

УДК 621.039.542.394

Анализ условий получения карбидного горючего повышенной чистоты методом восстановления окислов углеродом и изучение поведения примесей кислорода и углерода в присутствии продуктов деления

КОТЕЛЬНИКОВ Р. Б., БЕЛЕВАНЦЕВ В. С., БАШЛЫКОВ С. Н., ТИТОВ Г. В., ЗЕЛЯНИН В. А., АНУЧКИН А. М.

Применение карбидного горючего в быстрых реакторах является одним из возможных путей достижения высоких экономических показателей [1, 2]. К числу наиболее перспективных способов получения карбидного горючего в промышленных масштабах относится восстановление окислов углеродом [3—5]. Некоторые вопросы, связанные с получением карбидного горючего этим способом и его последующим использованием, носят дискуссионный характер и требуют дальнейших исследований. В частности, это относится к выявлению оптимальных условий получения карбидного горючего с минимальным загрязнением кислородом и углеродом, а также к изучению поведения этих примесей в условиях облучения.

Проводившееся расчетное и экспериментальное определение температуры начала реакции взаимодействия окислов урана и плутония с углеродом [6, 7] не дало полного согласия результатов. В связи с этим на основе последних термодинамических данных (табл. 4) была рассчитана по способу Пурбэ [8] зависимость кислородного потенциала в системе $U-C-O$ от температуры и построена соответствующая

диаграмма (рис. 1). Свободная энергия образования $UC_{1-x}O_x$ была рассчитана по уравнению

$$\Delta F = (1-x)\Delta F_{UC} + 4,576T(1-x)\lg(1-x) + x\Delta F_{UO} + 4,576Tx\lg x$$

в предположении образования идеальных твердых растворов $UC-UO$. Предельная растворимость кислорода в UC была принята равной 17,5 ат. % [12].

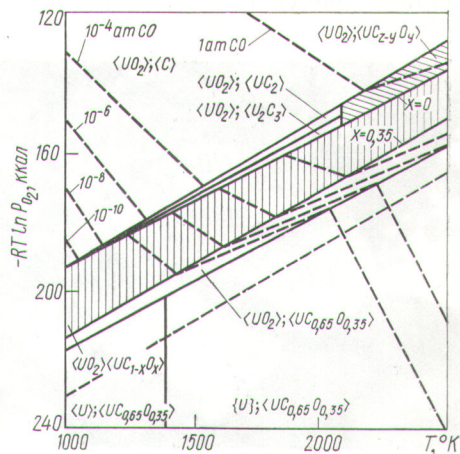
Найденные по диаграмме Пурбэ минимальные температуры реакций при различном давлении приведены в табл. 2, откуда видно, что реакция получения монокарбида урана путем взаимодействия двуокиси урана с углеродом при соответствующих условиях может протекать в области сравнительно низких температур.

Равновесное содержание кислорода, растворенного в монокарбиде урана, зависит от температуры и парциального давления CO . Согласно данным Поттера [13], в области обычно используемых на практике режимов получения монокарбида урана карботермическим методом ($T \approx 2000$ К, остаточное давление газов 10^{-3} — 10^{-4} мм рт. ст.) равновесное содержание кисло-

Термодинамические характеристики соединений в системе $U-C-O$

Таблица 4

Соединения	Уравнения ΔF , ккал/моль	Температурная область, К	Литература
$CO_{(г)}$	$-26\,700 - 20,95\,T$	298—2500	[9]
$UO_{2(тв)}$	$-258\,000 + 40,00\,T$	298—1405	
	$-258\,300 + 40,50\,T$	1405—2000	[9]
$UO_{(г)}$	$-124\,200 + 22,46\,T$	298—2500	[10]
$CO_{(тв)}$	$-24\,260 - 1,12\,T$	298—1200	
	$-25\,500$	1000—2200	[11]
$UC_{2(тв)}$	$-21\,300 - 3,00\,T$	298—2200	[11]
$U_2C_{3(тв)}$	$-22\,240 - 1,96\,T$	1100—1400	
	$-24\,250 - 1,20\,T$	1400—2000	[11]
$UC_{0,65}O_{0,35(тв)}$	$-58\,150 + 5,83\,T$	298—1200	
	$-58\,950 + 6,56\,T$	1000—2200	

