

УДК 661.8:669.82

EDN UTBJJN

## АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ ПРИМЕСЯМИ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА В МОНОНИТРИДНОМ ТОПЛИВЕ (UN, UPuN) ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ В РЕАКТОРАХ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

**Б.Д. Рогозкин****АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва**

Для объяснения результатов радиационных испытаний и обоснования допустимого содержания примесей С и О в монокридном топливе UN, UPuN проведены анализ химических реакций между ними и реакторные испытания. Показано, что взаимодействие между С и О в монокридном топливе происходит до температуры 1100 °С с образованием СО и СО<sub>2</sub>, а выше ее - в основном СО. При температуре ниже 800 °С СО разлагается на С и СО<sub>2</sub>. Термодинамический расчет показал, что в диапазоне 600-2000 °С при общем давлении СО и СО<sub>2</sub> от 1 до > 1000 атм. есть вероятность протекания реакций окисления монокридного топлива оксидами углерода с образованием оксидов U, Pu, азота и конденсированной фазы углерода. Образовавшийся в результате химических реакций углерод должен осаждаться на наиболее холодных частях твэла – на внутренней поверхности оболочки (600-700 °С). В этих условиях высокоактивный углерод образует карбиды и твердые растворы с Fe, Ni и Cr, что должно приводить к науглероживанию (охрупчиванию) оболочки и потере ею необходимых механических свойств.

Расчеты показали, что при использовании монокридного топлива плотностью 85% тп, содержащего более 0,2% углерода и кислорода каждого, в реакторах на быстрых нейтронах в неравновесных условиях и отсутствии открытой пористости при температурах 1100 – 1800 °С может создаваться давление СО в порах топлива в сотни и тысячи атмосфер. Это должно вызывать дополнительное распухание топлива и ухудшать эксплуатационные характеристики твэлов.

Проведенные радиационные испытания твэлов с UN, UPuN, содержащих по 0,15 - 0,5% углерода и кислорода, в реакторах БР-10, СМ-2, МИР, БОР-60 при линейной мощности от 400 до 1000  $\frac{\text{Вт}}{\text{см}}$  до выгорания 4-12% т.а. подтвердили предварительные выводы химического анализа и показали необходимость не превышать в монокридном топливе UN, UPuN содержание углерода и кислорода 0,15 – 0,2% каждого

**Ключевые слова:** реактор на быстрых нейтронах, монокридное урановое, смешанное уран-плутониевое топливо, содержание, углерод, кислород, химические реакции, оксиды углерода, коррозия, оболочка, твэл, распухание, реакторные испытания, допустимое содержание.

---

## ANALYSIS OF REACTIONS BETWEEN CARBON AND OXYGEN IMPURITIES IN MONONITRIDE FUEL (UN, UPuN) DURING OPERATION IN FAST NEUTRON REACTORS

**B.D. Rogozkin****JSC « A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials », Moscow**

To explain the results of radiation tests and to justify the permissible content of C and O impurities in mononitride fuel UN, UPuN, the chemical reactions between them were analyzed and reactor tests were under way. It has been shown that the interaction between C and O in mononitride fuel occurs up to a temperature of 1100 °C with the formation of CO and CO<sub>2</sub>, and above it mainly CO. At temperatures below 800 °C, CO decomposes into C and CO<sub>2</sub>. Thermodynamic calculations showed that in the range of 600-2000 °C with a total pressure of CO and CO<sub>2</sub> from 1 to >1000 atm. there is a possibility of oxidation reactions of mononitride

*fuel with carbon oxides with the formation of oxides of U, Pu, nitrogen and condensed phase of carbon. The carbon formed as a result of chemical reactions should be deposited on the coldest parts of the fuel element - on the inner surface of the cladding (600-700 °C). Under these conditions, highly active carbon forms carbides and solid solutions with Fe, Ni and Cr, which should lead to carburization (embrittlement) of the shell and its loss of the necessary mechanical properties.*

