

Федеральное агентство по образованию  
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Ю.Г. Годин, А.В. Тенишев

# КАРБИДНОЕ ЯДЕРНОЕ ТОПЛИВО

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»  
в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2007

УДК 621.039.542.344(075)

ББК 31.46я7

Г59

Годин Ю.Г., Тенишев А.В. **Карбидное ядерное топливо**: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2007. – 68 с.

В данном пособии обобщены и проанализированы сведения о структуре, физико-механических и теплофизических свойствах карбидного топлива, а также о его поведении в процессе облучения и совместимости с основными конструкционными материалами.

Известно, что топливо на основе карбидов урана и плутония имеет ряд преимуществ по сравнению с используемым в настоящее время оксидным топливом. Высокая ядерная плотность карбидов при их использовании в качестве топлива в реакторах на быстрых нейтронах повышает эффективность использования первичного и коэффициент воспроизводства вторичного топлива, а большой коэффициент теплопроводности позволяет увеличить тепловые нагрузки в твэлах. Использование карбидного топлива сдерживается ограниченностью сведений о его свойствах и поведении при больших выгораниях и некоторыми трудностями технологии производства.

Пособие предназначено для подготовки специалистов по направлению 150700 «Физическое материаловедение», по специальности 150702 «Физика металлов». Оно может быть рекомендовано аспирантам, обучающимся по специальностям 05.14.03 «Ядерные энергетические установки», включая проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации; 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», а также инженерам и научным сотрудникам в своей практической деятельности.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. *В.Б. Малыгин*.

ISBN 978-5-7262-0833-6

© Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет), 2007

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
1. Диаграммы состояния простых и смешанных карбидов урана и плутония .....	5
1.1. Диаграмма состояния системы уран–углерод .....	5
1.2. Диаграмма состояния системы плутоний–углерод .....	7
1.3. Диаграмма состояния системы уран–плутоний–углерод .....	9
2. Свойства карбидов урана и плутония .....	10
2.1. Механические свойства .....	10
2.2. Теплофизические свойства .....	15
2.3. Диффузия .....	20
3. Совместимость карбидов урана и плутония с конструкционными материалами .....	26
4. Влияние облучения на свойства карбидного топлива .....	31
4.1. Радиационная ползучесть .....	31
4.2. Влияние облучения на диффузные процессы .....	32
5. Совместимость карбидов урана и плутония с конструкционными материалами при облучении .....	34
5.1. Совместимость карбида урана с хромоникелевыми нержавеющими сталями .....	34
5.2. Совместимость смешанных карбидов урана и плутония с хромоникелевыми нержавеющими сталями .....	35
6. Радиационное распухание .....	40
6.1. Радиационное распухание монокарбида .....	40
6.2. Радиационное распухание смешанных карбидов .....	44
6.3. Механизм распухания карбидного топлива .....	49
6.4. Перестройка структуры топлива в результате облучения .....	50
7. Выделение ГПД карбидного топлива .....	52
7.1. Радиационное распределение остаточного ксенона в облученном карбидном сердечнике (U, Pu) $C_{1+x}$ с гелиевым подслоем между топливом и оболочкой твэла .....	52
7.2. Факторы, влияющие на выделение ГПД .....	53
7.3. Выделение ГПД из смешанных карбидов урана и плутония ..	57
8. Поведение твердых продуктов деления и плутония. Взаимодействие топлива, содержащего продукты деления с оболочки твэла .....	62
8.1. Поведение твердых продуктов деления .....	62
8.2. Распределение плутония .....	65
8.3. Взаимодействие топлива, содержащего продукты деления, с оболочкой твэла .....	67
Список литературы .....	67

## ВВЕДЕНИЕ

Монокарбид урана и смешанные монокарбиды урана и плутония, обладающие рядом благоприятных физических свойств, являются потенциально важными видами ядерного топлива и воспроизводящими материалами. Они имеют высокую размерную стабильность под облучением, и их использование в ядерных реакторах позволяет достигнуть глубокого выгорания и, следовательно, снизить стоимость ядерного топливного цикла. Характерными особенностями простых и смешанных карбидов урана и плутония являются: высокая, по сравнению с оксидами, теплопроводность, повышенная плотность и лучшая способность к удержанию газообразных продуктов деления (ГПД). Эти факторы позволяют отметить следующие преимущества использования карбидов в качестве ядерного топлива или воспроизводящих материалов:

а) топливные сердечники могут иметь больший диаметр из-за более высокой теплопроводности, что будет способствовать более низкой стоимости изготовления твэлов и меньшим потерям нейтронов в конструкционных материалах;

б) температура топлива является более низкой по сравнению с температурой оксидного топлива даже при более высокой удельной мощности, что позволяет уменьшить выделение ГПД в процессе облучения;

в) рабочая температура карбидного топлива существенно ниже его предельной тепловой нагрузки, что приводит к потенциальному увеличению уровня безопасной работы из-за более низкого значения отрицательного эффекта Доплера;

г) лучшее удержание ГПД карбидным топливом уменьшает количество ГПД в зазоре топливо-оболочка и снижает давление газа под оболочкой твэла;

д) более высокая плотность карбидного топлива по сравнению с оксидным может при более низком обогащении приводить к большим скоростям расширенного воспроизводства, более короткому времени удвоения и большей длительности кампании топлива.

е) совместимость карбидного топлива с натрием повышает безопасность работы быстрых ядерных реакторов.

К недостаткам карбидного топлива можно отнести:

а) высокую химическую активность по отношению к влаге и кислороду на воздухе, что ведет к более высокой стоимости изготовления, так как технологический процесс требует использования инертной атмосферы;

б) относительно более высокую скорость распухания, что ограничивает выгорание;

в) перенос углерода от карбидного сердечника на оболочку твэла, что вызывает науглероживание последней и существенное снижение ее пластичности и прочности свойств.

В настоящее время отсутствуют конструкции твэлов с карбидным топливом, которые прошли бы всесторонние испытания и показали бы работо- и конкурентоспособность по сравнению с твэлами с оксидным топливом. Однако в связи с известными недостатками оксидного топлива существует необходимость в исследовании свойств альтернативных видов топлива, какими являются карбиды урана и плутония.

## **1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ПРОСТЫХ И СМЕШАННЫХ КАРБИДОВ УРАНА И ПЛУТОНИЯ**

### **1.1. Диаграмма состояния системы уран–углерод**

Введение углерода в уран несколько снижает его температуру плавления и температуру полиморфных превращений  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  и  $\beta \rightleftharpoons \gamma$ . Растворимость углерода в уране мала и при эвтектической температуре составляет менее 0,02 мас. %.

В системе уран–углерод (рис. 1.1) существуют три карбидные фазы UC,  $U_2C_3$  и  $UC_2$ , характеристики которых приведены в табл. 1.1.

Фаза UC существует как в достехиометрической, так и в застехиометрической областях. Достехиометрический монокарбид  $UC_{1-x}$  имеет вакансии в углеродной подрешетке, в то время как застехиометрический монокарбид  $UC_{1+x}$  содержит вместо атомов углерода группы  $C = C(C_2)$  кристаллические структуры фаз UC и  $\beta$ - $UC_2$  показаны на рис. 1.2. Область гомогенности  $UC_{1+x}$  весьма узкая и существует только выше 1200 °С.

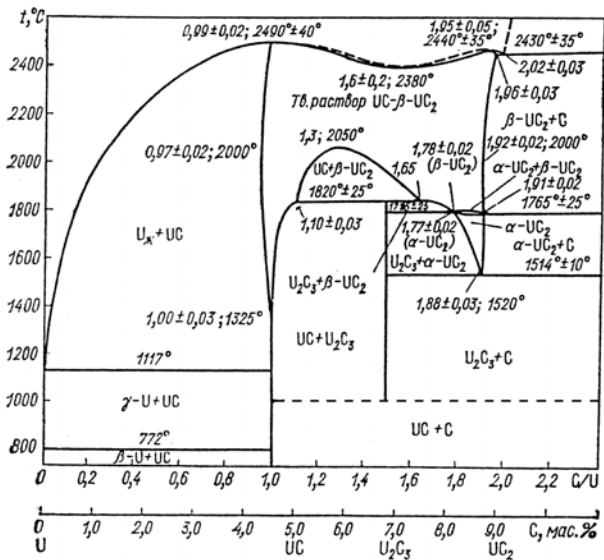


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы U–C

Таблица 1.1

### Некоторые характеристики карбидов урана

Карбидная фаза	Тип решетки	Параметры решетки, пм	Плотность, г/см <sup>3</sup>
UC	ГЦК, тип NaCl	$a = 496,0$	13,6
U <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	ОЦК	$a = 808,89$	12,9
$\alpha$ -UC <sub>2</sub>	Тетрагональная, тип CaC <sub>2</sub>	$a = 351,3$ $c = 598,7$	11,68
$\beta$ -UC <sub>2</sub>	ГЦК, тип KCN	$a = 547,0$	-

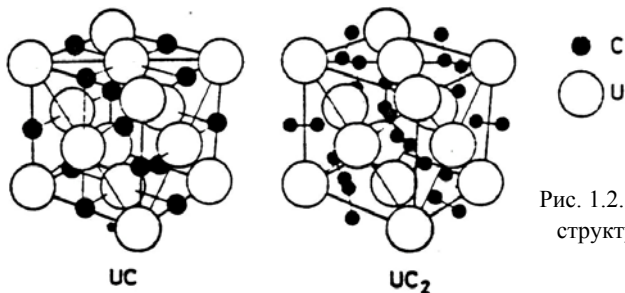


Рис. 1.2. Кристаллические структуры UC и  $\beta$ -UC<sub>2</sub>

Минимальное содержание углерода в монокарбиде соответствует составу  $UC_{0,90}$ , который лежит в интервале температуры от 1800 до 2200 °С. Выше 1500 °С область гомогенности монокарбида урана  $UC_{1+x}$  расширяется и достигает значений  $UC_{1,1}$  при 1820 °С и  $UC_{1,3}$  при 2050 °С. Непрерывный твердый раствор между фазами UC и  $\beta$ - $UC_2$  образуется при температуре выше 2050 °С. Он имеет минимальную температуру плавления 2380 °С, которая соответствует составу  $UC_{1,6}$ . При охлаждении твердый раствор начинает разлагаться при 2050 °С и составе  $UC_{1,3}$  на  $UC_{1+x}$  и  $\beta$ - $UC_{2-x}$ .

Богатая углеродом граница кубической дикарбидной фазы  $UC_{2-x}$ , находящейся в равновесии с углеродом, лежит между составами  $C/U = 1,90$  и  $C/U = 1,96$ , расположенными соответственно при температуре эвтектоида (1765 °С) и эвтектики (2430 °С). Кубическая дикарбидная  $\beta$ -фаза превращается в тетрагональную  $\alpha$ -модификацию между 1775 °С (в присутствии  $U_2C_3$ ) и 1765 °С (в присутствии графита).

Фаза  $\alpha$ - $UC_2$  при охлаждении ниже 1514 °С разлагается на  $U_2C_3$  и графит; эта реакция идет очень медленно даже при 1514 °С.

Фаза  $U_2C_3$  образуется в результате медленно проходящей перитектоидной реакции между  $UC_{1+x}$  и  $\beta$ - $UC_{2-x}$  при 1820 °С. Она сосуществует с  $\beta$ - $UC_2$  в узкой температурной области и является нестабильной при температуре ниже 925 °С. Реакция распада  $U_2C_3 \rightarrow 2UC + C$  идет чрезвычайно медленно и ее протекание является длительным процессом.

## 1.2. Диаграмма состояния системы плутоний–углерод

В системе Pu–C, часть диаграммы состояния которой показана на рис. 1.3, существуют четыре карбидные фазы:  $Pu_3C_2$ , PuC,  $Pu_2C_3$  и  $PuC_2$ . Некоторые характеристики трех последних приведены в табл. 1.2.

Область гомогенности карбида  $Pu_3C_2$  весьма узкая и при 558 °С он разлагается на  $\epsilon$ -Pu и PuC. Все другие фазы системы Pu–C изоструктурны соответствующим фазам системы U–C, хотя между ними имеется некоторое различие. Так, в фазе PuC, которая образуется по перитектической реакции, существуют, по-видимому, углеродные вакансии, она имеет только достехиометрический со-

став и не находится в равновесии с фазой  $\text{PuC}_2$ . Соответственно, фаза  $\text{Pu}_2\text{C}_3$  имеет значительную область гомогенности ( $\text{C}/\text{Pu} = 1,26 \div 1,47$ ) и стабильна до перитектической температуры, равной  $\sim 2050^\circ\text{C}$ .

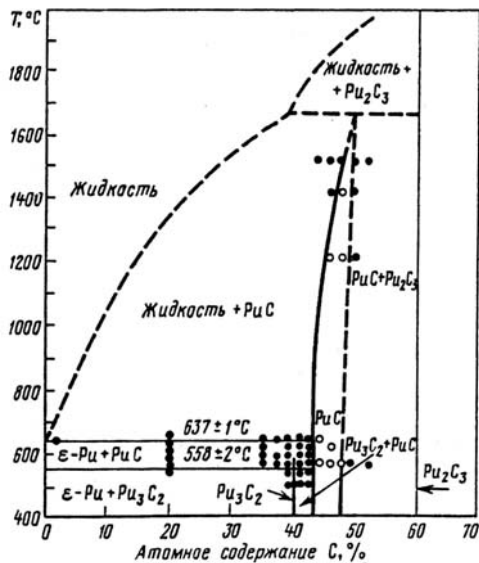


Рис. 1.3. Часть диаграммы состояния системы  $\text{Pu}-\text{C}$

Таблица 1.2

### Некоторые характеристики карбидов плутония

Карбидная фаза	Тип решетки	Параметры решетки, пм	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
$\text{PuC}$	ГЦК	$a = 498,9$	13,49
$\text{Pu}_2\text{C}_3$	ОЦК	$a = 812,58$	12,7
$\text{PuC}_2$	Тетрагональная	$a = 363,0$ $c = 609,4$	10,881

Фаза  $\text{PuC}_2$  изоструктурна фазе  $\alpha\text{-UC}_2$ ; ее область существования точно не установлена. Она не образует твердые растворы с  $\text{PuC}$  при высокой температуре, как это имеет место для аналогичных фаз в системе  $\text{U}-\text{C}$ .

### 1.3. Диаграмма состояния системы уран–плутоний–углерод

Особенностью системы U–Pu–C является наличие в ней трех видов неограниченных твердых растворов между соответствующими бинарными карбидами урана и плутония, как это видно из изотермического разреза при 635 °С диаграммы состояния U–Pu–C (рис. 1.4). Выше 1200 °С твердые растворы UC–PuC обладают некоторой областью гомогенности, которая уменьшается почти до нуля при понижении температуры. Период решетки UC–PuC не подчиняется закону Вегарда и описывается сложной кривой. Температура плавления смешанных монокарбидов урана и плутония постепенно уменьшается по пологой кривой от UC к PuC.

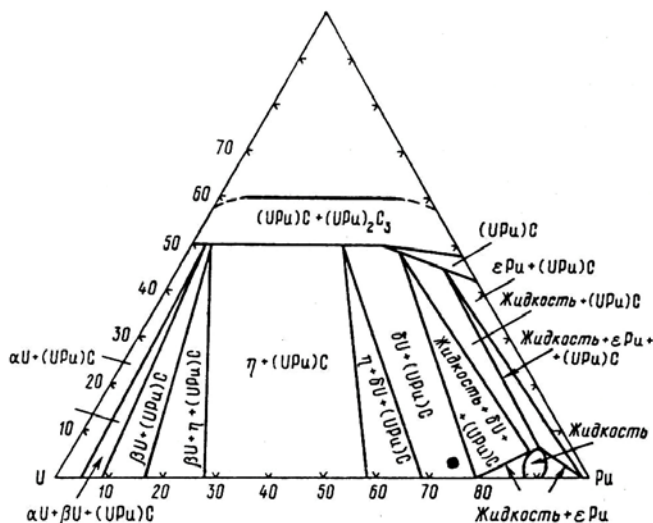


Рис. 1.4. Изотермический разрез при 635 °С системы U–Pu–C с атомным содержанием углерода 0 ÷ 60%

Твердые растворы  $(U,Pu)_2C_3$  образуются сравнительно легко. Их линия солидуса плавно снижается от  $U_2C_3$  к  $Pu_2C_3$ , но при температуре 2240 °С и молярном содержании 45,0 %  $Pu_2C_3$  она имеет небольшой излом. Участок диаграммы между псевдобинарными разрезами UC–PuC и  $U_2C_3$ – $Pu_2C_3$  содержит двухфазную область  $(U,Pu)C + (U,Pu)_2C_3$ .

Дикарбиды урана и плутония образуют выше 1800 °С непрерывный ряд твердых растворов с кубической структурой. Температуры солидуса и ликвидуса почти линейно уменьшаются от  $UC_2$  до  $PuC_2$ . При закалке кубические твердые растворы, находящиеся в равновесии с избытком графита, приобретают тетрагональную структуру, изоструктурную  $\alpha$ - $UC_2$ . Оба периода тетрагональной решетки  $a$  и  $c$  подчиняются закону Вегарда. Тетрагональная фаза  $(U,Pu)C_2$  является метастабильной и при отжиге она разлагается на смесь  $(U,Pu)_2C_3+C$ . Температура этой реакции зависит от состава и лежит между 1700 и 1800 °С.

## 2. СВОЙСТВА КАРБИДОВ УРАНА И ПЛУТОНИЯ

### 2.1. Механические свойства

Важнейшими факторами, ограничивающими рабочий ресурс твэлов в реакторе, являются скорость распухания топлива и результирующее механическое взаимодействие топлива с оболочкой. Общеизвестно, что распухание топлива непосредственно связано с его пластичностью, ползучестью и характеристиками хрупкости.

**Упругие свойства.** Влияние температуры на модуль упругости монокарбида до- и застехиометрического состава, моxonитрида и диоксида урана показано на рис. 2.1. Видно, что для этих соединений он убывает с ростом температуры почти линейно вплоть до достижения ими пластичности. Для достехиометрического монокарбида пластичность появляется при более низкой температуре вследствие присутствия в нем металлического урана.