Рис. 1. Диаграмма Пурбэ для системы $U-O-C$

Зависимость минимальной температуры получения карбидов урана и металлического урана от давления СО при взаимодействии двуокиси урана и углерода

Парциальное давление СО		Минимальная температура реакции (°C) с образованием		
мм рт. ст.	ат	UC ₂	UC	U
7,6·10 ²	1	1950	—	—
7,6·10 ⁻²	10 ⁻⁴	1260	1480	—
7,6·10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	1140	1250	2270
7,6·10 ⁻⁶	10 ⁻⁸	880	1050	1980
7,6·10 ⁻⁸	10 ⁻¹⁰	770	930	1770

рода в продукте должно составлять значительно меньше 0,05 масс. %. Трудности практического получения монокарбида с таким низким содержанием кислорода, очевидно, связаны с механизмом реакции и отклонениями состава и давления СО в микрообъемах шихты от усредненных значений.

Для уточнения механизма массопереноса при реакции двуокиси урана с углеродом исследовалась микроструктура продуктов реакции, полученных при различных условиях. В качестве исходных материалов использовались двуокись урана с крупностью частиц 2—10 мкм и удельной поверхностью 3,4 м²/г и углерод в различной форме (сажа, природный графит, порошок искусственного графита и др.).

Порошкообразные компоненты тщательно перемешивались, брикетировались и нагревались в вакууме 1·10⁻⁴ мм рт. ст. при температурах от 1600 до 2000 °C в течение 10—20 мин. Полученные продукты подвергались металлографии-

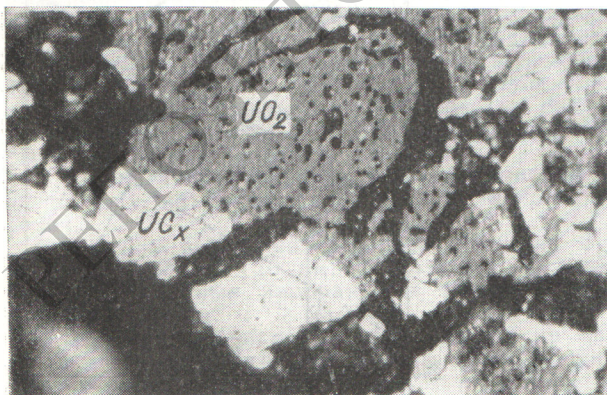


Рис. 2. Микроструктура продуктов реакции после взаимодействия двуокиси урана с углеродом в течение 10 мин при 1600°С

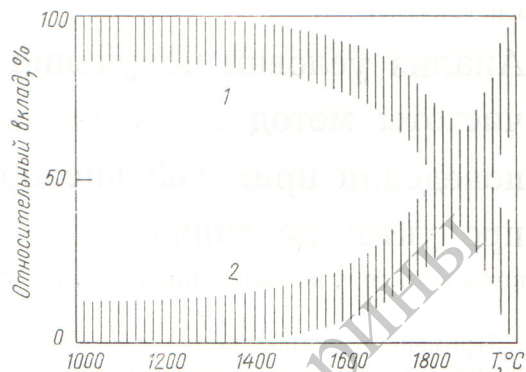


Рис. 3. Относительный вклад различных механизмов массопереноса при карбидизации двуокиси урана:

1 — диффузионный; 2 — испарение—конденсация

ческому исследованию, которое показало, что карбидная фаза образуется в виде отдельных участков на зернах двуокиси урана (рис. 2); форма и структура пор исходной двуокиси урана сохраняются и после превращения ее в карбид; нигде не отмечалось наличия карбидной фазы на частицах графита; не обнаруживалось сплошных оболочек карбидной фазы на зернах двуокиси.