*Calculations have shown that when using mononitride fuel with a density of 85% TP, containing more than 0.2% carbon and oxygen each, in fast neutron reactors under nonequilibrium conditions and the absence of open porosity at temperatures of 1100 - 1800 °C, a CO pressure in the pores of the fuel can be created in hundreds and thousands of atmospheres. This should cause additional swelling of the fuel and degrade the performance characteristics of the fuel rods.*

*Radiation tests of fuel rods with UN, UPuN, containing 0.15 - 0.5% carbon and oxygen each, in reactors BR-10, SM-2, MIR, BOR-60 at linear power from 400 to 1000 before burnout 4-12% t.a. confirmed the preliminary conclusions of chemical analysis and showed the need not to exceed the carbon and oxygen content of 0.15 - 0.2% each in mononitride fuel UN, UPuN.*

**Key words:** fast neutron reactor, uranium mononitride, mixed uranium-plutonium fuel, content, carbon, oxygen, chemical reactions, carbon oxides, corrosion, shell, swelling, reactor tests, acceptable content.

## Введение

Мононитридное топливо по совокупности физико-химических и радиационных свойств, технологии изготовления и регенерации считается наиболее перспективным для реакторов на быстрых нейтронах [4]. Результаты проведенных радиационных испытаний мононитридного уранового (UN) и смешанного UPuN топлива в реакторах на быстрых и тепловых нейтронах показали, что содержание в нем примесей С и О более 0,2% каждой приводит к выходу из строя (разгерметизации) твэлов. Такой общий вывод сделан на основании статистических данных реакторных испытаний по количеству вышедших из строя твэлов. Поэтому рекомендуется в изготавливаемом мононитридном топливе не превышать эту концентрацию углерода и кислорода. Для его изготовления в промышленном масштабе принят карботермический процесс из исходных оксидов урана, плутония с использованием углерода и азота.

Целью данной работы является анализ возможных химических реакций между углеродом и кислородом, находящихся в виде примесей в мононитридном топливе, определение влияния СО и СО<sub>2</sub> (продуктов реакций между ними) на процессы карбидизации оболочки и распухания топлива, а также реакторные испытания мононитридного топлива (UN, UPuN), содержащего различное количество углерода и кислорода в интервале от 0,1 до 0,5% масс каждого.

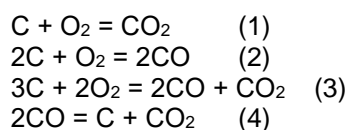
Причинами разгерметизации твэлов с мононитридным топливом называют химическое взаимодействие его с оболочкой из нержавеющей стали, повышенное распухание топлива,

снижение механических свойств оболочки.

По поводу химического взаимодействия топлива с оболочкой следует сделать следующее пояснение. В таблице 1 приведены термодинамические свойства индивидуальных соединений нитридов U, Pu и важнейших продуктов деления. Нитриды U, Pu и продукты деления обладают большей величиной свободной энергии образования (энергией Гиббса), чем элементы, составляющие нержавеющую сталь. Поэтому вероятность химического взаимодействия мононитридного топлива с оболочкой ничтожна. Проведенные в ФЭИ, ВНИИНМ и НИИАР исследования совместимости в до- и реакторных условиях это подтвердили, например [5, 10, 11, 12, 15, 16, 17].

В [1] рассматривается коррозия оболочки твэлов из аустенитной стали при взаимодействии с нитридным топливом. В статье дается рекомендация по введению хрома в мононитридное топливо для снижения отрицательного влияния свободного углерода, находящегося в нем. Рекомендация авторов статьи, по нашему мнению, дается для случая использования в промышленном масштабе бракованного по содержанию углерода и кислорода мононитридного топлива (UN, UPuN).

Взаимодействие углерода с кислородом протекает при 600–1800 °C по реакциям



Эти реакции рассматриваются авторами применительно к мононитриднему топливу, в котором они находятся.