Зависимости модуля упругости  $E$  и сдвига  $G$  от температуры  $T$  и пористости  $P$  описываются следующими выражениями:

для  $UC$ :

$$E = 215 \cdot (1 - 2,3 \cdot P) [1 - 0,92 \cdot 10^{-4} (T - 298)], \quad (2.1)$$

$$G = 94,3 \cdot (1 - 2,3 \cdot P) \cdot [1 - 0,92 \cdot 10^{-4} (T - 298)] / [1 - 0,44 \cdot 10^{-4} (T - 298)]; \quad (2.2)$$

для  $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$ :

$$E = 202 \cdot (1 - 1,54 \cdot P) \cdot [1 - 0,92 \cdot 10^{-4} (T - 298)], \quad (2.3)$$

$$G = 78,5 \cdot (1 - 1,54 \cdot P) \cdot [1 - 0,92 \cdot 10^{-4} (T - 298)] / [1 - 0,44 \cdot 10^{-4} (T - 298)]. \quad (2.4)$$

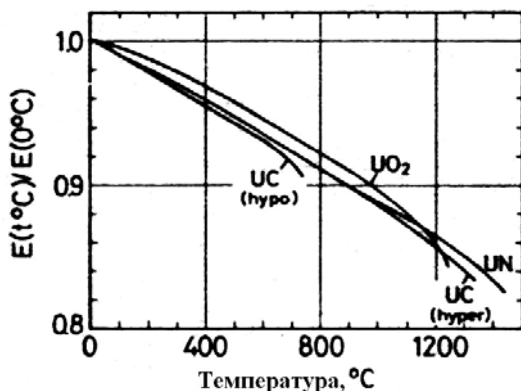


Рис. 2.1. Изменение модуля упругости UC, UO<sub>2</sub> и UN с температурой (UC (hypo) – достехиометрический карбид, UC (hyper) – застехиометрический карбид)

Коэффициент Пуассона беспористого UC при температуре 25 °C составляет 0,288. С увеличением пористости он убывает по линейному закону и при пористости ~ 30 % равен ~ 0,21.

**Прочностные свойства.** Предпочтительной системой скольжения в UC является система {111} <110>, которая характерна для кристаллов типа NaCl. Однако для монокристаллов UC, которые были деформированы в направлении <100>, системами скольжения были, по-видимому, {100} <110> или {110} <100>.

Прочность карбидов UC<sub>1-x</sub> и UC<sub>1+x</sub> на разрыв при комнатной температуре составляет соответственно 100 и 210 МПа. Для UC она уменьшается от 160 МПа при 25 °C до 70 МПа при 1000 °C и вновь возрастает до 135 МПа при 1200 °C.

Систематическое влияние состава и температуры на предел прочности на разрыв монокарбида урана представлено на рис. 2.2. Видно, что прочность достехиометрических монокарбидов быстро снижается с ростом температуры; их разрушение при высокой температуре имеет вязкий характер. В то же время застехиометрические карбиды при низкой температуре обладают меньшей прочностью, которая, однако, повышается с температурой; характер разрушения этих карбидов при высоких температурах является преимущественно хрупким.

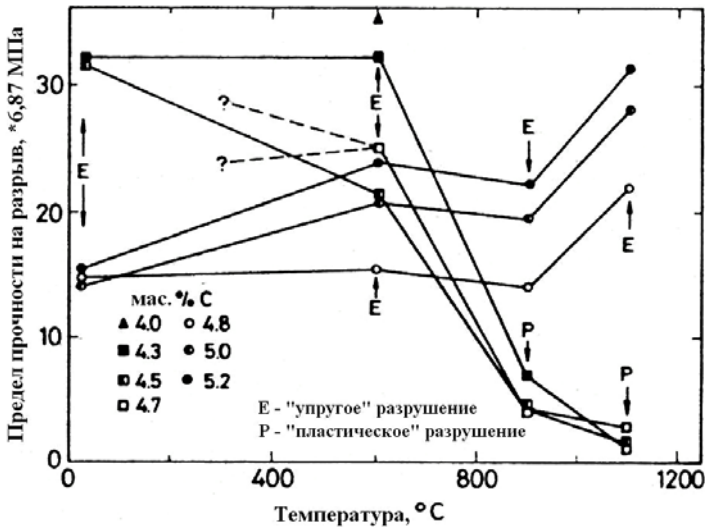


Рис. 2.2. Предел прочности литых карбидов до 1100 °С

Измерения температурной зависимости прочных свойств на сжатие карбидов урана показали (рис. 2.3), что пластичность появляется около 1500 °С для монокарбида и около 1300 °С для дикарбида и полуторного карбида.

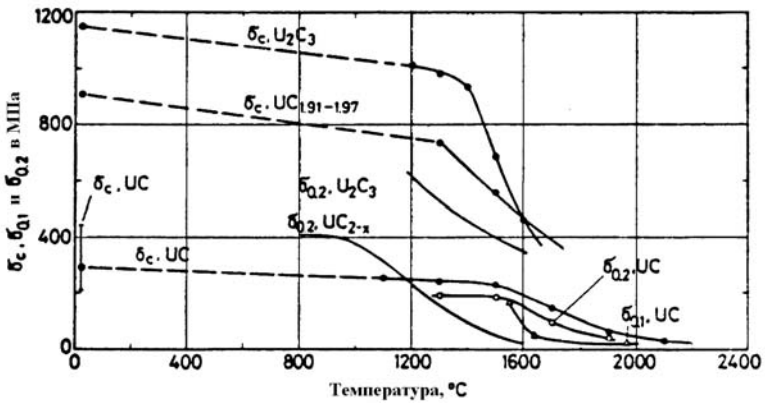


Рис. 2.3. Пределы прочности на сжатие  $\sigma_c$ , пределы текучести на сжатие: при деформации 0,1 % –  $\sigma_{0,1}$ , при деформации 0,2 % –  $\sigma_{0,2}$  карбидов UC,  $U_2C_3$  и  $UC_2$  в зависимости от температуры

Вместе с тем было установлено, что температура хрупко-пластичного перехода монокарбида урана при деформации сжатием со скоростью  $\dot{\epsilon} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  составляет около  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  и повышается с ростом скорости деформации и величины зерна; при этом транскристаллитное растрескивание сменяется на межзеренное.

**Термическая ползучесть.** Зависимость скорости ползучести  $\dot{\epsilon}$  застехиометрических карбидов в области низких температур  $T$  ( $<1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и напряжений  $\sigma$  описывается выражением

$$\dot{\epsilon} = A'' \sigma^n \exp(-\Delta H'' / RT), \quad (2.5)$$

где  $A'' = 2,28 \cdot 10^{-2}$ ,  $n = 1,79 \pm 0,67$ , а  $\Delta H'' = 287 \pm 98 \text{ кДж/моль}$ . При высоких температурах ( $>1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и напряжениях ( $>42 \text{ МПа}$ )  $A'' = 1,13 \cdot 10^{-1}$ ,  $n = 4,18 \pm 1,36$  и  $\Delta H'' = 590 \pm 90 \text{ кДж/моль}$ .

Скорость ползучести застехиометрического УС на несколько порядков ниже, чем достехиометрического при одних и тех же температурах и напряжениях, что обусловлено присутствием в достехиометрическом карбиде по границам зерен свободного урана. Высокая энтальпия активации ползучести и экспоненциальная зависимость напряжения в уравнении (2.5) хорошо согласуются с различными моделями ползучести. В них перемещение дислокаций контролируется диффузией атомов урана.

Скорость ползучести застехиометрических карбидов урана  $\text{UC}_{1+x}$  в интервале  $1400\text{--}1550 \text{ }^\circ\text{C}$  уменьшается с увеличением содержания углерода и достигает минимума при значении  $C/U = 1,05$  (рис. 2.4), что обусловлено выделением мелкодисперсных упрочняющих частиц  $\text{U}_2\text{C}_3$  по границам зерен карбидов. Рост скорости ползучести с увеличением отношения  $C/U$  более  $1,05$  связан, по видимому, с укрупнением упрочняющих частиц. Добавки W и ZrC уменьшают скорость ползучести УС на несколько порядков.

Введение плутония в карбид урана оказывает незначительное влияние на скорость ползучести. Скорость установившейся ползучести карбида  $(\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2})\text{C}$  в зависимости от напряжения и температуры можно описать выражением:

$$\dot{\epsilon} = 1,03 \cdot 10^{-19} \sigma^{(3 \pm 0,5)} \exp(-[296 \pm 30] / RT) \quad (2.6)$$

Предполагается, что скорость установившейся ползучести смешанных карбидов контролируется преползанием дислокаций и одновременной диффузией урана.

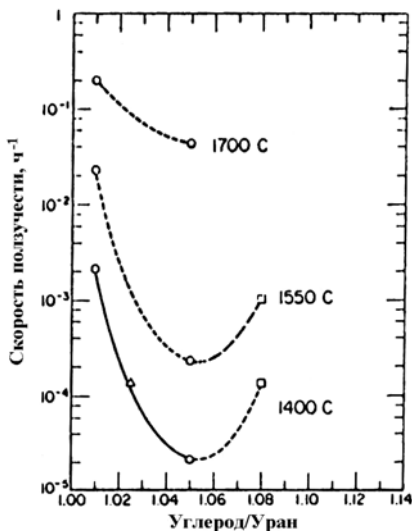


Рис. 2.4. Зависимость скорости установившейся ползучести монокарбида UC от отношения C/U при напряжении 20,7 МПа и температуре 1400, 1550 и 1700 °C

**Твердость.** Микротвердость при комнатной температуре карбидов урана, полученных методом электроннолучевого переплава смеси компонентов, составляет: UC<sub>1,02</sub> – 6,5 ГПа; U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> – 15,0 ГПа, UC<sub>2</sub> – 7,0 ГПа.

Твердость по Виккерсу образцов с пористостью 20,4% составляла UC – 7,0 ± 0,5 ГПа, U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> – 10,7 – 11,0 ГПа.

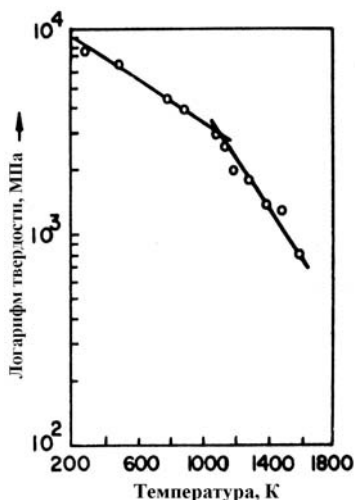
Твердость карбидного топлива значительно увеличивается с ростом содержания углерода до 8 мас.%, но уменьшается с повышением температуры. Достехиометрический UC<sub>1-x</sub> (C < 4,3 мас.%) становится пластичным выше 800 °C. Среди карбидов урана максимальную твердость имеет U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.

Микротвердость PuC при комнатной температуре составляет 8,45±0,25 ГПа. Смешанные карбиды урана и плутония в интервале температур от комнатной до 1000 °C имеют различную температурную зависимость микротвердости, которая определяется их составом. Самую высокую твердость при 1000 °C, равную 2,0 ГПа, имел карбид U<sub>0,47</sub>Pu<sub>0,53</sub>C<sub>1,03</sub>.

Температурная зависимость горячей твердости смешанного карбида (U<sub>0,3</sub>Pu<sub>0,7</sub>)C, показанная на рис. 2.5, имеет перегиб, соответствующий переходной температуре, равной ~1150 °C. Ниже этой температуры деформация осуществляется за счет скольжения

и двойникования, а выше ее – за счет переползания или скольжения дислокаций.

Рис. 2.5. Зависимость горячей твердости смешанного карбида ( $U_{0,3}Pu_{0,7}C$ ) от температуры



## 2.2. Теплофизические свойства

**Термическое расширение.** Его величина важна для определения максимальной температуры в центре карбидного топливного сердечника твэла, который сцеплен с металлической оболочкой, например, с помощью гелия, находящегося в зазоре сердечник–оболочка, а также для оценки термомеханического поведения топлива при изменении его температурного режима.

Для плавленого УС с содержанием углерода от 4,7 до 5,05 мас.% коэффициент термического расширения (КТР) в интервале 20–2000 °С описывается выражением:

$$(L_T - L_0) / L_0 = -2,01 \cdot 10^{-4} + 1,004 \cdot 10^{-5} \cdot t + 1,17 \cdot 10^{-9} \cdot t^2, \quad (2.7)$$

где  $t$  в °С. Температурные зависимости КТР спеченных и плавленных образцов УС, полученные с помощью дилатометра и измерения параметра решетки, показаны на рис. 2.6.

Для литых образцов значения КТР хорошо описываются уравнением (2.7), а для спеченных – они выше на ~30 % независимо от состава. Температурная зависимость КТР PuC имеет значения того же порядка, что  $UO_2$  и УС. С повышением температуры КТР PuC монотонно возрастает (рис. 11).

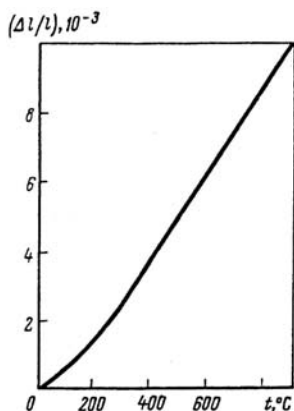


Рис. 2.6. Дилатометрическая кривая монокарбида плутония с атомным содержанием углерода 45,8 %

Однако возможное присутствие  $\text{Pu}_3\text{C}_2$  в  $\text{Pu}_4\text{C}$  может приводить к аномальному поведению образцов монокарбида плутония при нагреве вследствие того, что  $\text{Pu}_3\text{C}_2$  имеет большую плотность (14,6–15,3 г/см<sup>3</sup>), чем  $\text{PuC}$  (13,6 г/см<sup>3</sup>). При нагревании образцов выше 550 °С, когда  $\text{Pu}_3\text{C}_2$  растворяется в  $\text{PuC}$ , происходит резкое увеличение размера образца вследствие уменьшения его плотности. Происходит аномальное расширение  $\text{PuC}$ .

Значения коэффициента термического расширения смешанных карбидов в интервале температуры 200–1400 °С, приведены в табл. 2.1. Они не зависят от концентрации плутония (от 5 до 20 мас.%) отношения С/М (М = U+Pu) и малых количеств никеля (0,1 мас.%), вводимых как технологическая добавка.

Таблица 2.1

**Термическое расширение  $(\text{U}_{0,95}\text{Pu}_{0,05})\text{C}_{0,98} + 0,1$  мас.% Ni**

Температура, °С	Расширение, %	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$
200	0,150	8,6
400	0,382	10,2
600	0,627	10,9
800	0,883	11,4
1000	1,221	11,9
1200	1,422	12,1
1400	1,678	12,7

**Теплоемкость.** Характер температурной зависимости теплоемкости УС при постоянном давлении  $C_p$  и постоянном объеме  $C_V$  представлен на рис. 2.7.

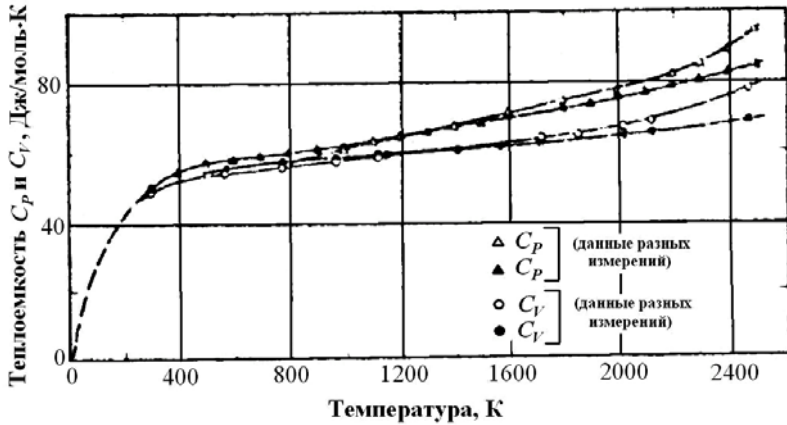


Рис. 2.7. Теплоемкость УС при постоянном давлении  $C_p$  и при постоянном объеме  $C_V$  в зависимости от температуры

Рекомендуемое аналитическое выражение для расчета теплоемкости УС между 298 и 2780 К имеет следующий вид:

$$C_p = 50,924 + 2,5707 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,86711 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 5,71334 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 6,184 \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2} \text{ [Дж/(моль·К)].} \quad (2.8)$$

**Теплопроводность**  $\lambda$  ядерного топлива является одной из его важнейших характеристик, так как она определяет соотношение между мощностью  $Q$ , температурой поверхности  $T_s$  и центра топливного столба  $T_c$ , которое имеет вид:

$$Q = 4\pi \int_{T_s}^{T_c} \lambda \cdot dT. \quad (2.9)$$

Цель исследования теплопроводности ядерного топлива заключается в определении температурного поля в топливном сердечнике, и в частности, температуры его центра в эксплуатационных условиях.

Для стехиометрического УС со 100% плотностью была предложена следующая температурная зависимость теплопроводности в интервале 500–2000 К:

$$\lambda = 20 + 1,3 \cdot 10^{-3}(t - 500), \quad (2.10)$$

где  $t$  – температура в °С.

В графическом виде зависимость теплопроводности  $\lambda$  для УС от низких температур до 2500 К изображена на рис. 2.8. Видно, что теплопроводность УС снижается с ростом температуры, достигает минимума около 1500 К (~20 Вт/(м·К)), а затем увеличивается до значения, равного приблизительно 26 Вт/(м·К) при 2500 К.

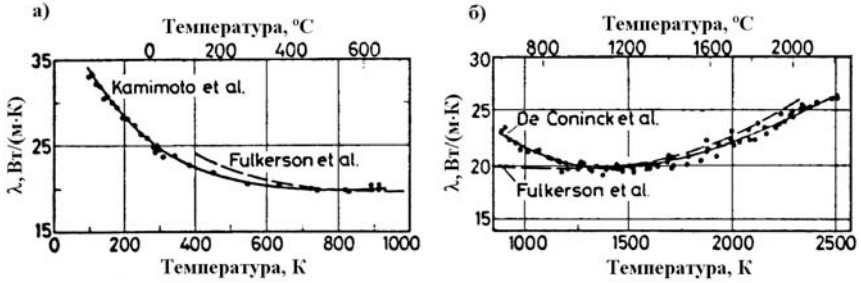


Рис. 2.8. Теплопроводность  $\lambda$  монокарбида урана УС в зависимости от температуры по данным различных авторов

Для достехиометрического УС теплопроводность имеет более низкие значения и для карбида с 4,0% С в том же температурном интервале она описывается выражением:

$$\lambda = 17 + 1,9 \cdot 10^{-3}(t - 500), \quad (2.11)$$

где  $t$  – температура в °С.

Для карбидов, имеющих содержание углерода от 4,0 до 4,8, теплопроводность может быть определена интерполяцией.

Теплопроводность  $UC_{1 \pm x}$  с плотностью 100% ТП при 70 °С как функция содержания углерода приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

**Влияние содержания углерода в УС на его теплопроводность при 70 °С**

Мас.% С	4,6	4,7	4,8	4,85	4,9	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5
$\lambda$ , Вт/(м·К)	20,2	20,9	22,3	25,7	26,3	26,9	26,7	26,2	25,6	25,3	25,0

Коэффициент теплопроводности  $UC_2$  со 100% плотностью между 300 и 2000 °С имеет следующую температурную зависимость:

$$\lambda = 3,24 + 6,92 \cdot 10^{-3} t, \quad (2.12)$$

где  $t$  – температура в °С.

