够高的温度, 通过扩散实现原子水平上的均匀性。由于没有加入气体和挥发性物质, SIMFuel 微结构中不存在辐照后燃料中可观察到的气泡。

将适量代表裂变产物元素的掺杂金属氧化物粉末按照表 1 的比例与 UO₂ 粉末均匀混合。为保证物料混合均匀性, 采用湿混工艺, 在氧化锆球磨罐中依次加入 UO₂ 粉末和其他掺杂试剂, 按照球料比 5 : 1 加入足量的氧化锆磨球, 再加入足量的酒精作为球磨介质, 在 300 r/min 条件下, 球磨 16 h。球磨后物料在烘箱中 70 °C 烘干, 过 200 目筛备用。为保证生坯强度, 需对物料进行制粒。具体流程为: 在混好的粉末中加入质量分数为 0.3% 的聚乙烯醇(PVA), 搅拌均匀后, 在 70 °C 下烘干, 过 75 目筛备用。然后施加 300~350 MPa 的压力将粉末压制成 $\phi 6$ mm 的芯体生坯, 获得的生坯密度达到理论密度(T.D.)的 50%~60%。在氢气气氛中进行 UO₂ 芯体生坯的烧结, 烧结曲线示于图 1。先以 5 °C/min 的升温速率升至 300、600、900 °C, 并各保温 30 min, 然后再以 10 °C/min 的升温速率升至 1750 °C, 烧结保温 2 h, 然后冷却至室温, 冷却速率为 10 °C/min, 最终得到外观完整、密度大于等于 95% T.D. 的模拟辐照后 UO₂ 燃料芯体。

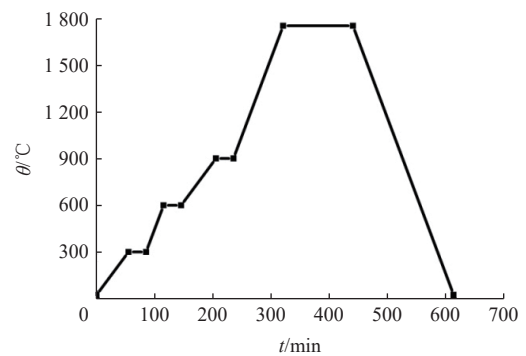


图 1 燃料芯体的烧结曲线

Fig. 1 Sintering curve of fuels

1.4 拉曼光谱分析

采用 LabRAM HR Evol 显微共焦激光拉曼光谱仪对 SIMFuel 样品进行拉曼光谱表征分析。激光波长 532 nm, 为了避免激发光源的热效应对样品表面的破坏, 激光功率 < 5 mW, 积分时间 5 s, 叠加 3 次, 光栅刻度 1 800 gr/mm, 光谱测量范围 150~1 500 cm⁻¹。针对每个样品的拉曼光谱分析, 避开金属夹杂物(ϵ 相)及氧化物夹杂物((Ba,Sr)₂ZrO₃)

钙钛矿相), 获取 25 处不同测试位置的拉曼光谱并记录其平均谱图。

1.5 高温原位拉曼光谱分析

采用显微共焦激光拉曼光谱仪对 SIMFuel 样品进行高温原位拉曼光谱表征分析。激光波长 532 nm, 激光功率 < 1 mW。积分时间 120 s, 光栅刻度 600 gr/mm, 光谱测量范围 150~1 500 cm^{-1} 。将芯体样品切割成薄片放置在 HS 1500 高温热台中并升温, 开展不同温度下样品化学形态的实时原位拉曼光谱分析。

2 结果与讨论

2.1 SIMFuel 样品的拉曼光谱分析

为了研究燃耗深度对 UO_2 芯块结构的影响, 对模拟燃耗值分别为 0、15、33、50 GWd/t 的 SIM-Fuel 样品进行了拉曼光谱测量, 结果示于图 2。由图 2 可知: 以未掺杂裂变产物元素的 UO_2 芯块作为辐照前燃料样品(模拟燃耗值为 0 GWd/t), 其拉曼光谱中存在 3 个明显的特征峰, 分别位于