Эти особенности микроструктуры удовлетворительно согласуются с предположением о том, что основным механизмом массопереноса в данных условиях являлась диффузия углерода в двуокись урана (в твердой фазе). Признаки массопереноса путем испарения двуокиси с последующей конденсацией и взаимодействием с углеродом были обнаружены лишь для температуры выше 1800°С при нагревании таблеток чистой двуокиси урана в сажевой засыпке. В этих условиях в зонах верхнего торца и боковой поверхности таблеток карбидный слой образовывался на саже (при значительном зазоре между таблеткой двуокиси), а в зоне нижнего торца при наличии контакта с сажей наблюдалось четко выраженное диффузионное проникновение углерода в двуокись урана с образованием карбидного слоя. Ориентировочная оценка вклада различных механизмов массопереноса в процессе взаимодействия двуокиси урана с углеродом в вакууме по полученным данным представлена на рис. 3.

В реальных условиях производства полученное карбидное горючее будет, очевидно, иметь определенное содержание примесей кислорода и углерода, которые, как это показано в ряде работ, могут влиять на процессы химического взаимодействия с оболочкой твэлов и распуха-

Химический состав образцов из
монокарбида урана, содержащего
имитаторы осколочных элементов

Таблица 3

Элемент	Содержание, вес. %		Среднеквадратическая ошибка анализа, %
	по шихте	после отжига	
U	88,90	88,0	1
C	5,3	5,3	2
Zr	0,75	0,70	1
Mo	0,92	0,90	0,5
Y	0,06	0,05	12
Ce	0,70	0,52	12
La	0,33	0,3	12
Nd	0,91	0,90	12
Pr	0,30	0,20	12
Sm	0,21	0,20	12
Ru	0,86	0,80	20
Pd	0,54	0,50	20
Sr	0,13	0,10	10
Ba	0,38	0,20	10
O	0,06	0,30	12
N	0,09	0,09	15
Fe	—	0,05	5

ние [10]. Поведение примесей кислорода и углерода в условиях глубокого выгорания исследовалось путем введения в монокарбид урана имитаторов осколочных элементов с последующим исследованием состава фаз. В качестве исходных материалов использовались порошки полученного карботермическим методом монокарбида урана, легированного Zr, Mo и Y, гидриды Ce, La, Nd, Pr, Sm, Ba, Sr и металлические Ru и Pd. Количество вводимых добавок — имитаторов продуктов деления примерно соответствовало выгоранию 8—10 % тяжелых атомов. Горячее прессование смесей порошков проводилось при температуре до 1500° С, после чего образцы отжигались в герметичных молибденовых ампулах при 1500° С в течение 100 ч.

Все операции приготовления образцов проводились в атмосфере сухого аргона. Исследовались химический и фазовый составы с использованием рентгеновского микроанализатора «Самес» (табл. 3 и 4, рис. 4).

Результаты анализа фазового состава хорошо согласуются с ранее опубликованными работами [15, 16] и исследованиями состава облученного карбидного горючего [14, 17]. Дополнительно следует отметить, что редкоземельные и щелочноземельные элементы реагируют с избытком кислорода, образуя соответствующие оксиды. Отмечавшийся ранее факт исчезновения примесей дикарида в облученном монокар-

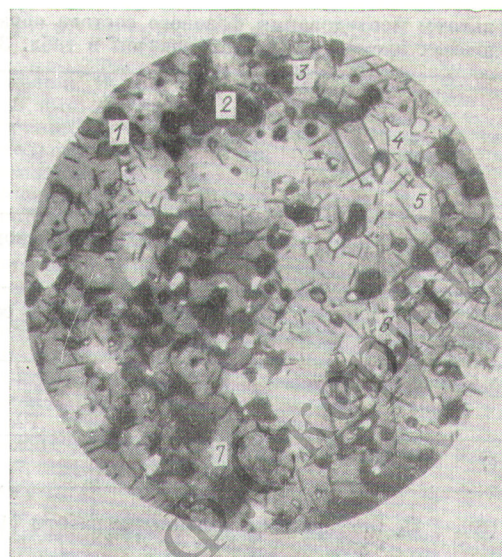


Рис. 4. Микроструктура монокарбида урана, содержащего имитаторы осколочных элементов (×500):

1 — BaO·SrO; 2 — (U, P. З. Э.)₂C₃; 3 — (P. З. Э., Y)₂O₃; 4 — ZrC; 5 — (U_{0,993}Mo_{0,007})C; 6 — UMoC₂; 7 — U(Ru, Pd, Rh)₃.