Карбид  $U_2C_3$  со 100% плотностью и содержащий 15 об.%  $UC_2$  имеет между 27 и 1750 °С коэффициент теплопроводности, описываемый уравнением

$$\lambda = 6,58 + 5,63 \cdot 10^{-3} t, \quad (2.13)$$

где  $t$  – температура в °С.

Влияние пористости  $P$  на теплопроводность может быть учтено с помощью соотношения:

$$\lambda_M = [(1 - P)/(1 + 2P)] \cdot \lambda_{ТП}, \quad (2.14)$$

где  $\lambda_M$  – величина коэффициента теплопроводности образца с пористостью  $P = 1 - \rho/\rho_{теор}$ , а  $\lambda_{ТП}$  – коэффициент теплопроводности образца с плотностью 100 %.

Наличие в монокарбиде урана кислорода и азота снижает теплопроводность. Влияние кислорода на величину коэффициента теплопроводности при различных температурах показано на рис. 2.9. Видно, что наиболее сильное влияние на снижение теплопроводности оказывают сравнительно небольшие добавки кислорода (до 5 %), особенно при низкой температуре; дальнейшее увеличение концентрации кислорода мало сказывается на уменьшении теплопроводности.

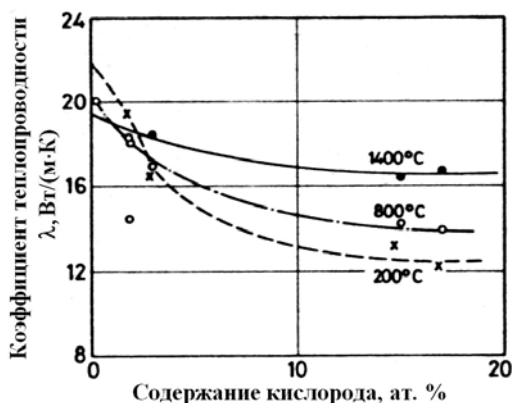


Рис. 2.9. Влияние кислорода на теплопроводность  $UC$  при 200, 800 и 1400 °С

Монокарбид плутония PuC имеет по сравнению с UC более низкую теплопроводность. Его введение в UC снижает теплопроводность последнего, особенно при температуре ниже 1000 °С. Для смешанного карбида  $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$  со 100 % плотностью коэффициент теплопроводности в интервале 500–1900 °С описывается выражением:

$$\lambda = 16 + 3,4 \cdot 10^{-3}(t - 500), \quad (2.15)$$

где  $t$  – температура в °С.

$$UC: \quad \lambda = 21,7 - 3,01 \cdot 10^{-3} \cdot t + 3,61 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \quad (50 < t < 700 \text{ } ^\circ\text{C});$$

$$\lambda = 20,2 + 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad (700 < t \leq 2300 \text{ } ^\circ\text{C});$$

$$(U_{0,8}Pu_{0,2})C: \quad \lambda = 17,5 - 5,65 \cdot 10^{-3} \cdot t + 8,14 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \quad (50 < t < 500 \text{ } ^\circ\text{C});$$

$$\lambda = 12,76 + 8,71 \cdot 10^{-3} \cdot t - 1,88 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 \quad (500 < t \leq 2300 \text{ } ^\circ\text{C});$$

$$PuC: \quad \lambda = 7,45 - 4,04 \cdot 10^{-3} \cdot t + 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 \quad (100 < t \leq 1300 \text{ } ^\circ\text{C}).$$

В графическом виде обобщенные температурные зависимости коэффициентов теплопроводности простых и смешанных карбидов урана и плутония имеют вид, показанный на рис. 2.10.

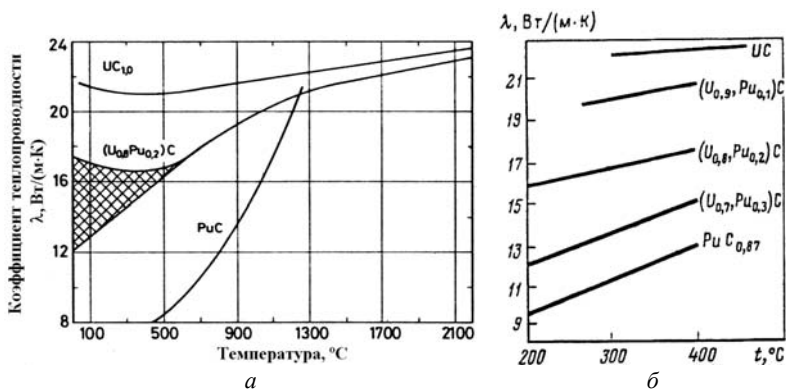


Рис. 2.10. Теплопроводность UC, PuC и  $(U, Pu)C$  в зависимости от температуры (а) и содержания плутония в  $(U, Pu)C$  (б)

### 2.3. Диффузия

Самодиффузия и диффузия продуктов деления в кристаллической решетке ядерного топлива могут приводить к локальному изменению состава и таким процессам, как ползучесть, рост зерен, уплотнение и распухание, а также выделение ГПД путем переноса

вещества и следовательно, к непосредственному влиянию на поведение топлива при облучении.

**Самодиффузия в карбиде урана.** Большая часть литературных данных по самодиффузии относятся к UC и лишь незначительная – к UC<sub>2</sub> и U<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Они имеют большой разброс, что обусловлено сильным влиянием на подвижность атомов урана как отношения C/U и примесей, так и различиями в экспериментальных методах. На рис. 2.11 приведены температурные зависимости коэффициента диффузии урана в околостехиометрическом UC, полученные в разных работах.

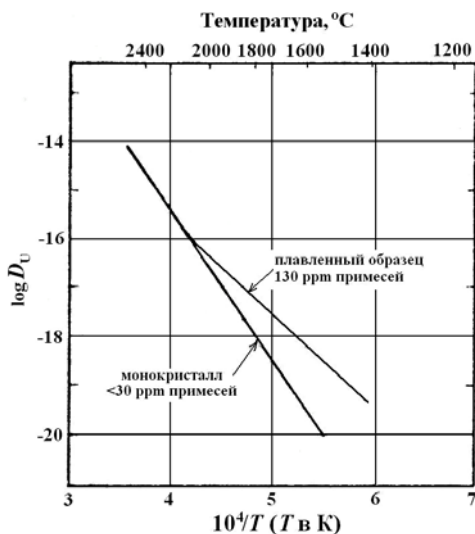


Рис. 2.11. Коэффициент самодиффузии урана  $D_U$  [ $\text{м}^2/\text{с}$ ] в околостехиометрическом UC в зависимости от обратной температуры

Диффузия урана в карбиде урана описывается следующими уравнениями:

для UC<sub>0,96</sub>

$$D_U = 3,6 \cdot 10^{-2} \cdot \exp[(-460 \pm 12,5)/RT] \quad (1700 - 2300 \text{ }^\circ\text{C}), \quad (2.16)$$

для UC<sub>1,07</sub>

$$D_U = 4,0 \cdot 10^{-4} \cdot \exp[(-453 \pm 12,5)/RT] \quad (1700 - 2050 \text{ }^\circ\text{C}), \quad (2.17)$$

для UC<sub>1,17</sub>

$$D_U = 9,0 \cdot 10^{-2} \cdot \exp[(-730 \pm 25)/RT] \quad (2050 - 2300 \text{ }^\circ\text{C}), \quad (2.18)$$

Энергия активации  $Q_U$  линейно увеличивается от 3,8 эВ (1 эВ/атом = 96299 Дж/моль) при  $C/U = 0,93$  до 7,6 эВ/атом при  $C/U = 1,07$  и далее остается постоянной (рис. 17). В то же время из рис. 2.12 видно, что коэффициент диффузии урана в УС уменьшается приблизительно на три порядка при увеличении отношения  $C/U$  от 0,93 до 1,07, достигает минимума при этом значении, а затем увеличивается при дальнейшем росте концентрации углерода.

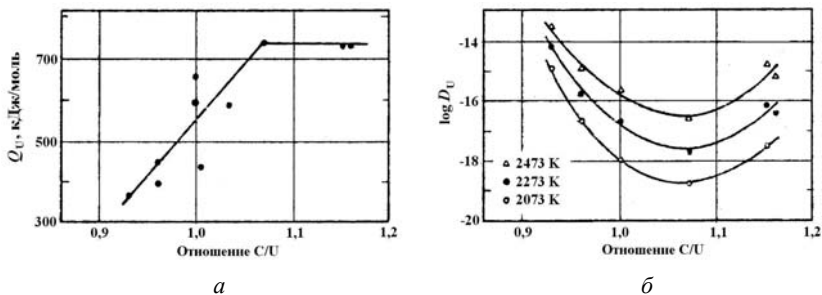


Рис. 2.12. Энергия активации  $Q_U$  (а) и коэффициент самодиффузии урана  $D_U$  [ $\text{см}^2/\text{с}$ ] (б) в зависимости от отношения  $C/U$

Диффузия урана в УС заметно ускоряется при введении в карбид таких элементов как W, Fe, Ni, Ta, и V в количестве более 120 ppm. Наличие азота в карбиде урана, который замещает более 50% атомов углерода, снижает скорость самодиффузии урана.

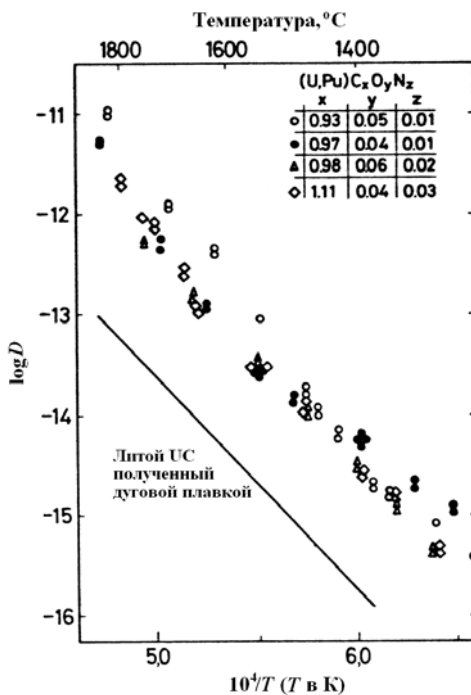
**Диффузия актиноидов в карбидах.** Замена 5% атомов углерода атомами кислорода или азота не оказывают влияния на подвижность плутония в уран-плутониевом карбиде  $(U_{0,85}Pu_{0,15})C$ . При высоких температурах самодиффузия плутония зависит от отношения  $C/(U+Pu)$ . Сравнительные данные по диффузии плутония в  $(U_{0,85}Pu_{0,15})C$  и урана в УС приведены на рис. 2.13.

Ионы Am и Pu диффундируют в карбиде  $UC_{1,07}$  быстрее, чем урана, в то время как ионы Pa имеют меньшую подвижность. Это явление может быть объяснено различными размерами ионных радиусов: ионы Pa несколько больше, чем Pu и Am, а последние меньше радиуса иона урана.

**Зернограничная диффузия.** Диффузия урана по границам зерен в карбидах урана идет в 3–5 раз быстрее по сравнению с объемной диффузией. Этот вид диффузии замедляется при наличии приме-

сей. Зернограничная диффузия сильнее проявляется и идет быстрее в достехиометрическом, чем в стехиометрическом или застехиометрическом UC, а энтальпия активации для зерно-граничной диффузии урана в UC сравнима с энтальпией активации самодиффузии углерода, но она составляет около 55 % от энтальпии активации объемной диффузии.

Рис. 2.13. Температурная зависимость коэффициента диффузии Pu в  $(U_{0,85}Pu_{0,15})(C, N, O)$  в сравнении с коэффициентом диффузии U в карбиде UC, полученном дуговой плавкой



**Диффузия углерода в карбидах.** Коэффициент самодиффузии углерода в  $UC_{1\pm x}$  в зависимости от обратной температуры показаны на рис. 2.14.

Видно, что уменьшение содержания углерода по сравнению со стехиометрическим составом приводит к более низким значениям коэффициента диффузии углерода, а повышение содержания углерода – к более высоким. В застехиометрической области составов увеличение содержания углерода мало влияет на величину коэффициента самодиффузии.

Диффузия углерода в UC в области  $C/U \leq 1$  объясняется вакансионным механизмом; в стехиометрическом и застехиометриче-

ском карбиде урана вплоть до фазовой границы – диффузией комплекса  $C_2$ .

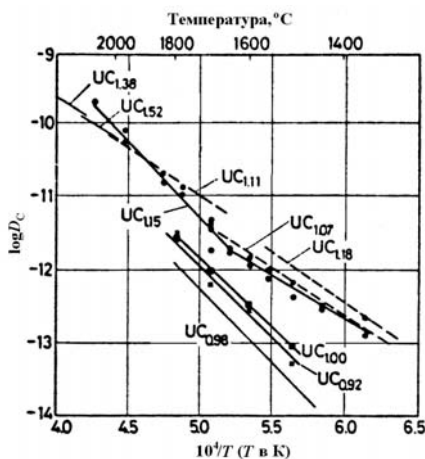


Рис. 2.14. Коэффициент самодиффузии  $D_C$  углерода в  $UC_{1±x}$  в зависимости от обратной температуры

Получены следующие уравнения, описывающие самодиффузию углерода в карбиде урана:

для  $UC_{0,98}$   
 при  $1500 - 1863$  °C,  $D_C = 32,3 \cdot \exp(-372/RT)$ , (2.19)

для  $UC_{1,80}$   
 при  $1830 - 2347$  °C  $D_C = 51 \cdot \exp(-355/RT)$ , (2.20)

для  $UC_{1,90}$   
 при  $1830 - 2347$  °C  $D_C = 9,5 \cdot \exp(-323/RT)$ , (2.21)

где  $D_C$  в  $см^2/с$ .

Значения эффективной энергии активации самодиффузии углерода  $Q_C$  в  $UC_{1±x}$  в зависимости от содержания углерода изображены на рис. 2.15. Они имеют постоянные значения как в достехиометрической (~385 кДж/моль), так и в застехиометрической (~225 кДж/моль) областях составов. При стехиометрическом составе монокарбида эффективная энергия активации  $Q_C$  меняется скачкообразно.

При увеличении концентрации азота в UC коэффициент диффузии углерода сильно уменьшается.

**Давление пара.** Основными компонентами пара над карбидами урана являются ионы  $U^+$  и в значительно меньшей степени ионы  $UC_2^+$ . Влияние температуры и отношения C/U на парциальное дав-

ление пара урана над карбидами урана показано на рис. 2.16. В двухфазных областях парциальное давление пара урана не зависит от отношения C/U, в то время как в однофазной области  $UC_{1+x}$  эта зависимость является сильной.

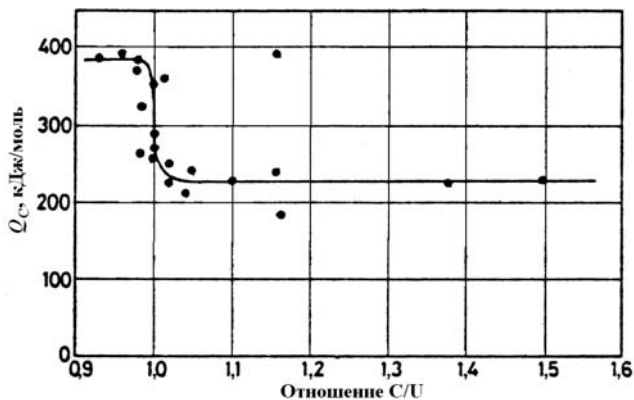


Рис. 2.15. Эффективная энергия активации  $Q_C$  самодиффузии углерода в  $UC_{1+x}$  в зависимости от отношения C/U

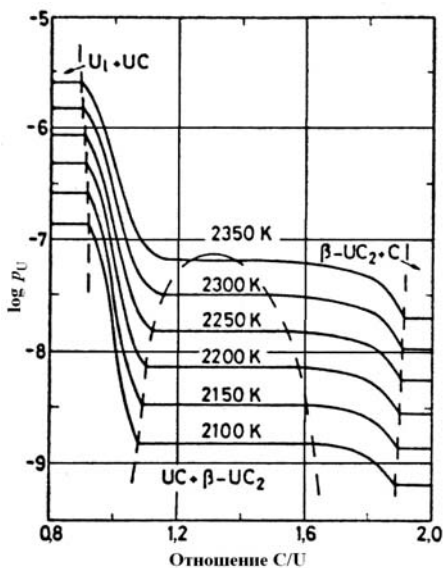


Рис. 2.16. Парциальное давление урана  $p_U$  (где  $p_U$  в бар) над  $UC-\beta-UC_2$  (внутри области, обозначенной пунктиром) и над твердым раствором  $UC_{1+x}$  в зависимости от отношения C/U

Выше 2300 К в области UC-UC<sub>2</sub> конгруэнтно испаряющийся карбид имеет состав, близкий к UC<sub>1,1</sub>. Ниже 2010 К испаряется преимущественно уран, а между 2000 и 2300 К конгруэнтно испаряющийся состав смещается в сторону с более высоким отношением C/U.

Парциальное давление урана  $p_U$  над карбидами урана в зависимости от температуры описывается следующими уравнениями:

для UC<sub>0,990</sub> при 1800 – 2170 К

$$\lg p_U = [4,527 \pm 0,054 - (24100 \pm 0,011)/T] \cdot 10^{-1}, \quad (2.22)$$

для UC<sub>0,995</sub> при 2040 – 2350 К

$$\lg p_U = [6,769 \pm 0,215 - (31210 \pm 0,049)/T] \cdot 10^{-1}, \quad (2.23)$$

для UC<sub>1,078</sub> при 2100 – 2320 К

$$\lg p_U = [8,040 \pm 0,204 - (35010 \pm 0,046)/T] \cdot 10^{-1}, \quad (2.24)$$

для UC<sub>1,884</sub> при 2140 – 2380 К

$$\lg p_U = [5,881 \pm 0,143 - (31650 \pm 0,033)/T] \cdot 10^{-1}, \quad (2.25)$$

где  $p_U$  в МПа.

### 3. СОВМЕСТИМОСТЬ КАРБИДОВ УРАНА И ПЛУТОНИЯ С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Карбидное топливо вступает в контакт с металлическими и керамическими материалами на различных стадиях его получения и эксплуатации в реакторе. Взаимодействие между этими материалами, которое зависит от температуры, избежать невозможно. Наиболее важное значение имеет проблема совместимости топлива с обычно используемыми материалами оболочек твэлов. Совместимость является важным критерием как для определения длительности работы твэлов в реакторе, что важно для оценки эффективности работы последнего, так и для безопасности его работы.