443、577、1 149 cm^{-1} 。 UO_2 为萤石 (CaF_2) 型晶体结构, 具有 O_h 点群对称性 (F_{m3m} 空间群), 根据群论预测, 其存在具有拉曼活性的 T_{2g} 振动模与具有红外活性的 T_{1u} 振动模。443 cm^{-1} 应归属于 UO_2 的 T_{2g} 特征峰, 而 577 cm^{-1} 处相对较弱的拉曼峰应归属为 T_{1u} (1LO) 振动模。 T_{1u} 振动模本无拉曼活性, 此处拉曼峰的出现应是 UO_2 晶格缺陷的产生引起选律禁阻状态被破坏导致的^[13]。 UO_2 晶体由 U^{4+} 和 O^{2-} 组成, U^{4+} 构成面心立方亚晶格, O^{2-} 构成简单立方亚晶格, 该萤石型晶体结构的一个关键特征是它能够容纳大量的间隙氧形成超化学计量的 UO_{2+x} 。吕俊波等^[14] 曾研究一系列非理想化学计量比的 UO_{2+x} , 认为当 $x < 0.12$ 时, 氧原子随机占据晶体内八面体间隙, 会导致 O^{2-} 亚晶格的扭曲, 引起 UO_2 结构的无序性。1 149 cm^{-1} 处的拉曼振动峰通常被归属为 UO_2 的 T_{1u} (2LO) 振动模, 此峰强度对氧化学计量的微小变化高度敏感, 在化学计量的 UO_2 样品中尤为强烈, 因此可以通过监测此谱带用于指示 UO_2 的氧化程度^[8]。

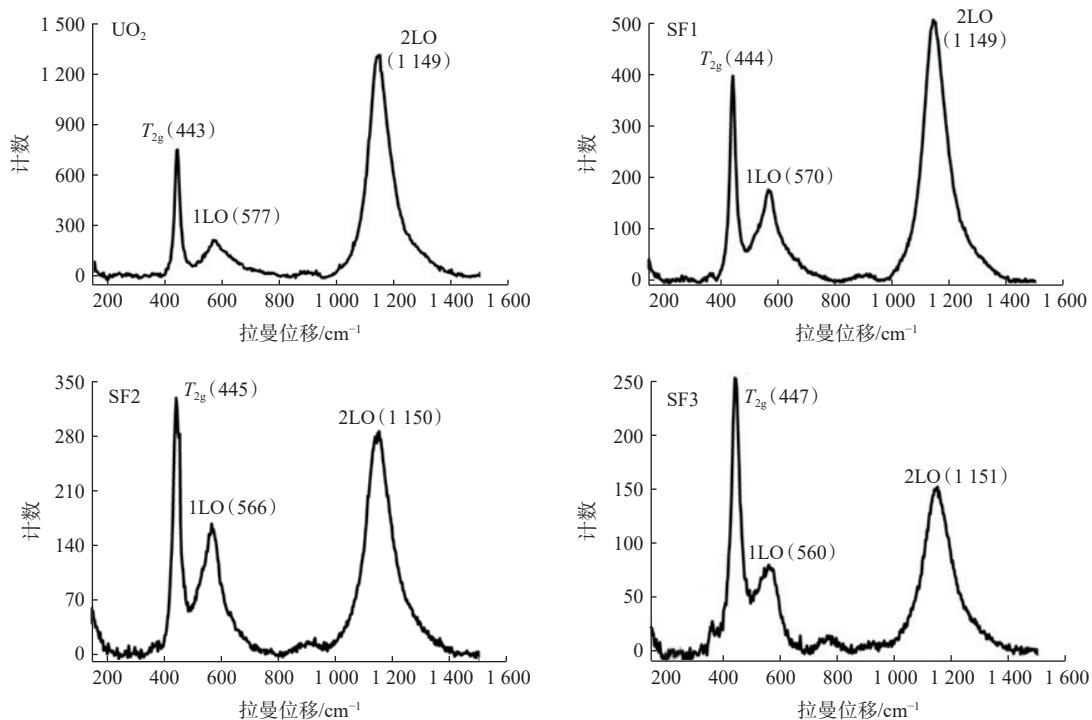


图 2 四种 SIMFuel 样品的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectra of SIMFuels

四种 SIMFuel 样品的拉曼光谱图大致相当, 高燃耗样品同样呈现出 T_{2g} 、1LO 与 2LO 特征振动峰。然而随着燃耗值的增加, 最主要的 U-O 伸缩振动

强度明显下降, 并且可观察到 T_{2g} 峰从 443 cm^{-1} 移至 447 cm^{-1} , 1LO 峰从 577 cm^{-1} 移至 560 cm^{-1} , 而 2LO 峰位置变化不显著(图 3)。同时, 各特征峰