биде урана [18, 19] объясняется, очевидно, тем, что кислород, стабилизирующий дикарибид, связывается осколочными элементами.

Избыточные, т.е. оставшиеся после взаимодействия с кислородом редкоземельные элементы, могут далее реагировать с избыточным углеродом, образуя полуторные карбиды, растворяющиеся в U₂C₃. Рутений и палладий, а также, по-видимому, и родий взаимодействуют с карбидом, образуя интерметаллическое соединение типа UMe₃, и увеличивают количество активного углерода приблизительно на 0,005 % на каждый процент выгорания урана. Цирконий

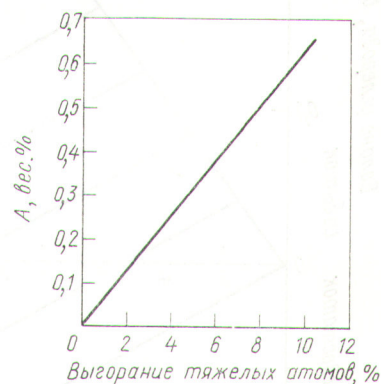


Рис. 5. Зависимость количества кислорода A, связываемого осколочными элементами (P.З.Э. Y + Ba + Sr), от глубины выгорания монокарбида урана

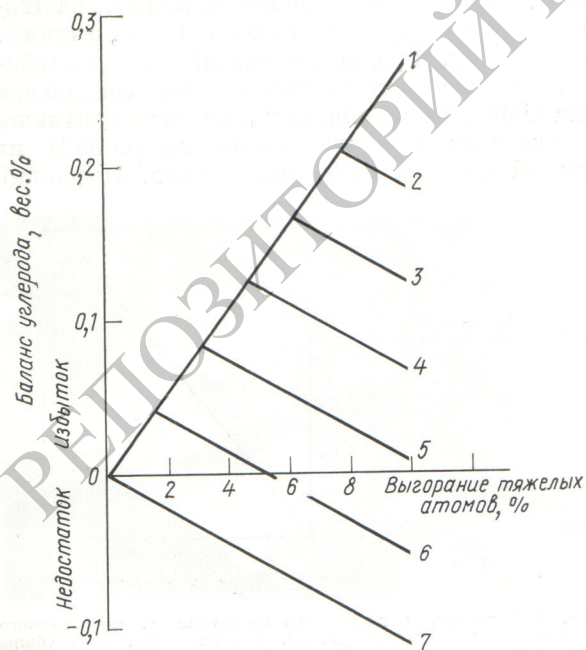
Результаты исследования фазового состава образцов УС, содержащих имитаторы осколочных элементов (состав показан в табл. 3)

Таблица 4

Название фазы	Микротвердость, кг/мм ²	Микрорентгеноспектральное исследование	
		Состав фазы	Содержание элементов, вес. %
Монокарбид урана с растворенным* молибденом	1100±40	U Mo	90 Следы
Полуторный карбид урана с растворенными редкоземельными элементами и иттрием**	1550±30	U Р.З.Э., Y	90 0,82
UMoC ₂	1400±30	U Mo	70 24
ZrC	2900±100	Zr	90
U(Ru, Pd) ₃ (по аналогии с данными работы [14])	540±20	U Pd Ru	46 8 22
Твердый раствор полуторных окислов редкоземельных элементов и иттрия	—	Р.З.Э., Y	80
Твердый раствор окислов бария и стронция	—	Ba Sr	Следы

* Период решетки 4,955 Å.

** 8,093±0,001 Å.



образует карбид, который в реакторных условиях, очевидно, будет растворяться в карбидной основе. Основная часть молибдена участвует в образовании сложного уран-молибденового карбида.

На основе указанной схемы химических реакций рассматриваемых осколочных продуктов были оценены (рис. 5 и 6) изменения содержания примесей кислорода (растворенного в монокарбиде) и углерода (в виде дикарбида) в процессе облучения [20].