**Совместимость с аустенитными сталями.** Основные результаты по взаимодействию между металлами и монокарбидом урана приведены в табл. 3.1. Следует иметь в виду, что из-за узкой области гомогенности UC отклонение от стехиометрического состава может привести к появлению свободного урана в достехиометрических карбидах или таких карбидов, как U<sub>2</sub>C<sub>3</sub> или UC<sub>2</sub>, в застехиометрических карбидах. Свободные U и Pu в достехиометрических карбидах могут реагировать с оболочкой из нержавеющей стали, образуя соединения типа (U,Pu)Fe<sub>2</sub>. В то же время более высокий углеродный потенциал в застехиометрических карбидах ве-

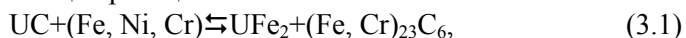
дет к науглероживанию оболочки из нержавеющей стали с выделением таких карбидов, которые вызывают ее сильное охрупчивание например:  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

Таблица 3.1

**Физико-химическое взаимодействие UC  
с различными металлами и сплавами**

Металл	Характер взаимодействия
Al	Образуется $\text{UAl}_2$ и $\text{UAl}_4$ после 24 часов при 620 °C
Be	UC растворяет 20 мол.% $\text{Be}_2\text{C}$ при 1700 °C
Bi	Взаимодействие отсутствует при 950 °C
Co	Возможно образование псевдобинарного сплава, слабая растворимость
Cr	Образуется эвтектика при ~ 1100 °C; растворимость между UC и Cr отсутствует
Cu	Образуется псевдобинарный сплав UC-Cu
Fe	Образуется эвтектика при 1100 °C
Hf	Полная растворимость $\text{HfC}$ в UC; возможно увеличение температуры плавления
Mo	Реакция $\text{UC} + \text{Mo} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ при 1000 °C
Na	При 871 °C взаимодействие отсутствует
Nb	Полная растворимость $\text{NbC}$ в UC
Ni	Образуется псевдобинарный сплав UC- $\text{U}_6\text{Ni}$
Pb	Взаимодействие отсутствует
Pu	Широкая область растворимости Pu в UC и возможно так же в $\text{U}_2\text{C}_3$
Re	Образуется эвтектика при 1850 °C
Si	При 1000 °C идет реакция $\text{UC} + 3\text{Si} \rightarrow \text{USi}_3 + \text{C}$
Sn	Взаимодействие отсутствует
Ta	1. Декарбонизация: $\text{UC} + \text{Ta} \rightarrow \text{TaC} + \text{U}$ ; 2. Полная растворимость $\text{TaC}$ в UC
Th	Образуется непрерывный твердый раствор $\text{ThC} - \text{UC}$
Ti	UC растворяет < 2 моль. % $\text{TiC}$
V	UC растворяет от 4 до 9 моль. % VC; VC не растворяет UC
W	UC растворяет ~ 10 моль. % W; W не растворяет UC
Zr	Образуются непрерывные твердые растворы между UC и $\text{ZrC}$ ; температура плавления увеличивается до 3150 °C
Нерж. Сталь (18 %Cr; 8 – 12 % Ni)	Взаимодействие отсутствует при 800 °C в течение 6 месяцев; при 1100 °C за 6 дней образуется реакционная зона глубиной 0,1 мм; при 1200 °C образуется жидкая фаза
Циркалой-2	Взаимодействие при 800 °C отсутствует; реагируют при 1200 °C при нагреве в течении 1 ч
Инконель	Образуется коррозионный слой толщиной 0,008 мм при 800 °C в течение 100 ч

Перенос углерода от ядерного топлива к оболочке происходит в соответствии с общей реакцией



которая оказывает неблагоприятный эффект на совместимость до- и застехиометрического монокарбида урана с металлическими оболочками твэлов вследствие узкой однофазной области UC при рабочих температурах реактора ( $<1000^\circ\text{C}$ ). Хотя PuC имеет несколько более широкую однофазную область, сравнительно низкое содержание плутония в смешанных карбидах ( $\sim 20$  мас.%) оказывает лишь незначительное положительное влияние на совместимость.

Для улучшения совместимости предложено либо наносить на внутреннюю поверхность оболочки диффузионные барьеры из титана.

или хрома, которые препятствуют переносу углерода, либо стабилизировать углеродный потенциал в монокарбиде путем введения в него следующих добавок: W-UWC<sub>2</sub>, Mo-UMoC<sub>2</sub>, Fe-UFe<sub>2</sub> и Ti-TiC. Кроме того, для уменьшения науглероживания можно стабилизировать структуру материала оболочки путем его холодной обработкой давлением.

Науглероживание нержавеющей сталей ведет к их охрупчиванию. Так, при контакте UC застехиометрического состава ( $\text{C} \approx 4,95$  мас.%) с нержавеющей сталью при  $750^\circ\text{C}$  в течение 200 ч. Ее пластичность при комнатной температуре ухудшается.

Еще одним источником, благоприятствующим переносу углерода, может быть состав газа в зазоре топливо–оболочка, т.е. CO/CO<sub>2</sub> или H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Натриевый подслоя между топливом и оболочкой значительно увеличивает скорость науглероживания вследствие быстрого переноса углерода натрием. Науглероживание определяется скоростью диффузии углерода в аустенитной стали. Достехиометрический UC при натриевом подслое имеет лучшую совместимость оболочки с сердечником, так как свободный уран не переносится натрием.

Активность углерода в UC непосредственно влияет на науглероживание нержавеющей стали. Из рис. 3.1 видно, что увеличение содержания углерода в UC повышает его концентрацию в оболочке, причем в случае натриевого подслоя концентрация углерода в оболочке выше, чем в случае подслоя из аргона.

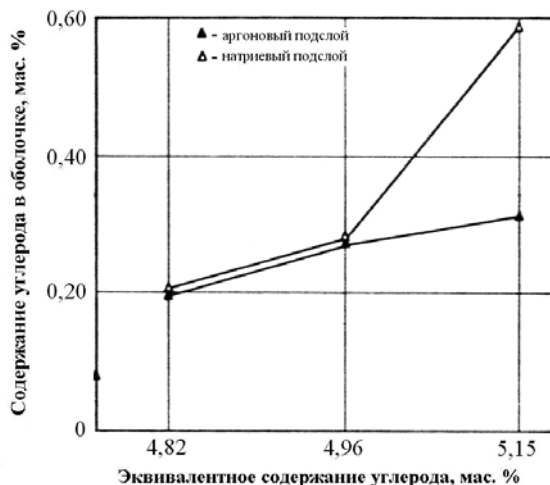


Рис. 3.1. Сравнение между содержанием углерода в нержавеющей стали после термической обработки при 600 °С в течение 1000 ч в контакте с карбидами урана при подслое из аргона и натрия

Кислород, растворенный в UC, также оказывает заметное влияние на науглероживание оболочки. Поглощение кислорода карбидом урана при его контакте с оболочкой из нержавеющей стали, оказывает отрицательное влияние на совместимость этих материалов. Это обусловлено образованием свободного углерода, вызывающего науглероживание оболочки при 700 °С уже после выдержки в течение 1000 ч при натриевом или гелиевом подслое между сердечником и оболочкой.

Наличие кислорода в подслое натрия, вызывает окисление карбида урана и выделение углерода, что ускоряет науглероживание оболочки. При 700 °С наличие кислорода от 5 до 10 ppm в Na окисляет UC и углерод переносится к оболочке быстрее в пять раз, чем через натрий, свободный от кислорода.

**Совместимость PuC с материалом оболочки.** При температуре 950 °С и выдержке в течение 1900 ч карбид плутония, содержащий 4,3 и 4,65 % C, не взаимодействует с тугоплавкими материалами Mo, W, Nb, Ta. Однако при 1050 °С некоторое взаимодействие имеет место. При этой же температуре отмечено заметное взаимодействие PuC с никелем, высоконикелевым сплавом

НУМо-28 и аустенитной сталью, которое сопровождается образованием соединений  $\text{PuNi}_2$  и  $\text{PuNi}_5$ .

Достехиометрический монокарбид взаимодействует с конструкционными материалами сильнее, чем карбид стехиометрического состава.

**Совместимость (U,Pu)C с материалами оболочки.** Совместимость смешанных карбидов с различными оболочечными материалами подобна той, которая имеет место для UC. Она зависит от температуры, состава, углеродного потенциала, наличия примесей и типа подслоя (Na или He) между топливом и оболочкой. Важную роль играет также состав материала оболочки.

Согласно некоторым данным не обнаружено влияния содержания углерода в смешанном карбиде температуры (до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) и примеси кислорода (до 3700 ppm) на совместимость никелевых сплавов

Хотя существует мнение об отсутствии разницы в совместимости UC и (U, Pu)C со сплавами на основе никеля, было показано, что (U, Pu)C науглероживает их меньше, чем UC при заданном углеродном эквиваленте (углеродный эквивалент равен мас.% C + (12/14) мас.% N + (12/16) мас.% O). Присутствие в смешанном карбиде фазы  $\text{M}_2\text{C}_3$  (M = U, Pu) не приводит к науглероживанию нержавеющей стали 304 и 316, а также инколя 800 при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4000 ч.

В случае гелиевого подслоя в температурной области  $600\text{--}775\text{ }^\circ\text{C}$  карбид (U,Pu)C вызывает такое же науглероживание в сплавах с содержанием никеля менее 35 мас.%, как и в нержавеющей стали типа 316 (12/17). При использовании сплавов с содержанием никеля более 41 мас.% происходит образование незначительного количества интерметаллической фазы, содержащей U, Pu, Ni, а также образование отложений карбида.

При натриевом подслое между карбидным сердечником с оболочкой при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  науглероживание металлических оболочек отсутствовало. Науглероживание оболочек из некоторых материалов наблюдалось при  $725\text{ }^\circ\text{C}$ . Некоторые супер-сплавы (такие как M813, PE16, HT9) показывают меньшее науглероживание, чем аустенитные стали AISI 316, в то время как в других супер-сплавах

(А286, инконели 706 и 718) наблюдается большое количество выделений карбидов вдоль границ зерен и в матрице.

При исследовании совместимости (U,Pu)C со сплавами 80 и PE16 при 800 °С было обнаружено локальное взаимодействие. Поэтому для этих сплавов рекомендована максимальная рабочая температура в 750 °С.

С термодинамической точки зрения только однофазный смешанный карбид совместим с аустенитной сталью до 800 °С. При отсутствии фазы  $M_2C_3$  в топливе ведет к науглероживанию оболочки.

## 4. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА КАРБИДНОГО ТОПЛИВА

### 4.1. Радиационная ползучесть

Пластичность ядерного топлива и, следовательно, его ползучесть являются важными факторами, влияющими на размерную стабильность и целостность топливных сердечников в процессе облучения. Радиационная ползучесть керамического топлива определяет низкотемпературную деформацию под воздействием нейтронного потока, скорости делений и выгорания при реальных значениях напряжения и температуры. Имеющиеся данные показывают, что скорость ползучести карбидов урана меньше, чем оксидов. Это хорошо согласуется с предположением, что радиационная ползучесть топлива с высокой теплопроводностью определяется термическими пиками.

Результаты различных исследований ползучести UC, (U,Pu)C и UN при облучении, нормализованные к скорости делений  $F = 4,8 \cdot 10^{13}$  дел.·см<sup>-3</sup>·сек<sup>-1</sup> и напряжению  $\sigma = 64$  МПа, приведены на рис. 4.1.

Видно, что атермическая ползучесть проявляется до ~900 °С. Зависимость установившейся скорости радиационной ползучести при  $T \leq 900^\circ\text{C}$  от напряжения  $\sigma$  и скорости делений  $F$  можно описать для UC и (U,Pu)C выражением:

$$\dot{\epsilon} = 58 \cdot 10^{-9} \Omega^2 (kT)^{-1} \cdot F \cdot T, \quad (4.1)$$

где  $\Omega$  – атомный объем в см<sup>3</sup>, а  $k$  – постоянная Больцмана в Дж/К.

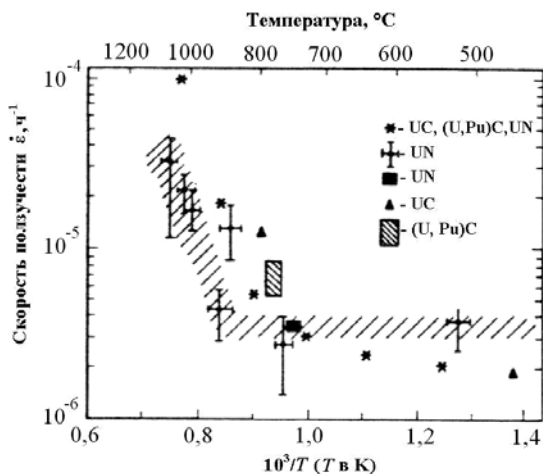


Рис. 4.1. Скорость радиационной ползучести UC, (U,Pu)C и UN по данным различных исследователей

Измерениями скорости ползучести  $\text{UO}_2$  и UC при высоких выгораниях ( $2,4 \cdot 10^4$  МВт·сут/т) и температурах 450 и 800 °С было показано, что после высокой начальной скорости ползучести номинальная установившаяся скорость ползучести UC достигалась при выгорании  $1,4 \cdot 10^4$  МВт·сут/т, и она была в восемь раз ниже соответствующей величины для  $\text{UO}_2$ .

## 4.2. Влияние облучения на диффузионные процессы

Диффузия в твердых телах обычно ускоряется нейтронным облучением вследствие увеличения концентрации дефектов решетки. Этот дефект значительно усиливается в ядерном топливе вследствие дополнительных эффектов, таких, как термические пики, вызываемые осколками деления.

Облучение при температуре ниже 1000 °С сильно увеличивает подвижность атомов U. Коэффициент диффузии U в UC, облученном при  $T < 1000$  °С имеет значения от 1,3 до  $4,5 \cdot 10^{-17} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и не зависит от температуры (рис. 4.2). При температуре выше 1500 °С подвижность атомов урана определяется термической диффузией.

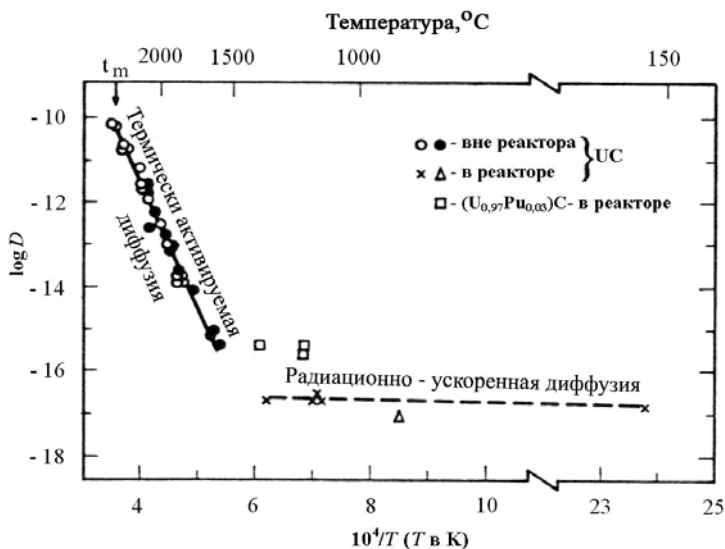


Рис. 4.2. Обобщенные результаты по термической и радиационной диффузии карбидного топлива, нормализованные к скорости делений  $F = 3,5 \cdot 10^{12}$  дел.  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Данные для  $(U_{0,97}Pu_{0,03})C$  нормализованны к скорости делений  $F = 1,9 \cdot 10^{13}$  дел.  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

Экспериментальные данные показывают зависимость скорости диффузии от скорости деления  $F$ . Радиационно-индуцированная скорость диффузии  $D^*$  описывается приближенным уравнением:

$$D^* = \text{const} \cdot F^n, \quad (4.2)$$

где  $n$  находится в пределах от 1 до  $\frac{1}{2}$ .

**Изменение твердости при облучении.** Микротвердость карбида с 4,96% C, облученного до выгорания 6170 МВт·сут/т ( $2,47 \cdot 10^{20}$  дел./ $\text{см}^2$ ), повышается от начального значения  $\sim 6,27$  ГПа до  $9,8 \div 11,8$  ГПа и не зависит от радиального положения места измерения.

**Изменение теплопроводности.** Вследствие особенностей механизма отжига радиационных дефектов влияние облучения на тепло- и электропроводность UC возрастает с уменьшением температуры. Влияние облучения на теплопроводность UC в области от 300 до 800 °C при максимальном выгорании 160 МВт·сут/т не обнаружено. Подобные результаты были получены и для смешанного карбида  $(U_{0,85}Pu_{0,15})C$ .

## 5. СОВМЕСТИМОСТЬ КАРБИДОВ УРАНА И ПЛУТОНИЯ С КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ

Науглероживание металлической оболочки, ухудшающее ее механические свойства, является основной проблемой твэлов, содержащих карбидное топливо. Взаимодействие карбидного топлива с оболочкой твэла при облучении зависит от активности углерода на поверхности топлива, которая меняется во время облучения вследствие образования карбидов продуктов деления.

### 5.1. Совместимость карбида урана с хромоникелевыми нержавеющими сталями

*Гелиевый подслоя.* При глубине выгорания  $<1 \cdot 10^4$  МВт·сут/т и температуре от 500 до 600 °С взаимодействие до- и стехиометрического UC с нержавеющей сталью отсутствует. Однако при более высокой температуре наблюдалось слабое науглероживание нержавеющей стали 304. После выгорания  $8,55 \cdot 10^4$  МВт·сут/т при максимальной температуре 680 °С установлено незначительное науглероживание оболочки (на глубину до 150 мкм). Изменение содержания углерода от 4,7 до 4,95 мас.% в монокарбиде урана практически не влияло на степень науглероживания. Количество UC<sub>2</sub> первоначально присутствующего в застехиометрическом UC, уменьшалось с ростом выгорания, что, возможно, оказывало влияние на охрупчивание оболочки.

На основе экспериментальных данных были получены следующие ориентировочные характеристики твэла с гелиевым подслоем. При содержании делящегося нуклида 20 % концентрация кислорода не должна превышать  $10^{-3}$  мас.%, добавка к монокарбиду соединения M<sub>2</sub>C (M-металл) допускается не более 10 %. Параметры конструкции твэла: оболочка из слабораспухающей стали толщиной 0,5 мм при наружном диаметре 8,5–9,5 мм, начальный зазор между топливом и оболочкой допускается в пределах 0,07–0,14 мм при плотности таблетки ~85 % и распределенной плотности топлива 75–82 % от теоретического значения. При этом должен соблюдаться следующий режим эксплуатации реактора: темпера-

тура натрия  $\sim 470$  °С, линейная тепловая нагрузка не менее 800 Вт/см, выгорание  $\sim 15$  %.

**Натриевый подслоя.** Облучение в реакторе БР-5 показало удовлетворительную совместимость топливных сердечников из UC (4,8 мас.% C) со сталью (16Cr-15Ni-Mo-Nb).