的相对强度也发生了变化, 2LO 特征峰快速减弱, T_{2g} 峰与 2LO 峰的强度比 ($I_{T_{2g}}/I_{2LO}$) 几乎随燃料耗值增加线性增长(图 4)。掺杂 UO_2 的 T_{2g} 峰位置变化, 以及 T_{2g} 峰与 2LO 峰的强度减小, 可能是裂变产物在 UO_2 固溶体中浓度增加引起 UO_2 晶格畸变所致。He 等^[15] 在掺杂的 UO_2 的拉曼光谱中观察到了类似的现象, Talip 等^[16] 在研究 MI-MAS MOX 燃料的拉曼光谱中发现, 随着 Pu 添加量的增加, T_{2g} 拉曼峰向高波数方向移动。

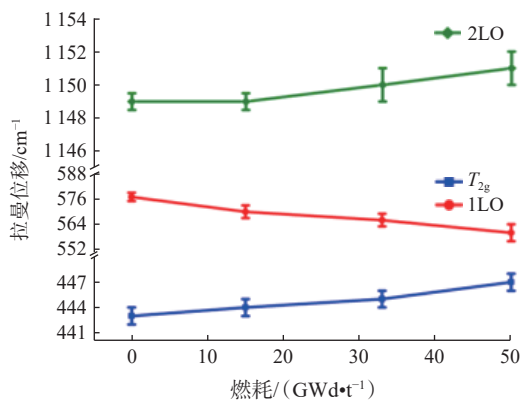


图 3 T_{2g} 峰、1LO 峰及 2LO 峰位置与 SIMFuel 样品燃料耗值之间的关系

Fig. 3 Plots of position of T_{2g} , 1LO and 2LO bands with burnup values

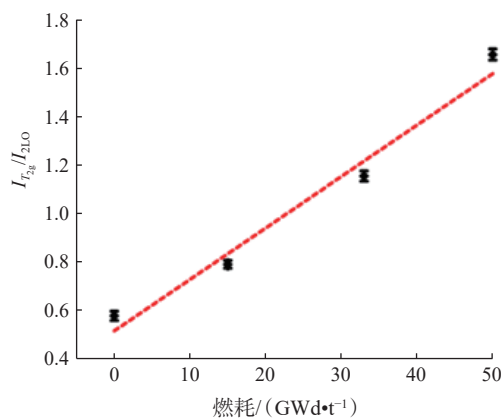


图 4 $I_{T_{2g}}/I_{2LO}$ 与 SIMFuel 样品燃料耗值之间的关系

Fig. 4 Plots of $I_{T_{2g}}/I_{2LO}$ with burnup values

2.2 高温氧化腐蚀分析

大量研究表明, 燃料中与燃料相关的裂变产物的产生或锕系-镧系元素掺杂对燃料的抗空气氧化性能均有着显著影响^[6,11,17]。为了探究辐照后燃料在高温环境下的结构及其与氧的反应性, 对 SIMFuel 样品进行了一系列高温氧化实验, 结果