По результатам определения фазового состава материала, имитирующего горючее на основе монокарбида урана после выгорания 10 % тяжелых атомов, была рассчитана его теоретическая плотность, оказавшаяся равной 13,4 г/см³. Эта характеристика позволила получить приблизительно величину твердого распухания, составившую 0,4 % на 1 % выгорания.

Р и с. 6. Влияние глубины выгорания на баланс углерода в монокарбиде урана при различном исходном содержании кислорода: 1 — ≥ 0,64 % в исходном карбиде; 2 — 0,5 %; 3 — 0,4 %; 4 — 0,3 %; 5 — 0,2 %; 6 — 0,1 %; 7 — 0 %

Выводы

1. Проведен термодинамический анализ системы $U-C-O$ методом Пурбэ. На основе построенной диаграммы определены минимальные температуры получения карбидов урана и металлического урана из двуокиси урана.

2. Проведен анализ возможных механизмов массопереноса реагентов при получении карбидов из окислов. Основной вклад в массоперенос в системе UO_2-C при температуре до $1800^\circ C$ вносит диффузия компонентов через слой продуктов реакции. Вклад процесса испарения двуокиси урана в механизм массопереноса становится заметным при температурах выше $2000^\circ C$.

3. Изучен фазовый состав образцов застехиометрического карбида урана, содержащего имитаторы осколочных элементов (Zr, Mo, Y, Pd, Ce, La, Nd, Pr, Sm, Ba, Sr, Ru) в количестве, соответствующем 10% выгорания.

4. На основе схемы химических реакций рассматриваемых осколочных продуктов оценено изменение содержания примесей кислорода (растворенного в монокарбиде) и углерода (в виде дикарбида) в процессе облучения.

5. Рассчитанное твердое распухание карбидного горючего составило 0,4% распухания на 1% выгорания.

Авторы благодарят Н. Т. Чеботареву, О. Н. Уткину, Г. Л. Зверева за помощь, оказанную в проведении исследований и при обсуждении результатов.

Поступила в Редакцию 7/II 1975 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин И. С. и др. «Атомная энергия», 1971, т. 30, вып. 2, с. 211.
2. Головин И. С. и др. Там же, с. 216.
3. Котельников Р. Б. и др. Ядерное топливо. М., Атомиздат, 1969.
4. Ахачинский В. В., Башлыков С. Н. «Атомная энергия», 1969, т. 27, вып. 6, с. 524.
5. Parkinson N. and Russel L. In: Proc. Intern. Symp. «The preparation and fabrication of carbides, a review of United Kingdom experiences». Washington, 3-8 May 1969, p. 51.
6. Меерсон Г. А. и др. «Атомная энергия», 1960, т. 9, вып. 5, с. 387.
7. Ainsley R. e.a. In: «New Nuclear Materials Including Non-Metallic Fuels». Vienna, IAEA, 1963, v. 1, p. 507.
8. Pourbaix M., Rorieve-Boute C. «Discussions Faraday Soc.», 1948, p. 139; 223.
9. Holley C. «J. Nucl. Mater.», 1974, v. 51, p. 36.
10. Steele B. «J. Nucl. Mater.», 1970, v. 35, p. 1.
11. Kubaschewsky O., Evans E., Alcock C. Metallurgical thermochemistry, 4th ed., Pergamon Press, 1967.
12. Potter P. «J. Nucl. Mater.», 1972, v. 42, p. 1.
13. Potter P. In: Proc. IAEA Symp. «Panel on thermodynamic of nuclear carbides». Vienna, 9-13 Sept. 1968, PL-307.
14. Bramman J., Sharpe R. «J. Nucl. Mater.», 1971, v. 38, p. 2.
15. Holleck H., Stailos E. In: Proc. IAEA Conf. «Behaviour and Chemical State of Irradiated Ceramic Fuels». Vienna, 7-11 Aug. 1972, p. 361.
16. Lorenzelli N., Marcon. C. J. Ibid., p. 99.
17. Kleykamp H. «J. Nucl. Mater.», 1973, v. 47, p. 3.
18. Ибрагимов Ш. Ш. «Атомная энергия», 1971, т. 30, вып. 1, с. 3.
19. Lambert J., Paris R. AERE-R-6740, Harwell, 1971.
20. Findlay J. [15], p. 31.