Для застехиометрического монокарбида было предложено покрывать таблетки хромом для снижения транспорта углерода. В случае Na-K подслоя и выгорания 5840 МВт·сут/т наблюдали реакционные зоны в стальной оболочке  $\sim 50$  мкм при исходном содержании углерода в UC  $< 5,0$  мас.% C или от 100 до 150 мкм при содержании углерода в UC 5,1 мас.% C. При нанесении на сердечники покрытий на основе Cr или Nb глубина науглероживания не превышала 30 мкм. В случае достехиометрического UC ( $\sim 4,6$  мас.% C) после выгорания  $1,92 \cdot 10^4$  МВт·сут/т при 800 и 900 °С было обнаружено взаимодействие топлива с оболочкой во всех твэлах. Однако при 650 °С в системе UC<sub>1-x</sub>-Na – нержавеющей сталь 304 переноса углерода не обнаружено. При тех же условиях застехиометрический карбид вызывал сильное науглероживание, величина которого зависела от содержания углерода в топливе. Облучение, однако, не ускоряло процесс науглероживания.

## **5.2. Совместимость смешанных карбидов урана и плутония с хромоникелевыми нержавеющейими сталями**

**Гелиевый подслоя.** В ранних исследованиях была отмечена удовлетворительная совместимость между смешанным карбидом и оболочками из аустенитных нержавеющейих сталей 304 и 316 при температурах 520 и 850 °С и облучении в течение 2640 и 8730 ч в случае гелиевого подслоя. Вместе с тем также сообщалось о некотором переносе углерода от карбида (U<sub>0,8</sub>,Pu<sub>0,2</sub>)C к оболочке из стали 304 при выгорании  $2,08 \cdot 10^4$  МВт·сут/т и температуре 625 °С.

При исследовании совместимости смешанного карбида, содержащего 10 об.% M<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (M = U + Pu), со сталью 316 и инколомом 800 при температуре 520 °С и выгорании  $7,7 \cdot 10^4$  МВт·сут/т взаимодействия не было. Однако взаимодействие топлива со сталью 316 привело к образованию в оболочке слоя толщиной 50 мкм, содержаще-

го карбиды и  $\sigma$ -выделения, что, однако, не привело к повышению твердости стальной оболочки. В то же время в инколлое 800 образовывалась зона толщиной  $\sim 1$  мкм, содержащая Cr, Ti, Si и углерод.

При крупномасштабных исследованиях твэлов с He-подслоем после выгорания от  $1,6$  до  $9,0 \cdot 10^4$  МВт·сут/т образовывались зоны от  $25$  до  $250$  мкм в нержавеющей стали 316 и от  $40$  до  $110$  мкм в инколлое 800, обедненные Fe и Ni на глубину  $10$  мкм. Кроме того, на внутренней поверхности отложений на оболочке были найдены Am, U, Pu и Ba, которые, однако, не мигрировали в оболочку.

В оболочках твэлов из стали 316, находящихся в контакте с топливным сердечником из MC, и содержащем более  $5\%$   $M_2C_3$ , при температуре выше  $600$  °C и линейным тепловыделением  $800$  Вт/см было обнаружено науглероживание глубиной  $\sim 250$  мкм. При подобных условиях ( $1000$  Вт/см,  $650$  °C, выгорание  $5,7$  ат.%) и содержании в UC менее  $5\%$   $U_2C_3$  глубина науглероживания оказалась менее  $50$  мкм.

**Натриевый подслоя.** Исследование оболочки из стали 316, сцепленной натриевой прослойкой с топливным стержнем из стехиометрического (U,Pu)C, после выгорания  $6,6 \cdot 10^4$  МВт·сут/т при максимальной температуре облучения  $690$  °C, показало лишь незначительное обеднение Fe и Ni и обогащение Cr некоторых областей оболочки на глубину до  $4$  мкм. Выделение углерода из смешанных карбидов является благоприятным фактором, так как оно препятствует выделению сигма-фазы и обогащению стали Ni, что может привести к образованию эвтектики с тяжелым металлом. Даже непрерывное облучение до выгорания  $9,5 \cdot 10^4$  МВт·сут/т при линейном тепловыделении  $\sim 1000$  Вт/см не вызывало значительных изменений в материале оболочки.

При исследовании совместимости однофазного смешанного карбида, содержащего  $1$  мас.% кислорода, после выгорания  $8,3 \cdot 10^4$  МВт·сут/т и относительно низкой линейной мощности (от  $300$  до  $400$  Вт/см) не было обнаружено взаимодействия со сталью 316. Однако совместимость двухфазного карбида (MC+ $M_2C_3$ ) оказалась хуже, чем однофазного. С ростом содержания  $M_2C_3$  глубина науглероживанной зоны увеличивалась (рис. 5.1).

Типичная зависимость глубины проникновения углерода в оболочку твэла от температуры последней изображена на рис. 5.2.



Рис. 5.1. Максимальная глубина выгорания науглероживания различных аустенитных сталей во время облучения смешанных уран-плутониевых карбидов с Na-подслоем в зависимости от эквивалентного содержания углерода в топливе (в скобках указано выгорание в ат. %)

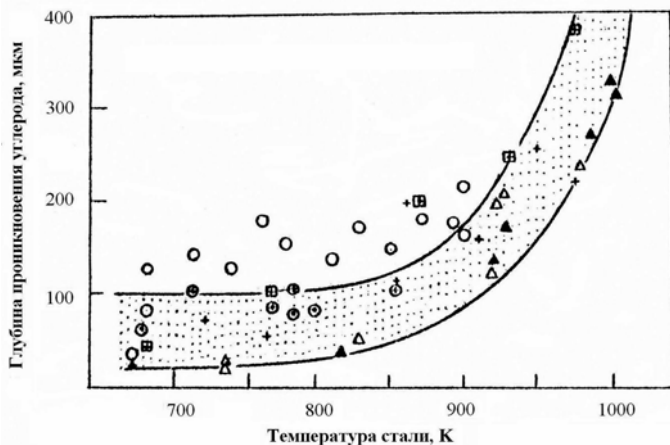


Рис. 5.2. Глубина проникновения углерода в аустенитную сталь в зависимости от ее температуры при разных выгораниях  $B$  смешанного карбидного топлива с натриевым подслоем стехиометрического и застехиометрического состава. В пределах заштрихованной области лежат точки для холоднотемпературнодеформированных сталей:

- – отожженная сталь 316,  $B = 8-12\%$ ;
- + – холоднотемпературнодеформированная сталь 316,  $B = 3-5\%$ ;
- ⊞ – холоднотемпературнодеформированная сталь 316,  $B = 8\%$ ;
- ⊕ – холоднотемпературнодеформированная стабилизированная титаном сталь 316,  $B = 12\%$ ;
- △ – холоднотемпературнодеформированная стабилизированная титаном сталь 316,  $B = 5\%$ ;
- ▲ – холоднотемпературнодеформированная стабилизированная ниобием сталь 316,  $B = 5\%$ ;
- ⊙ – холоднотемпературнодеформированная стабилизированная ниобием сталь 316,  $B = 7,5-9\%$ .

В обозначенной области приведены данные для карбидного топлива при средних и больших уровнях выгорания. Видно, что для отожженной стали 316 глубина проникновения углерода в области низких температур больше, чем для холоднодеформированной стали. Однако при повышенных температурах эта разница исчезает. Полученные результаты относятся к топливу стехиометрического и застехиометрического состава. Отмечается, что для того что бы при работе с топливом застехиометрического состава эффект не приводил к серьезным последствиям, необходимо, что бы температура центра твэла не превышала  $\sim 1150$  К. Отожженная сталь 316 не рекомендуется для оболочек твэлов с карбидным топливом застехиометрического состава.

Науглероживание аустенитной стали, создаваемое застехиометрическим карбидным топливом, является очень глубоким (рис. 5.3). При высоком выгорании около 50 % объема оболочки твэла снижается пластичность.

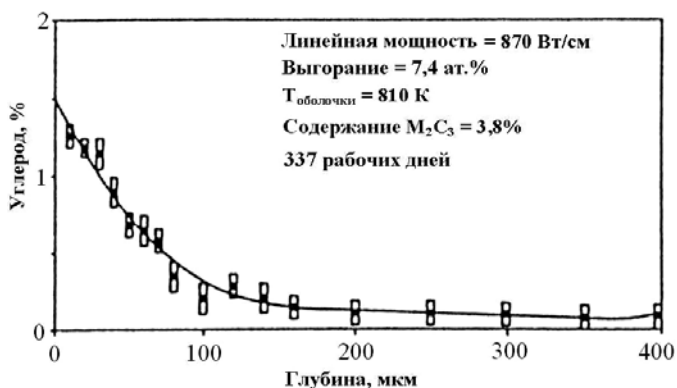


Рис. 5.3. Типичный профиль проникновения углерода в оболочку из нержавеющей стали (данные микроанализа) с натриевым подслоем и карбидным сердечником при высоком выгорании.

Характер изменения пластичности аустенитной нержавеющей стали 316 при ее науглероживании в процессе облучения твэла в реакторе в интервале 770–1070 К показан на рис. 5.4. Видно, что при содержании углерода в стали около 0,7 %, ее пластичность становится весьма низкой и при дальнейшем увеличении концентрации углерода остается на таком же уровне.

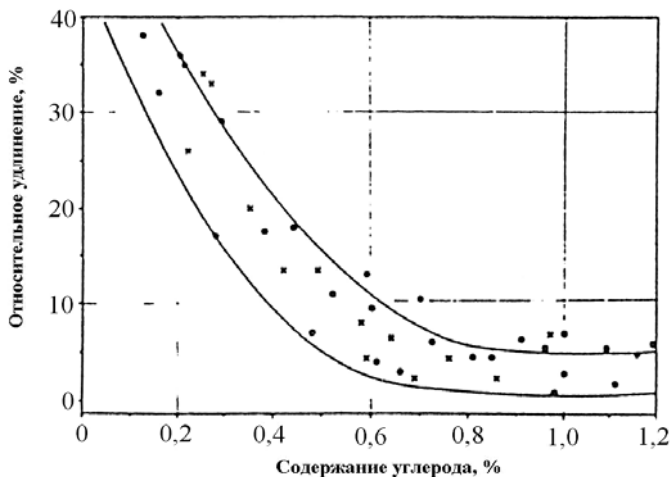


Рис. 5.4. Снижение пластичности с увеличением содержания углерода в нержавеющей стали 316 при температуре между 770 и 1070 К

Некоторые реакторные испытания показали, что отожженная на твердый раствор нержавеющей аустенитная сталь типа 316, деформированная после облучения от 0,5 до 1,0 %, содержит многочисленные радиальные трещины, идущие от внутренней поверхности оболочки через сильно науглерожённую область на глубину более 200 мкм. Под воздействием растягивающих напряжений, вызываемых топливом или термическим циклированием, эти трещины быстро образуют разрывы в оболочке.

Значительными преимуществами по сравнению с аустенитными сталями обладают ферритные стали. Они содержат почти на порядок больше углерода, чем аустенитные стали (max 0,3 % против 0,04 %), и их механические свойства мало зависят от уровня науглероживания.

Имеющиеся литературные данные показывают, что при натриевом подслое скорость науглероживания нержавеющей стали в 2–3 раза выше, чем при гелиевом.

Попытки модифицировать карбидное топливо путем введения в него Cr или Fe для стабилизации углеродного потенциала с целью снижения науглероживания оболочки не дали положительных результатов.

## 6. РАДИАЦИОННОЕ РАСПУХАНИЕ

Одним из наиболее важных изменений, происходящих в топливе при облучении, является уменьшение плотности, т.е. его распухание. Этот эффект обусловлен накоплением как твердых продуктов деления, имеющих более низкую плотность, так и газообразных, образующих газовые пузырьки. Уменьшение плотности представляет особый интерес, так как может приводить к механическому взаимодействию топлива с оболочкой и дальнейшему разрушению топливного сердечника.

### 6.1. Радиационное распухание монокарбида

Влияние нестехиометрии карбида на изменение диаметра и плотности образцов при ампульных испытаниях в реакторе показано на рис. 6.1.

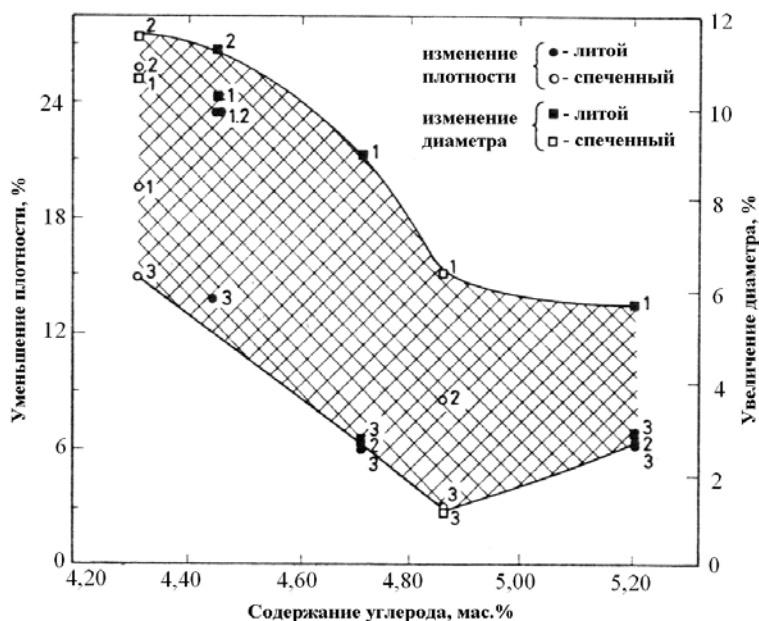


Рис. 6.1. Изменение в процентах плотности и диаметра облученных образцов UC, имеющих разный состав

Видно, что изменение состава сильно влияет на распухание и для застехиометрических карбидов оно ниже, чем для достехиометрических. В заштрихованной области цифры 1, 2 и 3 соответствуют капсулам, облученным при 1250 °С до выгорания соответственно  $1,5 \cdot 10^4$  МВт·сут/т,  $2,3 \cdot 10^4$  МВт·сут/т и  $4 \cdot 10^4$  МВт·сут/т. Изменения размеров и плотности образцов в капсуле 2 наиболее сильно зависели от состава карбида.

С учетом различных экспериментальных данных были получены линейные зависимости распухания литых карбидов урана стехиометрического состава от выгорания и температуры (рис. 6.2).

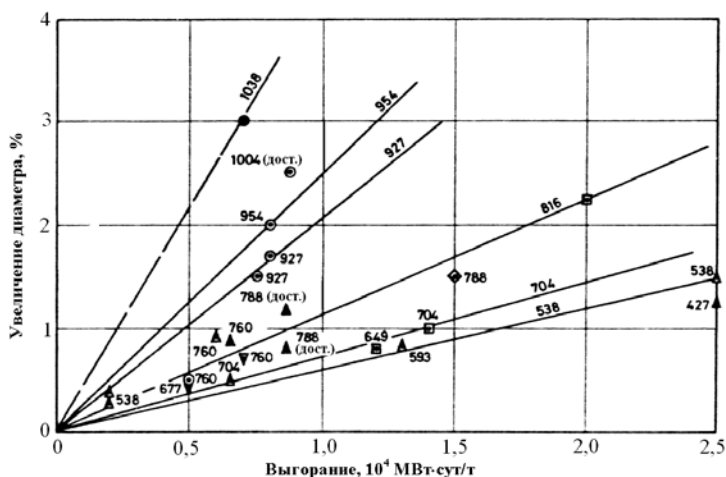


Рис. 6.2. Радиационное распухание литого карбида урана

Для температур до 1095 °С уравнение, описывающее изменение диаметра  $R_D$  на  $10^4$  МВт·сут/т в процентах имеет вид:

$$R_D = 0,73 + 0,937(0,0018 \cdot t - 0,508)^5, \quad (6.1)$$

где  $t$  – температура в градусах Цельсия. Оно показывает, что выше 1000 °С скорость распухания достигает больших величин.

Дополнительные данные о зависимости распухания достехиометрического карбида урана от состава изображены на рис. 6.3, где видно уменьшение скорости распухания при приближении состава  $UC_{1-x}$  к стехиометрическому составу.

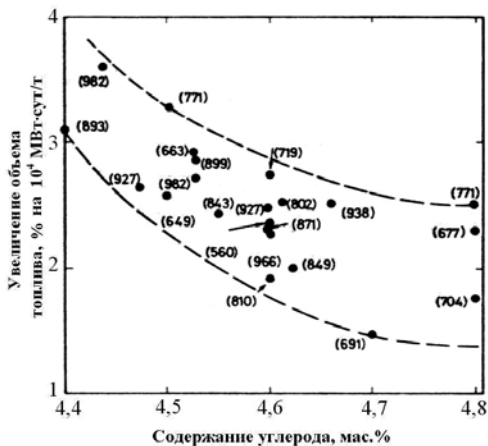


Рис. 6.3. Распухание литого карбида UC в зависимости от содержания углерода при температуре (указана в скобках) ниже 980 °C

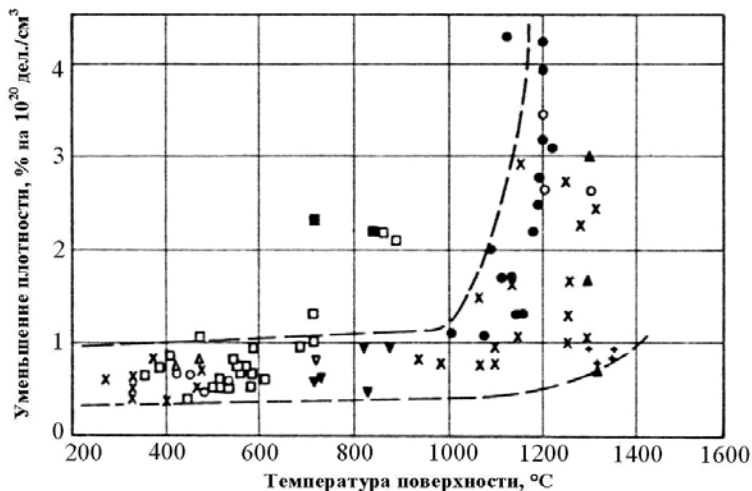


Рис. 6.4. Скорость распухания в зависимости от температуры поверхности топлива из карбида урана стехиометрического и достехиометрического состава, имеющего разную плотность и полученного спеканием и плавлением:

Спеченные карбиды	Плавленые карбиды
● – UC	× – UC
○ – UC (92% ТП)	△ – UC достехиом.
▲ – UC (87% ТП)	□ – UC достехиом.
■ – UC достехиом.	▼ – UC достехиом.
▽ – UC достехиом.	+ – UC в оболочке толщиной от 1 до 1,5 мм

Многочисленные усредненные результаты по исследованию зависимости скорости распухания карбида урана от температуры поверхности топлива представлены на рис. 6.4. Они показывают значительный рост скорости распухания при температуре выше 1000 °С.