示于图 5、6。从图 5 可以看出, 高温灼烧后的四种不同样品无法用肉眼予以区分, 但其拉曼光谱均发生了明显变化。一般认为纯 UO_2 的氧化过程是从立方相转变为四方相的 U_3O_7 , 最终氧化为正交相的 U_3O_8 ($\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$)。而掺杂大量裂变产物的 UO_2 则是经历了 U_4O_9 中间产物的氧化途径 ($\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$)^[18-19]。 UO_2 芯块的 T_{2g} 特征峰强度显著下降、变宽, 并由 443 cm^{-1} 迁移至 447 cm^{-1} , 1LO 和 2LO 波段谱峰基本消失, 表明了晶体结构由立方相向四方相转变^[10]。而在 235 cm^{-1} 处出现了一个新的尖峰, 在约 754 cm^{-1} 处出现一个弱肩峰, 235 cm^{-1} 和 754 cm^{-1} 正是 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 的特征谱带, 说明氧化过程中已有正交相的 U_3O_8 出现。SF1 在 235 cm^{-1} 和 754 cm^{-1} 处的特征峰进一步增强, 原来 444 cm^{-1} 处的 T_{2g} 峰发生了分裂, 说明此时 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 已成为主要成分, 相较于纯 UO_2 芯块, 氧化程度更高。SF2 的拉曼光谱与纯 UO_2 芯块相似, 但保留了一个较弱的 2LO 特征峰, 此外 235 cm^{-1} 处的峰也更为明显。SF3 在 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温灼烧前后的拉曼光谱变化最小, 依然保留一个尖锐的 T_{2g} 峰 (约 444 cm^{-1}) 和 2LO 峰 (约 1151 cm^{-1}), 但强度皆明显减弱, 1LO 峰几乎消失, 但未检测到 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 相的形成, 说明其抗氧化性能最优。该高温氧化实验表明, 与未掺杂的 UO_2 相比, 当裂变产物元素的掺杂量达到一定程度时, 掺杂 UO_2 在高温下具有更强的萤石结构保持能力, 延迟了 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 相的形成。对掺杂大量 UO_2 的氧化行为实验研究表明, 相较于未掺杂 UO_2 , 掺杂 UO_2 萤石结构的动力学稳定性得到提高^[15,20-22]。Cobos 等^[20] 对模拟燃料样品的研究表明, 当模拟燃料耗值约超过 80 GWd/t 时, UO_2 向 U_4O_9 以及 U_3O_8 相转变的速率明显减缓, 对于低于 25 GWd/t 的模拟燃料样品, 这种影响几乎可以忽略不计。Han 等^[21] 在研究裂变产物 (Ce、Sn、Sr、Se) 氧化物对 UO_2 氧化生成 U_3O_8 的影响时, 观察到金属氧化物的掺杂使 UO_2 两个氧化阶段的起始氧化温度提高了 $5 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$ 。He 等^[15] 在开展燃料耗值为 56 GWd/t 模拟乏燃料的电化学氧化行为实验时, 观察到掺杂 UO_2 明显的氧化抑制现象。 UO_2 氧化反应活性的降低被认为是由于掺杂-氧空位团簇的形成, 稳定了 UO_2 萤石结构, 抑制了四方畸变结构的形成, 减少了容纳 O^{2-} 所需的氧空位的可用性, 从而减缓了氧化速率^[15,22-23]。

以 SF3 作为辐照后燃料代表, 将辐照前后两种 UO_2 样品通过延长灼烧时间或提高灼烧温度进一步高温氧化, 可以观察到样品皆发生了不同

程度的破碎(图 6)。在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中灼烧 24 h 后, UO_2 芯块一小部分已变为黑色粉末, 对其进行拉曼光谱测量, 获得的图谱与 U_3O_8 光谱图一