При начальных значениях плотности топлива от 90 до 100 % от теоретической плотности (ТП) не было обнаружено ее влияние на распухание. Есть мнение, что распухание зависит скорее от конечной плотности, а не от начальной. С другой стороны, оболочка может ограничивать распухание, подвергая топливо воздействию внешних напряжений.

Гомогенное распределение пористости в топливе лишь слегка влияет на скорость распухания топливных сердечников, имеющих оболочку из W-26 % Re толщиной 0,5 мм вплоть до температур 1900 °С (рис. 6.5).

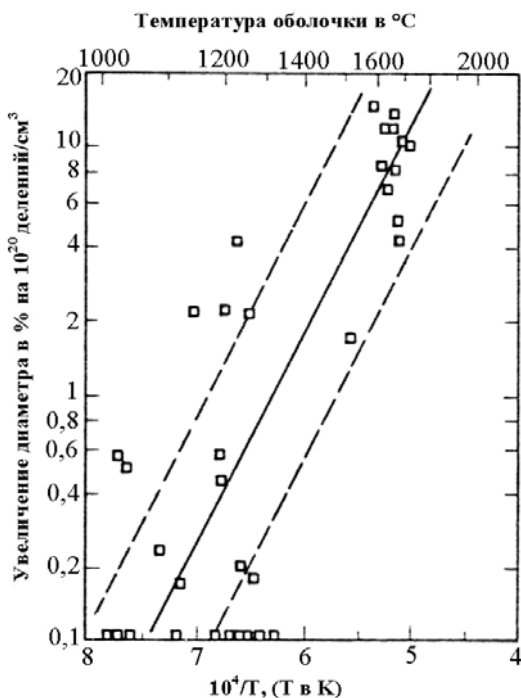


Рис. 6.5. Зависимость скорости распухания карбидного топлива, имеющего W-Re оболочку, от ее температуры

При исследовании влияния центрального отверстия на распухание таблеток из УС при линейном тепловыделении 1950 Вт/см, температуре центра 1400 °С и выгорании  $1,876 \cdot 10^4$  МВт·сут/т было найдено, что центральная полость полностью зарастает. Плотность уменьшалась на 8,5% на каждые  $10^4$  МВт·сут/т. Эти результаты показывают, что наличие полости может значительно сдерживать увеличение диаметра топливного столба и снижать напряжения в оболочке.

Гомогенное мелкодисперсное распределение W или твердый раствор W в УС значительно снижают распухание. В то же время добавление W в достехиометрический карбид вызывает увеличение скорости распухания.

## 6.2. Радиационное распухание смешанных карбидов

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 6.6, показывают, что скорость распухания смешанных карбидов меньше, чем монокарбида урана. Оболочка из сплава Nb-1 % Zr обеспечивает меньшее распухание, чем нержавеющая сталь. Средняя скорость распухания составляла 0,5% на  $10^4$  МВт·сут/т.

Металлографическое исследование показало, что распухание в центре таблетки при его температуре 1500 °С составляет 2,43 % на  $10^4$  МВт·сут/т, а на периферии 0,61 % на  $10^4$  МВт·сут/т, что может быть причиной возникновения напряжений в таблетках.

Оптимальные параметры распухания определяли варьированием стехиометрии карбидов между (U,Pu)C и (U,Pu)C+(5-10) об.% (U,Pu)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, плотностью между 75 и 98 % ТП, подслоем между сердечником и оболочкой, и использованием в качестве оболочки либо нержавеющей стали, либо инконель 800. Вплоть до максимального выгорания  $6,5 \cdot 10^4$  МВт·сут/т и линейного тепловыделения от 420 до 720 Вт/см скорость распухания составляла от 2,1 до 3,1% на  $10^4$  МВт·сут/т. Для компенсации распухания топлива при наличии гелиевого подслоя между оболочкой и сердечником требуется свободный объем. Его минимальная величина, создаваемая пористостью и зазором сердечник–оболочка, в зависимости от выгорания для оболочки из инколя 800 показана на рис. 6.7.

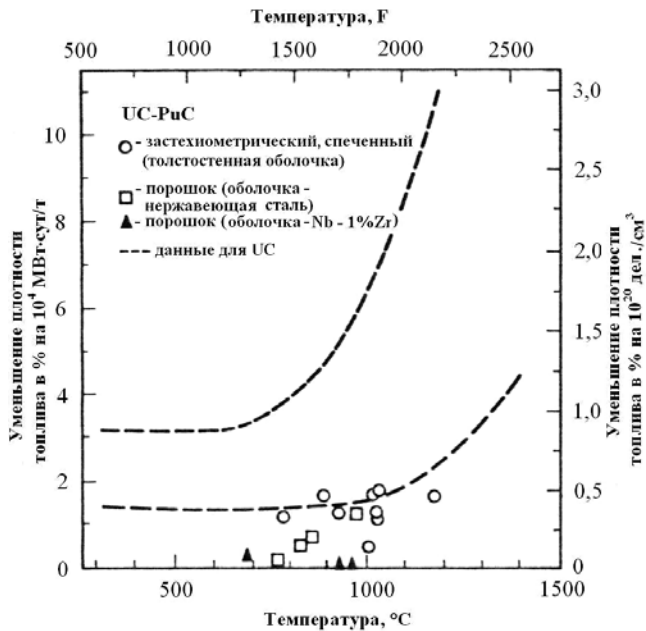


Рис. 6.6. Распухание (U,Pu)C в зависимости от температуры центра топливных таблеток

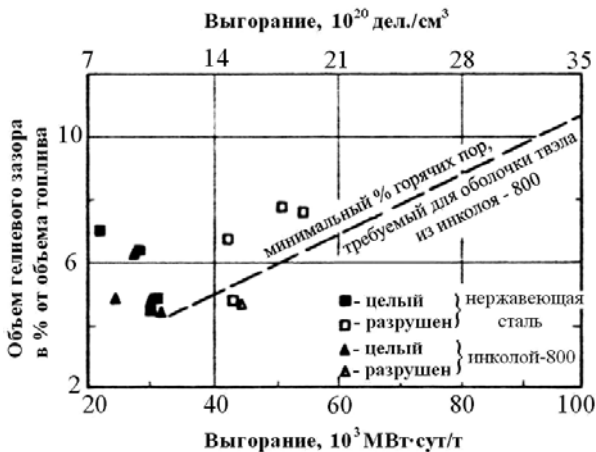


Рис. 6.7. Проценты горячих пор, требуемых для осуществления Не-сцепления оболочки с топливным сердечником из таблеток высокой плотности

Широкие эксперименты по выгоранию до  $7,7 \cdot 10^4$  МВт·сут/т подтверждают приведенные результаты. При более высоких выгораниях важную роль играет стехиометрия. Однофазный смешанный карбид, имеющий плотность 84 % ТП, при облучении ведет себя удовлетворительно, в то время как топливные сердечники с 10 об.%  $(U,Pu)_2C_3$  и плотностью 97 % ТП показывают худшие результаты.

Для высокоплотного топлива, имеющего гелиевый подслоя между топливом и оболочкой, зазоры имеют особое значение. Зазор меньше значит для стальной оболочки с толщиной стенки более 0,5 мм или для материала оболочки, имеющего высокую прочность, такого, как инколой 800. Твэлы с прочными оболочками ведут себя подобно твэлам с Na-подслоем. Изменение диаметра оболочки твэла с Na-подслоем в зависимости от выгорания показано на рис. 6.8.



Рис. 6.8. Максимальное увеличение диаметра оболочки  $\Delta D/D$  твэла с Na-подслоем в зависимости от выгорания

Видно, что после инкубационного периода диаметр оболочки быстро возрастает с выгоранием (но показывает зависимость от материала оболочки), что приводит к разрушению твэла. Было найдено различие между инкубационными периодами и скоростями набухания для смешанных карбидов с различной плотностью или оболочками различной прочности. Таким образом, кроме состава, поведение таблеток под облучением зависит от их плотности.

Не существует однозначных данных, показывающих влияние присутствия второй фазы  $(U,Pu)_2C_3$  в смешанном монокарбиде  $(U,Pu)C$  с натриевым подслоем, на скорость распухания. Так, в интервале температуры 710–790 °С скорость распухания составляла 2,5 % на  $10^4$  МВт·сут/т для однофазного карбида  $(U,Pu)C$  и 1,4 % на  $10^4$  МВт·сут/т для карбида, содержащего 10 об.%  $(U,Pu)_2C_3$ . В то же время при температуре 1050 °С не было отмечено заметного различия между скоростями распухания смешанного монокарбида и карбида, содержащего от 10 до 75 об.%  $(U,Pu)_2C_3$ . При облучении в интервале температур от 720 до 970 °С и выгорании от 1,5 до  $2,7 \cdot 10^4$  МВт·сут/т было установлено существование инкубационного периода для распухания топлива при наличии натриевого подслоя, что, по-видимому, связано с перераспределением начальной пористости. Увеличение объема топлива можно описать выражением:

$$\Delta V/V = (1,62 \cdot 10^{-4} \cdot \tau - 1,25), \quad (6.2)$$

где  $\tau$  – выгорание в МВт·сут/т. Наклон результирующей кривой подтверждается также экспериментами при температурах между 1000 и 1100 °С, линейной мощности 900 Вт/см и выгорании до  $10,3 \cdot 10^4$  МВт·сут/т.

Скорость увеличения диаметра для топлива, при наличии натриевого подслоя, определенно является функцией температуры. Однако увеличение диаметра становится значительным только выше 1000 °С, как это видно из табл. 6.1.

Таблица 6.1

#### Влияние температуры на скорость распухания

Температура, °С	730 – 900	1290	1600
$\Delta V/V$ , % на $10^4$ МВт·сут/т	0,48±0,11	0,69±0,02	1,6

Неограниченное оболочкой распухание в зависимости от температуры облучения карбидного топлива показано на рис. 6.9. Видно, что вследствие экспоненциального возрастания распухания с температурой следует избегать высоких температур облучения.

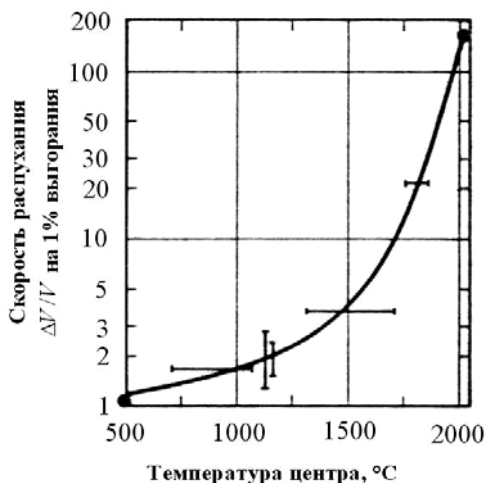


Рис. 6.9. Неограниченное оболочкой распухание карбидного топлива

Для снижения распухания достехиометрические смешанные карбиды были модифицированы Cr и Fe. В соответствии с полученными результатами до выгорания  $5 \cdot 10^4$  МВт·сут/т топливо, модифицированное  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , распухало меньше, чем с добавлением Fe или не содержащее добавок. Однако различие в распухании оказалось незначительным. Кроме того, были обнаружены нерегулярные изменения диаметра модифицированного топлива, которые оказались больше при легировании Cr, чем Fe. Эти овальные изменения оболочки и другие эффекты, которые приводили к нерегулярному расширению оболочки (так называемый бамбуковый эффект), связаны со смещением топливных фрагментов. Для решения этой проблемы таблетки сначала помещали в тонкостенную перфорированную трубку, которую затем загружали в оболочку твэла. Высокое распухание смешанных карбидов можно компенсировать созданием достаточно широкого зазора. Этот зазор, если он слишком велик, может вызывать разрушение оболочки вследствие фрагментации керамического топлива из-за термических напряжений. При испытаниях твэлов перфорированными трубками до выгорания  $7,23 \cdot 10^4$  МВт·сут/т повреждения оболочки отсутствовали, и топливные таблетки находились вместе даже в участках твэла с высоким линейным тепловыделением, несмотря на некоторые локальные дефекты внутренней перфорированной оболочки.

### 6.3. Механизм распухания карбидного топлива

Распухание топлива обусловлено образованием твердых (ТПД) и газообразных (ГПД), которые ведут к увеличению объема топлива. Влияние ТПД на скорость распухания пропорционально выгоранию. Они вызывают распухание  $S = \Delta V/V = 1,54\%$  на  $1\%$  выгорания при потоке  $10^{12}$  н·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> и  $1,30\%$  на  $1\%$  выгорания при потоке  $10^{15}$  н·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>.

При низких температурах до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ГПД дают вклад в распухание так же, как и ТПД. При высоких температурах ГПД агломерируют в газовые пузырьки диаметром более  $0,5$  мкм, и процесс распухания определяется ползучестью топлива.

Распухание достехиометрического карбидного топлива с Na- и He-подслоями описывается соответственно следующими уравнениями, в которых  $C$  – массовое содержание углерода в процентах:

$$\ln(\Delta V/V) = 1,494 \cdot \ln T + 1,227 \cdot \ln B + 0,366 \cdot \ln(4,8 - C) - 19,863, \quad (6.3)$$

$$\ln(\Delta V/V) = 1,612 \cdot \ln T + 0,683 \cdot \ln B + 0,227 \cdot \ln(4,8 - C) - 16,006. \quad (6.4)$$

Для застехиометрического карбида с He-подслоем:

$$\ln(\Delta V/V) = 0,304 \cdot \ln T + 0,537 \cdot \ln B - 6,109, \quad (6.5)$$

где  $T$  – температура в К,  $B$  – выгорание в МВт·сут/т.

Было получено хорошее согласие рассчитанных по этим формулам и наблюдаемых результатов.

Распухание ядерного топлива обычно определяется образованием пузырьков ГПД, их миграцией и диффузионной ползучестью топлива. Фотография, полученная на электронном микроскопе (рис. 6.10), показывает объединение пузырька и поры, приводящее к образованию пор больших размеров.

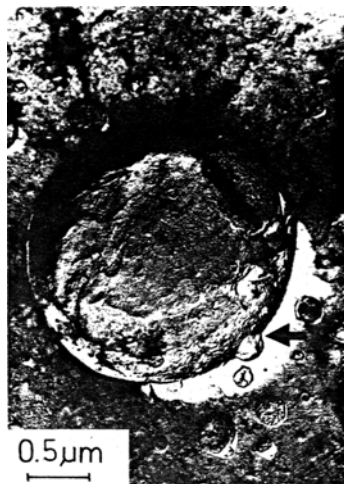


Рис. 6.10. Электронная микрофотография (реплика) горячей зоны карбидного топлива, показывающая коалесценцию между газовым пузырем и порой

Выше критической температуры, равной  $\sim 1200$  °С, большие пузырьки при низкой плотности связаны с распуханием. Объединение пузырьков обусловлено подвижностью атомов топлива, причем неметаллические атомы диффундируют с высокой скоростью через матрицу топлива, в то время как металлические атомы мигрируют через газовую фазу.

Последнее обстоятельство обусловлено высоким давлением пара над матрицей, особенно плутония.

Подвижность микропузырьков (0,05–0,2 мкм) может быть уменьшена тонко диспергированными включениями вольфрама в стехиометрическом и застехиометрическом карбиде урана. Это позволяет снизить распухание карбидного топлива в результате удержания ГПД.

Распухание карбидного топлива выше критической температуры  $T_{кр}$  можно уменьшить путем приложения внешнего давления или использования прочной оболочки. Внешние напряжения оказывают влияние на рост микропор и повышают тем самым критическую температуру.

#### **6.4. Перестройка структуры топлива в результате облучения**

Керамографический анализ облученного до 6,5 ат.% карбидного топлива при линейной мощности 900 Вт/см показал присутствие в таблетках четырех различных структурных зон, связанных с процессом перестройки структуры. Эти зоны характеризуются следующими структурными особенностями (рис. 6.11).

**Зона I.** ( $r/r_0 = 0,26$ ). Для нее характерно присутствие крупной газовой пористости и высокое выделение газа. В ней образуются крупные асимметричные (глобулярные) поры, размеры которых сравнимы с размерами зерен топлива ( $\leq 20$  мкм). В зернах присутствуют мелкие газовые поры (диаметр менее 1 мкм), которые образуются вследствие гетерогенного распределения ГПД.

**Зона II.** ( $r/r_0 = 0,56$ ). Зерна имеют вытянутую форму и располагаются вдоль радиального температурного градиента. Таким же образом располагаются и крупные поры по границам зерен. Структура зоны напоминает столбчатую структуру, которая формируется в смешанном оксидном топливе и для нее характерен значительный

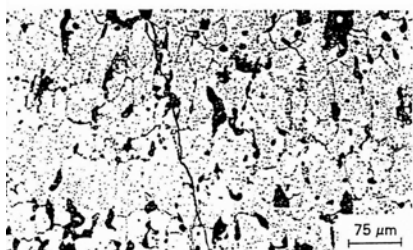
выход газа. Внутри зерен находятся мелкие газовые поры. Температура  $T_{II}$  в зоне выше критической, при распухании резко возрастает.



Зона I при относительном радиусе  $r/r_0=0,26$



Зона III при относительном радиусе  $r/r_0=0,71$



Зона II при относительном радиусе  $r/r_0=0,56$



Зона IV у поверхности таблетки

Рис. 6.11. Микроструктуры различных зон облученного смешанного карбидного топлива, расположенных на разных расстояниях от центра топливного столба. Локальное линейное тепловыделение 900 Вт/см, локальное выгорание ~ 6,5 ат. %

**Зона III.** ( $r/r_0 = 0,71$ ). Перестройка структуры в этой зоне происходит в результате коаксиального роста зерен. Это связано с увеличением пористости, которое имеет место на перечисленных ниже стадиях, в результате радиального увеличения температуры:

- увеличение плотности пор, имеющих диаметры менее 1 и более 5 мкм;
- образование пор у границ зерен в результате повышения подвижности ГПД;
- коалесценция пор у границ зерен в направлении, перпендикулярном термическому градиенту, которая ведет к уширению границ и прекращению распухания.

Зона III характеризуется более слабым распуханием и пониженным газовыделением.

**Зона IV** (у края таблетки). Она имеет стабильный размер зерен и относительно стабильную исходную пористость. Уплотнение,

если оно имеет место, связано с уменьшением числа пор диаметром менее 2 мкм. Верхний температурный предел для зоны  $T_{IV}$  является функцией выгорания и химического состава топлива. В случае топлива (U,Pu)C температура  $T_{IV}$  равна  $\sim 1000$  К в облученном до выгорания 6 ат. % топливе и  $1300$  °С для топлива, облученного до выгорания 1 ат. %.

## 7. ВЫДЕЛЕНИЕ ГПД ИЗ КАРБИДНОГО ТОПЛИВА

### 7.1. Радиальное распределение остаточного ксенона в облученном карбидном сердечнике (U,Pu)C<sub>1+x</sub>, с гелиевым подслоем между топливом и оболочкой твэла

Общий вид профиля радиального распределения ксенона в карбидном сердечнике твэла (выдержка топлива после извлечения из реактора 3 года) показан на рис. 7.1.

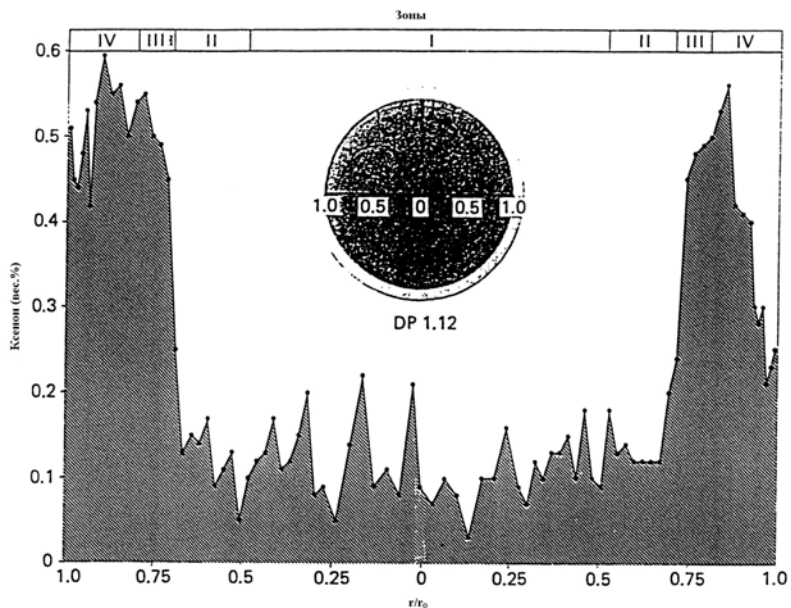


Рис. 7.1. Радиальное распределение ксенона в топливе состава  $(U_{0,8}Pu_{0,2})C$  при гелиевом подслое. Локальное линейное тепловыделение  $1050$  Вт/см, локальное выгорание  $\sim 5,8$  ат. %

Такое распределение хорошо коррелирует с четырьмя структурными зонами в облученном карбидном топливе, описанными выше. Плотная периферийная зона (зона IV) состоит из областей с высокой и низкой концентрацией ксенона. На левой стороне в этой зоне концентрация ксенона достигает номинального выхода (0,62 мас.%), который имеет место при делении на быстрых нейтронах. На правой стороне профиля концентрация ксенона быстро снижается от 0,57 до 0,26 % у края топлива. В центральной пористой области топлива (зоны I и II) концентрация ксенона вследствие его ухода из топлива составляла ~20 % от того количества, которое образуется при делении. Переход от концентрации ксенона, близкой к его выходу при делении, к низкой концентрации происходит в зоне III.

Уменьшение концентрации Xe у поверхности топлива может быть связано со снижением его локальной плотности в результате образования двух фаз, содержащих актиноиды. Одна из них была обнаружена в пределах ~100 мкм от поверхности топлива и являлась, вероятно, оксидом, в то время как другая была, по-видимому, полутонным карбидом. Снижение плотности топлива вследствие этих факторов влечет уменьшение выхода ксенона при делении.

Формы профиля цезия и ксенона, измеренные вдоль одного и того же диаметра, оказались почти идентичными. Это было связано с тем, что цезий, образующийся главным образом в результате распадов  $^{133}\text{Xe}$  и  $^{135}\text{Xe}$ , захватывался мелкими газовыми пузырьками и порами.

## 7.2. Факторы, влияющие на выделение ГПД

**Влияние температуры.** Выделение газа с ростом температуры в интервале 500–1450 °С подчиняется экспоненциальному закону (рис. 7.2), т.е. контролируется диффузионным процессом.

Видно, что ГПД из застехиометрических литых карбидов выделяются существенно в меньшей степени, чем из достехиометрических литых или спеченных.

Измерения газовыделения из слегка застехиометрического спеченного UC показали, что при 1030 °С выделяется 2 % ГПД, а при 1050 °С – 6,3 %.

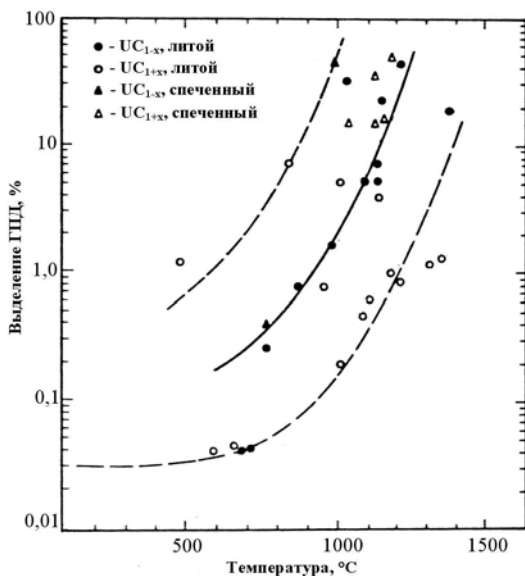


Рис. 7.2. Влияние температуры на выделение ГПД из UC

**Влияние стехиометрии.** Установлено, что состав карбида влияет на выделение ГПД из топлива при его облучении. Минимальное выделение ГПД при 1100 °C имеют карбиды, состав которых близок к стехиометрическому (рис. 7.3).

Проведенные исследования показали, что когда температура достехиометрического карбида  $UC_{0,9}$  при его облучении в реакторе увеличивается от 640 до 1100 °C, отношение  $v_{\text{выдел}}/v_{\text{обр}}$  ( $v_{\text{выдел}}$  – скорость выделения, а  $v_{\text{обр}}$  – скорость образования ГПД) возрастает от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$ , а затем остается постоянным выше этой температуры. Однако при температуре, превышающей температуру плавления урана, наблюдается сильное выделение ГПД, и отношение  $v_{\text{выдел}}/v_{\text{обр}}$  увеличивается на порядок. Менее резкое повышение выделения ГПД происходит при  $\beta \rightarrow \gamma$  превращении урана, в то время как при  $\alpha \rightarrow \beta$  превращении такой рост выделения ГПД отсутствует. Образцы состава  $UC_{1,01}$  при 1000 °C имеют величину  $v_{\text{выдел}}/v_{\text{обр}}$  в десять раз больше, чем  $UC_{1,4}$ , но эта величина была почти одинаковой для карбидов этих составов при 1600 °C. Однако, при этой же температуре, величины  $v_{\text{выдел}}/v_{\text{обр}}$  застехиометрических образцов были на порядок ниже, чем для  $UC_{0,9}$ .

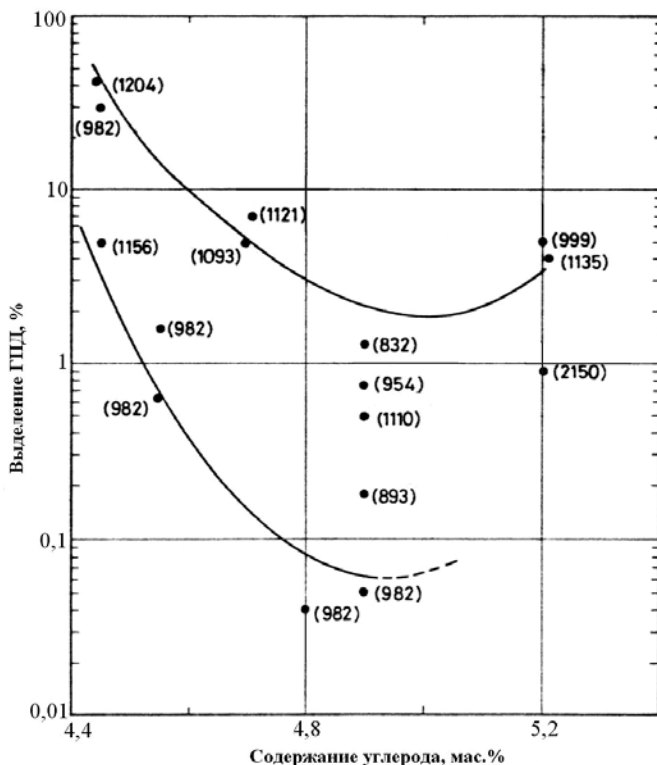


Рис. 7.3. Выделение ГПД из карбидов урана высокой плотности (99 % ТП) различного состава при 1100 °С. В скобках приведена температура образцов

**Влияние пористости и микроструктуры.** Исходная пористость карбидов оказывает значительное влияние на выделение ГПД. Так, при облучении застехиометрического УС с начальной плотностью 94 % ТП в интервале температур 1000–1200 °С выделялось менее 20 % ГПД, в то время как в случае УС с меньшей плотностью при тех же условиях выделялось до 80 % ГПД (рис. 7.4).

Было также показано, что, кроме начальной пористости, выделение ГПД также контролируется морфологией пористости. В частности, рост газовых пузырьков и их коалесценция у границ зерен тесно связаны с выделением ГПД. Присутствие в микроструктуре застехиометрического УС выделений  $US_2$  и  $U_2C_3$  может влиять на скорость выделения ГПД.

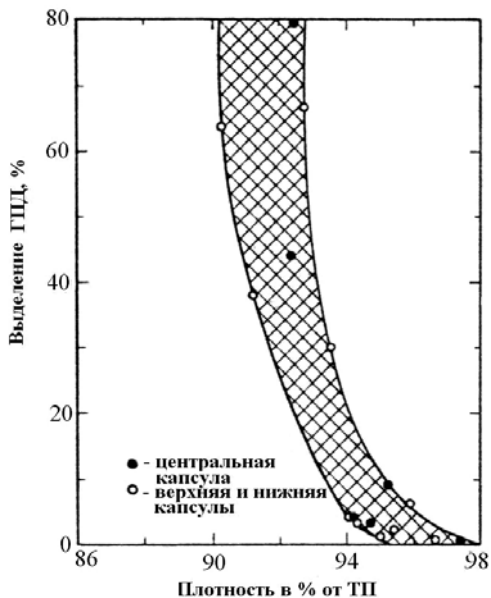


Рис. 7.4. Выделение ГПД из спеченного УС в зависимости от начальной плотности

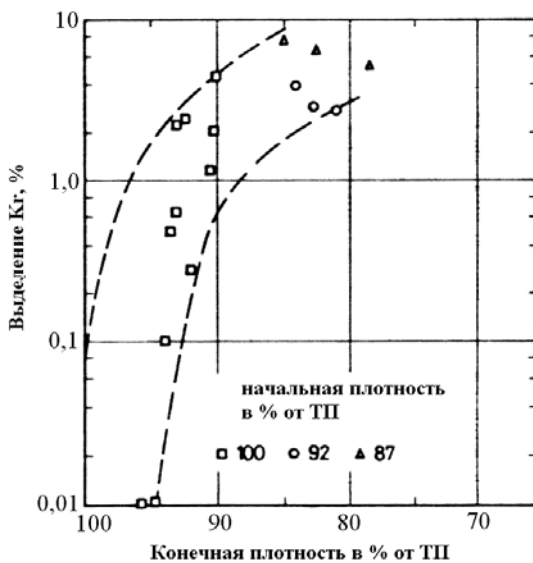


Рис. 7.5. Выделение ГПД в зависимости от конечной плотности УС

Широкий анализ экспериментальных результатов, полученных при облучении слегка застехиометрического УС показал, что выделение ГПД лучше коррелирует с конечной, чем с начальной пористостью (рис. 7.5).

Декарбидизация топлива вследствие переноса углерода на оболочку также может увеличивать выделение ГПД.

*Влияние выгорания и линейного тепловыделения.* Не установлена четкой связи между скоростью газовыделения и выгоранием. Вместе с тем линейное тепловыделение может оказывать некоторое влияние на выделение ГПД.

### **7.3. Выделение ГПД из смешанных карбидов урана и плутония**

Выделение ГПД из УС и (U,Pu)C подобно, но не идентично, поэтому только качественные оценки могут быть сделаны на основе результатов, полученных для УС.

Выделение ГПД из за- и достехиометрических смешанных карбидов (U,Pu)C<sub>1±x</sub> при равных условиях меняется соответственно от < 1 % до > 40 %. При температуре центра топливного столба между 900 и 1100 °С влияние стехиометрии перекрывается влиянием температуры. В достехиометрических карбидах вследствие их высокой пластичности образовывались большие поры, в то время как в застехиометрических карбидах – только маленькие пузырьки.

После выгорания 2500 МВт·сут/т таблетки с плотностью 81,4 % ТП выделяли 4,1 %, а виброуплотненные с плотностью 85,9 % выделяли 8,6 % от общего количества газа. Физически смешанные порошки PuC и УС выделяли больше – 13 %. При дальнейшем выгорании до 58000 МВт·сут/т эта величина возрастала до 17 % для виброуплотненного топлива, а для таблеток (U,Pu)C она оставалась низкой и составляла около 2,5 %.

Добавки никеля (~ 0,1 мас.%), вводимые в таблетки (U,Pu)C для улучшения их спекания, слегка увеличивали выделение ГПД при температуре около 1000 °С и выгорании 40000 МВт·сут/т.

Виброуплотненный карбид (U,Pu)C<sub>1+x</sub> выделяет меньше ГПД, чем виброуплотненная смесь УС и PuC, несмотря на более высокую линейную мощность первого (850 Вт/см) по сравнению с ли-

нейной мощностью последней (690 Вт/см). Это обусловлено значительно более высоким выгоранием частиц PuC ( $110 \cdot 10^2$  дел./см<sup>3</sup>).

Более плотные таблетки выделяют, как и следует ожидать, менее ГПД. Однако на газовыделение в этих таблетках очень сильно влияет глубина выгорания (рис. 7.6).

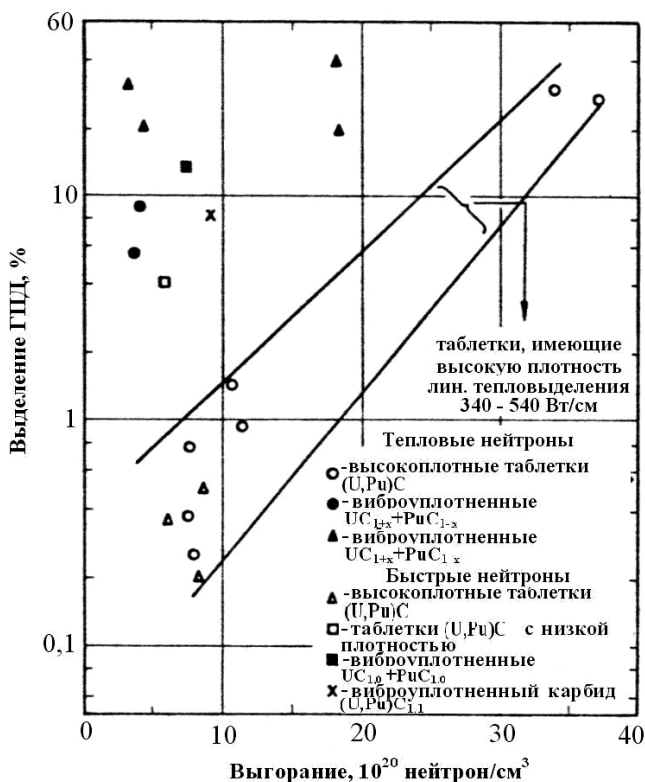


Рис. 7.6. Влияние выгорания на выделение ГПД из плутоний-содержащих карбидов во время облучения тепловыми и быстрыми нейтронами

Серии облучений твэлов с карбидными сердечниками и гелиевым подслоем показали, что застехиометрические высокоплотные карбиды разрушаются при выгорании 77000 МВт·сут/т, в то время как однофазные смешанные карбиды с плотностью менее 85 % достигают более глубоких выгораний, но выделяют при этом большую долю ГПД (от 15 до 42 %).

В экспериментах по облучению твэлов с гелиевым подслоем при температуре поверхности топливного сердечника  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  и линейной мощности  $\sim 350\text{ Вт/см}$  не установлено однозначное влияние состава  $((\text{U,Pu})\text{C}$  или  $(\text{U,Pu})\text{C}+20\% (\text{U,Pu})_2\text{C}_3)$  на газовыделение, однако влияние выгорания и плотности было очевидным. Топливо с плотностью  $< 89\%$  ТП или имеющее свободный объем (поры + зазор)  $> 19\%$  выделяет большую часть газа даже при промежуточной температуре.

В твэлах с Na-подслоем выделение ГПД является более высоким, чем с He-подслоем, что, по-видимому, связано с растрескиванием топлива, что увеличивает поверхность газовыделения.

Было также обнаружено, что соотношение концентраций Kг:Хе в выделившемся газе отличается от аналогичного соотношения при их выходе в результате деления U или Pu при выгорании топлива. Эта аномалия связана, по-видимому, с различной растворимостью в матрице топлива предшественников этих двух ГПД.

Влияние выгорания и плотности на газовыделение из смешенного карбидного топлива показано на рис. 7.7.

Видно, что выделение ГПД из плотного топлива является незначительным и оставляет  $0,61\%$  на  $10000\text{ МВт}\cdot\text{сут/т}$ . В то же время топливо с более низкой плотностью выделяет существенно более значительную долю ГПД.

Полученные дуговой плавкой карбиды  $(\text{U,Pu})\text{C}$  при температурах  $780$  и  $1010\text{ }^{\circ}\text{C}$  после выгорания соответственно  $1,65$  и  $0,65\cdot 10^4\text{ МВт}\cdot\text{сут/т}$  имеют низкое газовыделение. В некоторых случаях объемы ГПД были меньше тех, которые могли образовывать ядра отдачи, что, по-видимому, обусловлено имплантацией последних в оболочку.

Облучение тепловыми нейтронами до выгорания  $9,0\cdot 10^4\text{ МВт}\cdot\text{сут/т}$  подтверждает низкое газовыделение ( $\leq 2,5\%$ ) из плотного топлива состава  $(\text{U,Pu})\text{C}$  или  $(\text{U,Pu})\text{C}+(\text{U,Pu})_2\text{C}_3$  при температуре ниже  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При облучении быстрыми нейтронами спеченного карбида  $(\text{U}_{0,85}\text{Pu}_{0,15})\text{C}_{1+x}$  с содержанием углерода  $5,32\text{ мас.}\%$  и плотностью  $60\%$  ТП было обнаружено неожиданно низкое газовыделение ( $< 2,5\%$ ), несмотря на высокие температуру облучения ( $1270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и выгорание от  $4,3$  до  $4,4\cdot 10^4\text{ МВт}\cdot\text{сут/т}$ .