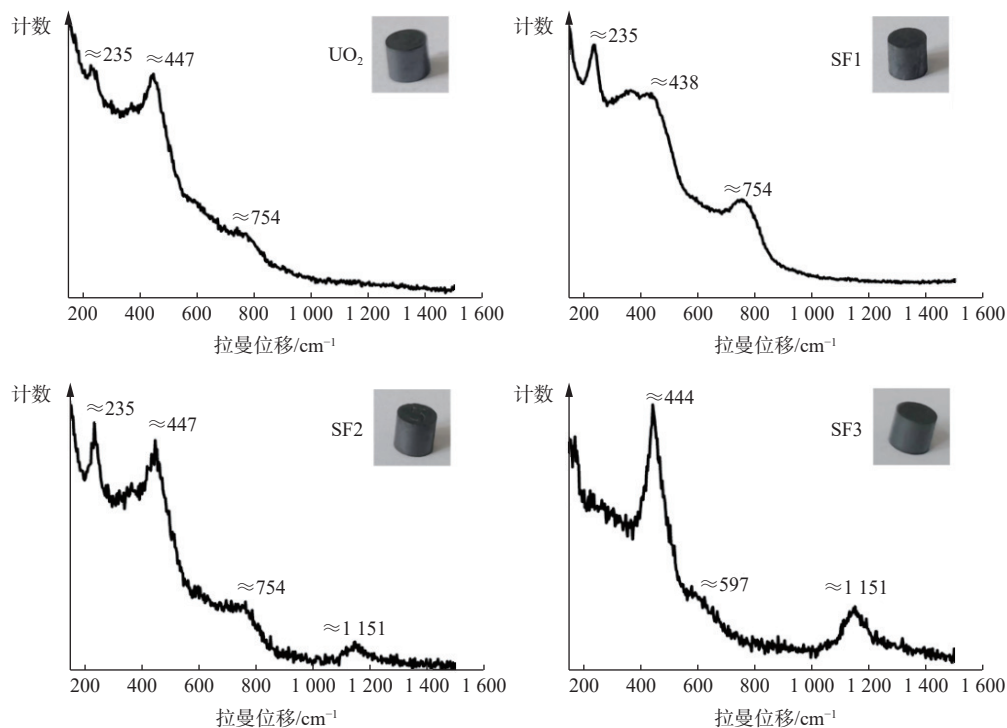


图 5 四种 SIMFuel 样品在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中灼烧 6 h 后的拉曼光谱图与照片

Fig. 5 Raman spectra and photos of SIMFuels after oxidation in air at $250\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h

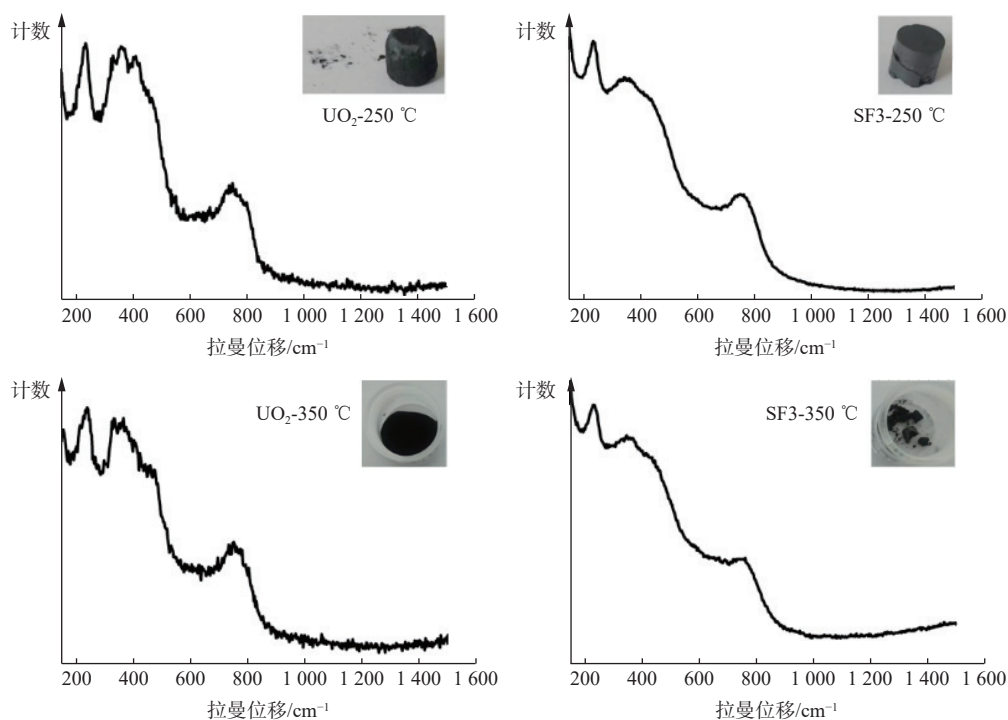


图 6 纯 UO_2 芯块与 SF3 样品分别在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中灼烧 24 h 以及在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中灼烧 3 h 后的拉曼光谱图与照片