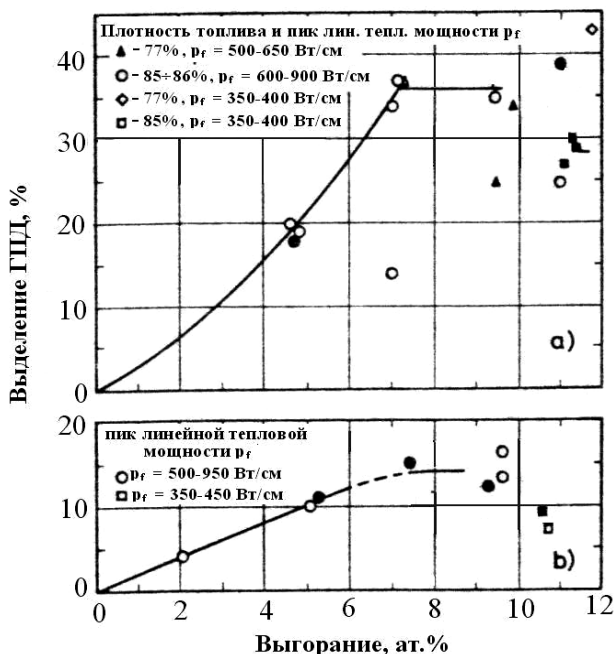


Рис. 7.7. Выделение ГПД при высоких значениях выгорания из смешанных карбидных топливных сердечников с гелиевым подслоем: *a* – плотность топлива от 77 до 86 % ТП, свободный объем 19 %; *b* – плотность топлива от 91 до 95 % ТП, свободный объем 18 %. Черные значки обозначают разрушенные твэлы

В экспериментах с длинными сердечниками было установлено, что после выгорания 44000 МВт·сут/г и температуре топлива 890 °С смешанные карбиды с плотностью 83,6 % ТП выделяли около 0,11 % ГПД. Не было обнаружено влияния технологии (плавленные в дуге или спеченные смешанные карбиды) на выход ГПД. Из микроструктурного анализа и путем расчетов было установлено, что часть топлива, находящегося при температуре ниже 1000 °С, выделяет менее 2 % газа, а часть топлива, имеющая температуру выше 1050 °С, выделяет от 26 до 56 % ГПД.

Были определены критические значения глубин выгорания при различных температурах, выше которых ГПД быстро выделяются из топлива:

8,8 ат.% ( $7,23 \cdot 10^4$  МВт·сут/г) при 900 °С;

7,1 ат.% ( $5,84 \cdot 10^4$  МВт·сут/т) при 1000 °С;  
4,4 ат.% ( $3,62 \cdot 10^4$  МВт·сут/т) при 1200 °С.

Для виброуплотненных сердечников твэлов, полученных из сферических частиц слегка застехиометрического состава с плотностью более 90 % ТП, газовыделение сильно зависит от выгорания.

Было обнаружено, что натриевый подслои в твэлах с карбидным сердечником способен удерживать от 10 до 20 % выделившихся ГПД.

При температуре  $T \leq 1100$  °С скорость выделения ГПД из карбидного топлива увеличивается линейно с корнем квадратным из температуры:

$$R = A + B \cdot T^{1/2}, \quad (7.1)$$

где  $A$  и  $B$  – постоянные. При более высоких температурах выделение ГПД имеет более сильную температурную зависимость.

В экспериментах по определению газовыделения из карбидного топлива было обнаружено выделение от 27 до 37 % ГПД после выгорания соответственно от 3,04 до  $5,75 \cdot 10^4$  МВт·сут/т. В других исследованиях после выгорания от 7,3 до  $8,7 \cdot 10^4$  МВт·сут/т выделялось от 14 до 28 % соответственно ГПД. Остальной газ находился в порах и только от 0,1 до 0,2 % – в решетке топлива.

Среди легирующих элементов, вводимых для стабилизации карбидов (Fe, Cr, Ti и Mo) или для улучшения их спекаемости (Ni или Cr), некоторое положительное влияние на снижение выхода ГПД было отмечено только для Cr.

Выделение ГПД из смешанных карбидов состоит из трех частей:

1) часть, которая обусловлена атомами отдачи, и не зависит от условий облучения, но зависит от геометрии топлива;

2) часть, выделяющаяся из внешних областей топлива, и пропорциональная корню квадратному из времени, экспоненциальной функции эффективной энергии активации, количеству топлива, находящегося в пределах этих областей и обратно пропорциональная температуре;

3) часть, которая выделяется из внутренней области топлива и зависит от различных факторов, включающих температуру центра, плотность, размер зерна и напряжения в топливе.

## 8. ПОВЕДЕНИЕ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ И ПЛУТОНИЯ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОПЛИВА, СОДЕРЖАЩЕГО ПРОДУКТЫ ДЕЛЕНИЯ, С ОБОЛОЧКОЙ ТВЭЛА

### 8.1. Поведение твердых продуктов деления

В кольцевой зоне путем измерения  $\beta$ - и  $\gamma$ -активности было установлено существование интерметаллических фаз, образованных продуктами деления (ПД). Они имели температуру плавления от 1100 до 1300 °С и поэтому затвердевали и оставались локализованными в этой изотермической зоне.

Распределение по радиусу таблеток UC таких ПД, как Zr, Nd, Mo и Pu после выгорания  $3,3 \cdot 10^4$  МВт·сут/т показано на рис. 8.1. Концентрация этих элементов у поверхности может в десять и более раз быть выше, чем в центре стержня.

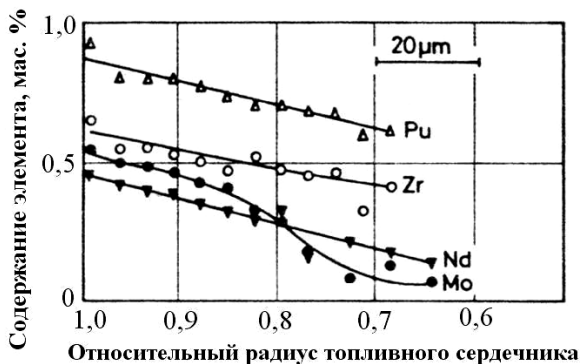


Рис. 8.1. Радиальное распределение Zr, Nd, Mo и Pu в топливном сердечнике из UC после выгорания 4 ат. %

По характеру взаимодействия с карбидной матрицей топлива различают следующие группы ПД:

- 1) полностью растворимые в UC: Zr, Nb, Y;
- 2) имеющие ограниченную растворимость в UC: Mo, PЗМ;
- 3) образующие тройные карбиды  $(U,M)C_2$  ( $M = Mo, Re$ ) и  $(U_2M')C_2$  ( $M' = Ru, Rh, Pd, Mo, Te$ );

4) образующие собственные карбиды:  $M = \text{Ba, Sr}$ ;  $M' = \text{La, Ce, Nb, Pr}$ , где  $\text{MC}_2$  и  $\text{M}'\text{C}_2$  не являются взаимно растворимыми;

5) образующие интерметаллические фазы  $\text{UM}_3$  с ураном:  $M = \text{Pd, Ru, Rh}$ ;

6) неметаллические, такие, как I, Sb и Se, которые могут образовывать соединения CsI или USbSe;

7) металлические, такие, как Cs и Rb, которые соединяются либо с U, либо с C.

В экспериментах с модельным карбидным топливом, имитирующим разные глубины выгорания, была отмечена зависимость фазового состояния ПД от стехиометрии карбидов урана.

В достехиометрическом карбиде  $\text{UC}_{1-x}$  были обнаружены следующие пять фаз:  $(\text{U, Zr, Mo, La, Ce, Pr, Nd})\text{C}$ , содержащая около 0,5 мас.% Mo и около 1,3 мас.% редкоземельных элементов;  $\text{UMoC}_2$ ;  $\text{U}_2(\text{Ru, Rh})\text{C}_2$ , имеющая около 14 мас.% Ru и 0,5 мас.% Rh;  $(\text{U, Zr, Ce, Pr, Nd, Sm})_{x_1} \cdot (\text{Ru, Rh})_{y_1}$ , содержащая около 0,3 мас.% растворенного углерода;  $(\text{U, Zr, Ce, Pr, Nd, Sm})_{x_2} \cdot (\text{Ru, Rh, Pd})_{y_2}$  (имеющая около 0,3 мас.% растворенного C), где  $x_1 > x_2$  и  $y_1 > y_2$ .

В застехиометрическом карбиде  $\text{UC}_{1+x}$  были идентифицированы следующие шесть фаз:  $(\text{U, Zr, Mo, Zr, Ce, Pr, Nd})\text{C}$ , содержащая 0,5 мас.% Mo и около 1,4 мас.% PЗМ;  $\text{U}_2\text{C}_3$ ;  $\text{UMoC}_2$ ;  $\text{U}_2(\text{Ru, Rh})\text{C}_2$ ;  $(\text{U, Zr})\text{Pd}_3(\text{Zr, Ce, Pr, Nd})\text{C}_{1,5+2,00}$ .

В модельном карбиде  $(\text{U, Pu})\text{C}$ , имитирующем выгорание  $14,0 \cdot 10^4$  МВт·сут/т, который гомогенизировали при 1800 °С, были обнаружены три фазы методом РФА:

1) фаза  $(\text{U, Pu})\text{C}$  с параметром решетки меньше на  $0,02 \text{ \AA}$ , чем исходный материал;

2) фаза типа  $\text{UMoC}_2$  (орторомбическая фаза);

3) фаза типа  $\text{U}_2\text{RuC}_2$  (объемно-центрированная тетрагональная фаза).

В облученных до выгорания от 3,3 до  $6,2 \cdot 10^4$  МВт·сут/т смешанных застехиометрических карбидах было обнаружено два типа выделений:

1) сложный карбид, имеющий металлический блеск, состава  $(\text{U, Pu})_2(\text{Tc, Ru, Rh})\text{C}_2$  и с высоким отношением U:Pu, равным 80:20, тогда как исходное соотношение в матрице составляло 85:15;

2) карбиды продуктов деления черного цвета и почти неотличимые от пор. Их состав (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm) карбид, (Cs, Sr, Ba, Zr, Ce, Tc) карбид и у оболочки (Sz, Ba, Y, Ce, Zr, U, Pu) карбид.

В стехиометрическом карбиде было обнаружено также два вида выделений:

1) интерметаллические фазы, имеющие состав  $A_3B_4$  и  $AB$ , где  $A = U, Pu, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm$  (2 % P) и  $B = Tc, Ru, Rh$ .

2) выделения смешанного карбида U и редкоземельных элементов с 18% U, который похож на полуторный карбид  $U_2C_3$  и содержит небольшое количество натрия (теплоносителя).

Фазы, присутствующие как в облученном, так и в модельном карбидах, почти идентичны. Наблюдаемые в модельных моно- и смешанном карбидах фазы приведены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Идентифицированные фазы в модельных карбидах UC и  $(U,Pu)C_{1+x}$  с имитированным выгоранием

Стехиометрический UC	Застехиометрический $(U,Pu)C_{1+x}$
$(U,Y,Zr,Mo,La,\dots,Sm)C$	$(U,Pu,Y,Zr,Mo,La,\dots,Sm)C$
$UMoC_x$	$(U,Pu)MoC_x$
$(U,La,\dots,Sm)_3(Tc,Ru,Rh)_4$	$(U,Pu)_2(Tc,Ru,Rh)C_2$
$(U,La,\dots,Sm)(Tc,Ru,Rh)$	(La, ..., Sm) карбид
$(U,La,\dots,Nd)C_{1,5}$	(Cs,Sr,Ba,Ce) карбид
(Sr,Ba,Ce) карбид	$(U,Pu,Sr,Y,Zr,Ba,Ce)$ карбид
	$(Sr,Ba)Pd_x$

В результате исследования смешанных карбидов и смешанных оксикарбидов, облученных до выгорания от 3,0 до  $8,2 \cdot 10^4$  МВт·сут/т были сделаны следующие заключения:

- в области топлива, где имеется температурный интервал от 1100 до 1200 °C фаза AB выделяется из смешанного карбида, где  $A = U, Pu$  лантаноиды, а  $B = Ru, Rh, Pd$ . Из смешанных оксикарбидов выделяется фаза  $(U,Pu)_x(Ru,Rh,Tc)C_y$ , где  $x$  имеет значения между 1,5 и 3,0, а  $y$  – между 0,5 и 0,7;

- серая фаза у трещин оксикарбидов содержит Pu и лантаноиды (Lan) и имеет состав смешанного оксида  $(Pu, Lan)O_{2-x}$ .

## 8.2. Распределение плутония

Количественное определение отношения Pu:U в микроскопических областях топливного сердечника показало, что существует локальное увеличение концентрации плутония. Оно имеет место в застехиометрических смешанных карбидах  $(U, Pu)C + (U, Pu)_2C_3$  в местах, где существует более высокая концентрация углерода, и в стехиометрических карбидах  $(U, Pu)C$  в местах с пониженной концентрацией углерода и аккумуляцией ПД, таких, как Ru, Pd, Rh, Tc и Nd.

Первый эффект может быть объяснен различным распределением Pu в фазах  $(U, Pu)C$  и  $(U, Pu)_2C_3$ , когда эти фазы находились в равновесии. Второй эффект связан со стабилизацией плутония в интерметаллических фазах продуктами деления.

При большой линейной мощности твэла возникает значительный радиальный температурный градиент в топливе, который может вызывать миграцию плутония. Исследование паровой фазы над системой U-Pu-C показало, что:

- 1) плутоний является доминирующей компонентой в паре над образцом U-Pu-C;
- 2) парциальное давление Pu увеличивается с увеличением отношения  $Pu:(U+Pu)$ ;
- 3) плутоний по разному распределяется в фазах  $(U, Pu)C$  и  $(U, Pu)_2C_3$ ;
- 4) присутствие фазы  $(U, Pu)_2C_3$  в смешанном карбиде незначительно влияет на испарение системы U-Pu-C от 2000 до 2500 К.

Измерение радиального профиля в облученном сердечнике из смешанного карбида показало, что имеет место расслоение компонентов топлива, характер которого показан на рис. 8.2. Массоперенос в карбидном топливе является незначительным и не может создать такие эффекты, какие имеют место в оксидном топливе. Плутоний конденсируется на половине пути к краю таблетки и превращается в карбид до того, как достигнет поверхности топлива. Уменьшение концентрации плутония по направлению к поверхно-

сти топлива объясняется, по-видимому, ускоренным выгоранием у поверхности вследствие эффекта самоэкранирования.

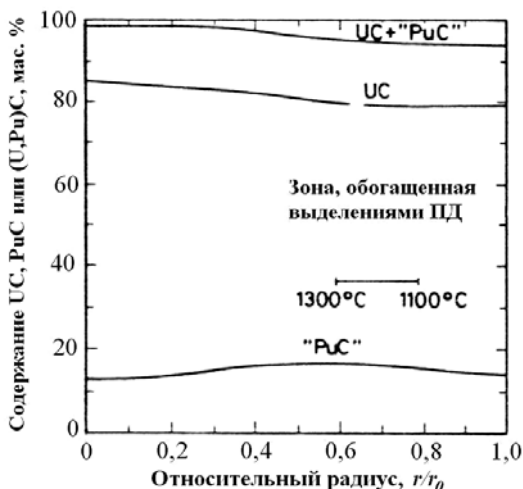


Рис. 8.2. Радиальные профили U и Pu в смешанных карбидном топливном сердечнике после выгорания 4 ат.%

Возможный механизм переноса Pu в смешанных карбидах, содержащих относительно большие примеси кислорода, может заключаться в следующем. Над карбидами существует достаточно высокое давление CO, которое осуществляет перенос кислорода от центра к периферии, вследствие чего происходит образование оксидных фаз, а в наиболее горячих областях топлива одновременно с ними образуется металлическая фаза U+Pu.

В горячей области облученного смешанного карбида (U,Pu)C была обнаружена светлая фаза, которая имеет высокую концентрацию Pu (32%) и содержит некоторое количество углерода. По-видимому, она представляет расплавившийся во время облучения сплав (U,Pu), который был загрязнен углеродом вследствие контакта с карбидной матрицей в интервале 1300-1600 °C.

На периферии смешанного карбидного топлива, содержащего примеси кислорода, было обнаружено присутствие оксидных включений после выгорания  $4,35 \cdot 10^4$  МВт·сут/т. Они имели значительно более высокое отношение Pu:U, чем карбидная матрица.

### 8.3. Взаимодействие топлива, содержащего продукты деления, с оболочкой твэла

Микроанализ продуктов реакции между  $(U,Pu)C$  или  $(U,Pu)C+10\% (U,Pu)_2C_3$  и оболочкой из стали из стали 304 или инколомом 800 после выгорания  $3,5 \cdot 10^4$  МВт·сут/т показал наличие зон взаимодействия для  $(U,Pu)C$ , где имелись главным образом Pu и Ni с малыми концентрациями U, Fe и ПД: Ru, Rh, Mo и Tc. Вокруг этих зон оболочка имела повышенную концентрацию Cr, но меньшую концентрацию Fe и Ni.

Реакционная зона взаимодействия оболочки с  $(U,Pu)C+10\%(U,Pu)_2C_3$  оказалась менее подверженной воздействию ПД. Она содержала лишь малые количества U и Pu и была подвержена главным образом науглероживанию.

После выгорания  $3,04 \cdot 10^4$  МВт·сут/т при линейном тепловыделении 1300 Вт/см была обнаружена реакционная зона толщиной около 10 мкм между стехиометрическим карбидом  $(U,Pu)C$  и сталью AISI 316. В этой ограниченной зоне было установлено присутствие главным образом Ni и Pu наряду с малыми количествами U, Fe и Cr. В зонах взаимодействия наблюдались разные ПД. Например, в одной зоне присутствовали Te, Be, Zr, Rh, Mo и Tc, в двух других – Nd и Ce, а в четвертой – Pd, Pr, Sr и Pu. Ни в одном случае не было обнаружено проникновение продуктов деления в оболочку за исключением одного случая, когда осколочные лантаноиды были найдены на глубине 25 мкм от края оболочки.

#### Список литературы

1. Скоров Д.М., Бычков Ю.Ф., Дашковский А.И. Реакторное материаловедение. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1979.
2. Котельников Р.Б. и др. Высокотемпературное ядерное топливо. – М.: Атомиздат, 1978.
3. Решетников Ф.Г. и др., Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов ядерных реакторов. В 2-х частях./Под ред. Ф.Г. Решетникова. – М.: Энергоатомиздат, 1995.

Юлий Григорьевич Годин  
Андрей Вадимович Тенишев

КАРБИДНОЕ ЯДЕРНОЕ  
ТОПЛИВО

Учебное пособие

Редактор *Е.Н. Кочубей*

---

Подписано в печать 31.10.2007.	Формат 60×84 1/16
Объем 4,25 п.л. Уч. изд. л. 4,25.	Тираж 200 экз.
Изд. № 4/13.	Заказ

Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет). 115409, Москва, Каширское шоссе, 31  
Типография издательства «Тривант», г. Троицк Московской обл.