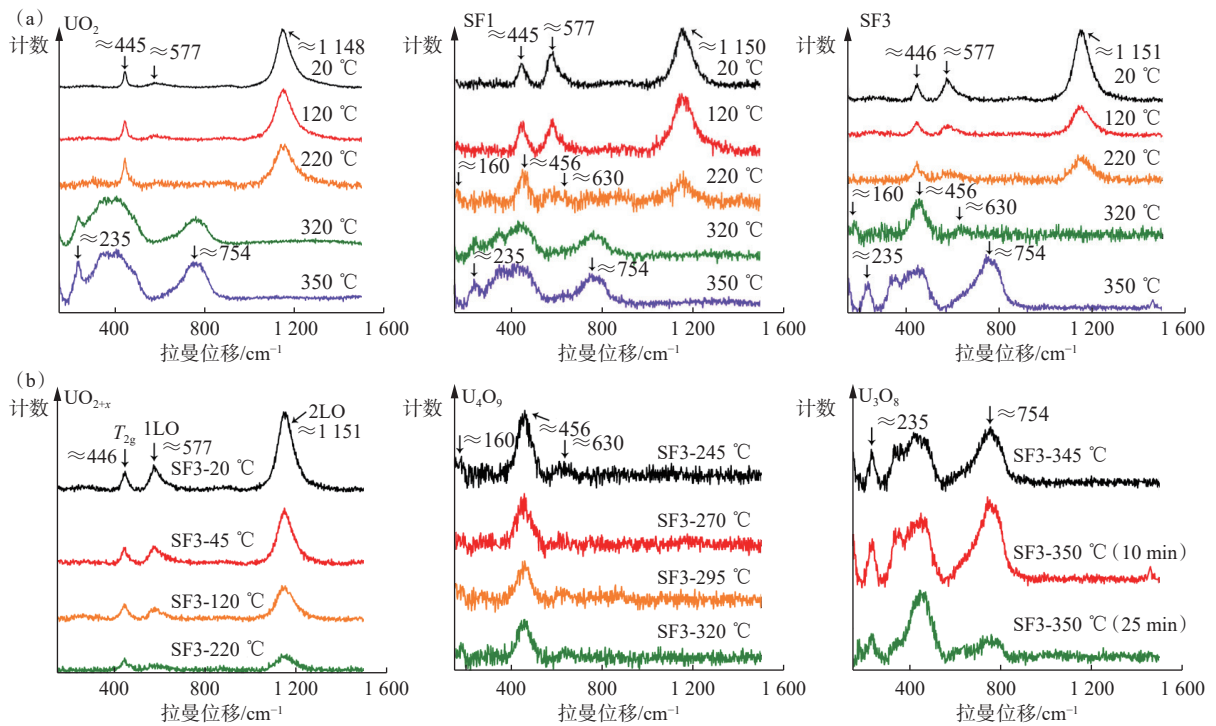
Fig. 6 Raman spectra and photos of pure UO_2 pellets and SF3 after oxidation in air at $250\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h and $350\text{ }^\circ\text{C}$ for 3 h, respectively

致, 说明 UO_2 芯块表面已完全转化为了 U_3O_8 。SF3 在高温灼烧后芯块中间发生了断裂, 但拉曼光谱总体与 UO_2 芯块相似。两种样品在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛中灼烧 3 h 后, UO_2 芯块已完全变成了黑色粉末, 而 SF3 样品裂成了更细小的碎块, 说明该条件下样品的氧化程度更高, 但两者的拉曼光谱并未发生进一步变化, 与 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 24 h 获得的谱图基本相同。该现象应是样品表面和芯块内部结构不一致导致的, 由于拉曼光谱采样深度在微米级, 在两种高温灼烧条件下, 样品表面皆被氧化为 U_3O_8 , 因此测量得到的图谱并无明显差异。但从灼烧后样品的形貌可判断, SF3 样品具有更好的抗氧化性能, 在高温空气中保持了更优异的结构稳定性。

2.3 高温原位分析

为了探究不同燃耗深度燃料芯块在空气中高温氧化过程的腐蚀行为, 对纯 UO_2 芯块、SF1 以及 SF3 样品开展了高温原位拉曼光谱测量, 实时记录其谱图变化。以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 从 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中, 各样品的拉曼光谱

谱图结果示于图 7(a)。在 $20\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$, 纯 UO_2 样品谱图呈现为三个特征峰: 一个位于约 445 cm^{-1} 处的 T_{2g} 峰; 一个由于氧化($\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$), 立方相的 UO_2 晶体结构被破坏, 在 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处出现的宽峰; 和一个位于约 1148 cm^{-1} 的 2LO 峰。随着温度的升高, 2LO 峰与 T_{2g} 峰的强度比值 ($I_{2LO}/I_{T_{2g}}$) 依次降低, 表明 UO_2 氧化程度的增加。升温至 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 时, T_{2g} 峰开始分裂, 位于 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 的宽峰与 2LO 峰消失, 235 cm^{-1} 和 754 cm^{-1} 处出现新峰, 皆预示着 UO_2 已转变为 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 。继续升温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 谱图未发生明显变化。在 $20\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ 的升温过程中, SF1 样品的拉曼光谱变化规律与纯 UO_2 样品相似, 然而在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 谱图中的 T_{2g} 峰由 445 cm^{-1} 迁移至 456 cm^{-1} , 2LO 峰降低趋于消失, 在约 160 cm^{-1} 处出现一个 U_4O_9 相的特征峰, 且 630 cm^{-1} 处的峰相对增强, 说明 SF1 样品表面存在 $\text{UO}_{2+x}+\text{U}_4\text{O}_9$ 相的混合物。继续升温至 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 谱图呈现 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 的特征峰。SF3 样品在 $20\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 升温过程中呈现出与纯 UO_2 相似的氧化变化($\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$)谱图, 然而在 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 的



升温速率: (a)—— $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, (b)—— $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

图 7 纯 UO_2 芯块、SF1 和 SF3 样品在 $20\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 升温过程中的实时拉曼光谱图(a);

SF3 样品在 $20\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 升温过程中的实时拉曼光谱图(b)

Fig. 7 *In situ* Raman spectra of pure UO_2 , SF1 and SF3 heated from $20\text{ }^\circ\text{C}$ to $350\text{ }^\circ\text{C}$ (a);

in situ Raman spectra of SF3 heated from $20\text{ }^\circ\text{C}$ to $350\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

谱图与SF1样品在220℃时的相似, T_{2g} 峰右移至 456 cm^{-1} , 630 cm^{-1} 峰明显增强, 160 cm^{-1} 峰出现, 2LO峰消失, 表明此刻样品已完全氧化为 U_4O_9 相。升温至350℃时才完全转变为 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 的特征峰。以上实验结果表明三种样品的抗高温氧化能力为: SF3>纯 UO_2 >SF1, 与前文的实验结果一致。

为了进一步掌握辐照后 UO_2 燃料样品的氧化过程, 以SF3样品为代表, 将升温速率由 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 每隔5 min记录拉曼光谱变化, 直至升温至350℃进行保温, 结果示于图7(b)。图7(b)结果表明SF3的高温氧化过程经历了三个阶段。第1阶段20~220℃, 呈现为 $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$ 特征峰, 立方晶体结构 UO_2 的 T_{2g} 、1LO与2LO特征振动峰强度随温度升高而降低, $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处的峰变宽且出现不对称性。第2阶段245~320℃, 呈现为 U_4O_9 特征峰, T_{2g} 峰由 446 cm^{-1} 迁移至 456 cm^{-1} , 2LO峰消失, 160 cm^{-1} 与 630 cm^{-1} 处的 U_4O_9 特征峰相对明显。第3阶段345~350℃, 呈现为 U_3O_8 特征峰, T_{2g} 峰分裂, 位于 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰消失, 235 cm^{-1} 处的峰以及约 754 cm^{-1} 处的宽峰出现。该结果表明: 辐照后的 UO_2 芯块经历了 U_4O_9 中间产物的氧化途径最终氧化为 U_3O_8 ($\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$)。

3 结论

制备了燃耗值分别为0、15、33、50 GWd/t的模拟典型轻水堆 UO_2 芯块, 利用高温原位拉曼光谱仪对四种模拟燃料样品进行了表征分析, 探讨了燃耗深度及高温氧化对 UO_2 芯块分子结构的影响, 得到以下结论。

(1) 辐照前 UO_2 芯块(模拟燃耗值为0 GWd/t)的拉曼光谱呈现萤石型晶体结构的 T_{2g} 特征峰、因 UO_2 晶格缺陷而激活的1LO峰和对氧化学计量变化高度敏感的2LO峰。随着 UO_2 芯块燃耗值的增加, T_{2g} 特征峰强度明显下降, 频率向高波数移动, 同时2LO峰强度显著减弱, 该现象应归因于裂变产物掺杂水平增加, 引起了 UO_2 晶格畸变。

(2) 高温氧化实验表明, 当裂变产物元素的掺杂量达到一定程度时, 辐照后 UO_2 芯块在高温空气中具有更优异的结构稳定性, 能延迟 $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ 相的形成。

(3) 模拟燃耗值为50 GWd/t的 UO_2 芯块从

20℃升温至350℃过程的原位拉曼光谱表明, 辐照后的 UO_2 芯块经历了 U_4O_9 中间产物的氧化途径最终氧化为 U_3O_8 ($\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$)。

参考文献:

- [1] Brown N R, Wysocki A J, Terrani K A, et al. The potential impact of enhanced accident tolerant cladding materials on reactivity initiated accidents in light water reactors[J]. *Ann Nucl Energy*, 2017, 99: 353-365.
- [2] Burns P C, Ewing R C, Navrotsky A. Nuclear fuel in a reactor accident[J]. *Science*, 2012, 335(6073): 1184-1188.
- [3] Gras J M, Do Quang R, Masson H, et al. Perspectives on the closed fuel cycle: implications for high-level waste matrices[J]. *J Nucl Mater*, 2007, 362(2-3): 383-394.
- [4] Cizak C, Mermoux M, Miro S, et al. Micro-Raman analysis of the fuel-cladding interface in a high burnup PWR fuel rod[J]. *J Nucl Mater*, 2017, 495: 392-404.
- [5] Naji M, Colle J Y, Beneš O, et al. An original approach for Raman spectroscopy analysis of radioactive materials and its application to americium-containing samples[J]. *J Raman Spectrosc*, 2015, 46(9): 750-756.
- [6] Jégou C, Gennisson M, Peugeot S, et al. Raman microspectroscopy of UOX and MOX spent nuclear fuel characterization and oxidation resistance of the high burn-up structure[J]. *J Nucl Mater*, 2015, 458: 343-349.
- [7] 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.
- [8] Rao R, Bhagat R K, Salke N P, et al. Raman spectroscopic investigation of thorium dioxide-uranium dioxide($\text{ThO}_2\text{-UO}_2$) fuel materials[J]. *Appl Spectrosc*, 2014, 68(1): 44-48.
- [9] 王华才,程焕林,宋武林,等.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[J].*强激光与粒子束*,2023,35(11):145-149.
- [10] You G S, Kim K S, Min D K, et al. Oxidation kinetic changes of UO_2 by additive addition and irradiation[J]. *J Nucl Mater*, 2000, 277(2-3): 325-332.
- [11] Wilbraham R J, Rauff-Nisthar N, Boxall C, et al. Raman studies of advanced gas-cooled reactor simulated spent nuclear fuels[J]. *Prog Nucl Sci Technol*, 2018, 5: 213-216.
- [12] Lucuta P G, Verrall R A, Matzke H, et al. Microstructural features of SIMFuel: simulated high-burnup UO_2 -based nuclear fuel[J]. *J Nucl Mater*, 1991, 178(1): 48-60.
- [13] Nakajima A, Yoshihara A, Ishigame M. Defect-induced Raman spectra in doped CeO_2 [J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(18): 13297-13307.
- [14] 吕俊波,李赣,郭淑兰.非理想化学计量比氧化铀的拉曼和红外光谱[J].*光谱学与光谱分析*,2014,34(2):405.

- [15] He H, Keech P G, Broczkowski M E, et al. Characterization of the influence of fission product doping on the anodic reactivity of uranium dioxide[J]. *Can J Chem*, 2007, 85(10): 702-713.
- [16] Talip Z, Peugot S, Magnin M, et al. Characterization of un-irradiated MIMAS MOX fuel by Raman spectroscopy and EPMA[J]. *J Nucl Mater*, 2018, 499: 88-97.
- [17] Mceachern R J, Taylor P. A review of the oxidation of uranium dioxide at temperatures below 400 °C[J]. *J Nucl Mater*, 1998, 254(2-3): 87-121.
- [18] Aronson S, Roof R B, Belle J. Kinetic study of the oxidation of uranium dioxide[J]. *J Chem Phys*, 1957, 27(1): 137-144.
- [19] Einziger R E, Thomas L E, Buchanan H C, et al. Oxidation of spent fuel in air at 175 to 195 °C[J]. *J Nucl Mater*, 1992, 190: 53-60.
- [20] Cobos J, Papaioannou D, Spino J, et al. Phase characterisation of simulated high burn-up UO_2 fuel[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 271: 610-615.
- [21] Han W, Gao J, Li M, et al. Impact of fission product(Ce, Sn, Sr, Se) oxides on UO_2 oxidation to U_3O_8 [J]. *Prog Nucl Energ*, 2024, 171: 105194.
- [22] García-Gómez S, Giménez J, Casas I, et al. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) study of surface oxidation of UO_2 doped with Gd_2O_3 at different temperatures and atmospheres[J]. *Appl Surf Sci*, 2023, 629: 157429.
- [23] Razdan M, Shoesmith D W. The electrochemical reactivity of 6.0wt% Gd-doped UO_2 in aqueous carbonate/bicarbonate solutions[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(4): H225-H234.