Таблица 1

Термодинамические свойства индивидуальных соединений нитридов U, Pu  
и некоторых продуктов деления

Нитрид	Реакции образования из элементов	Стандартная теплота образования, $\Delta H^{\circ}_{298}$ , ккал/моль	$S^{\circ}_{298}$	$\Delta G=A+BT$ , кал	T область, K
Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	3Ba (т)+N <sub>2</sub> (г) →Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (т)	-81,5±7,5	36,4±2,0	-90700+57,5T	300-1000
CeN	Ce(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) →CeN(т)	-78,0±6,0		-78100+25,0T	300-1000
LaN	La(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) →LaN(т)	-71,5±4,0	10,6±1,1	-72100+25,0T	300-1000
Mo <sub>2</sub> N	2Mo(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) → Mo <sub>2</sub> N(т)	-16,6±0,5	21,0	-15900+14,0T	300-1000
NdN	Nd(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) →NdN(т)	-71,6		-71100+25,0T	300-1000
PrN	Pr(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) →PrN(т)	-69,5		-75000+25,0T	300-1000
Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	3Sr(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) → Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> (т)	-93,4±5,0	29,5±2,5	-77000	298
YN	Y(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) → YN(т)	-71,5±5,0	9,0±1,2	-71500+25,0T	300-1000
ZrN	Zr(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) → ZrN(т)	-88,0±0,6	9,3±0,3	-87000+22,3T	300-1130
ZrN	Zr(ж)+1/2N <sub>2</sub> (г) → ZrN(т)			-87900+23,1T	1130-1500
UN				-71070+20,6T	
UN	U(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) →UN(т)	-70,4±1,0	15,0±0,1	-70000+20,5T	300-1405
UN	U(ж)+1/2N <sub>2</sub> (г) →UN(т)	-69,4±2,5	30,8±0,3	-71200+21,5T	1405-2000
UN <sub>1,54</sub>	UN(т)+0,27N <sub>2</sub> (г) →UN <sub>1,54</sub> (т)			-15200+9,3T	600-1600
PuN	Pu(ж)+1/2N <sub>2</sub> (г) →PuN(т) Pu(т)+1/2N <sub>2</sub> (г) →PuN(т)	-71,5±1,6 -71,5±1,6	17,3±0,6	-72377+23,3T -70640+21,6T	298-2000 1600-2000
U <sub>0,8</sub> Pu <sub>0,2</sub> N	U <sub>0,8</sub> Pu <sub>0,2</sub> +1/2N <sub>2</sub> (г) → U <sub>0,8</sub> Pu <sub>0,2</sub> N			-71486+19,8T	298-2500
NpN	Np(ж)+1/2N <sub>2</sub> (г) →NpN(т)			- 102055,45+23 ,66T	1700-2100
AmN	Am(ж)+1/2N <sub>2</sub> (г) →AmN(т)	-70,268			1600
Cr <sub>2</sub> N	→ Cr <sub>2</sub> N			-24100+13,7T	400-1400
Fe <sub>2</sub> N	→ Fe <sub>2</sub> N			-900+11,3T	300-1200
Fe <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	→ Fe <sub>3</sub> N <sub>4</sub>			-2900+11,9T	300-1200

Ввиду малых концентраций C и O и их скоростей диффузии в моноснитридном топливе взаимодействие между ними протекает в течение длительного времени (сотни и тысячи часов). Необходимо оценить условные температурные области существования CO и CO<sub>2</sub>, образующихся в результате реакций (1-4), их объемы при разных температурах. Система C-O изучается давно применительно к восстановительным металлургическим процессам. На рис. 1

представлен график равновесия реакции  $C+CO_2 \rightleftharpoons 2CO$  в зависимости от температуры и общего давления смеси газов CO+CO<sub>2</sub> [8]. Поскольку температура топлива в условиях эксплуатации в реакторе будет достигать 1700-1800 °C, необходимо дополнить этот график данными по составу газовой фазы CO+CO<sub>2</sub> при более высоких температурах и давлениях. Кислород и углерод в моноснитридном топливе

(UN, UPaN) находятся в виде оксидов и монокарбидов U и Pu. Есть данные, что в определенном диапазоне концентраций углерода и кислорода могут образовываться оксикарбиды или, в присутствии азота, оксикарбонитриды U, Pu. Для упрощения анализа реакций условно приняли, что C и O находятся в UN, UPuN в элементарном состоянии.

В различных быстрых реакторах расчетная температура монокридного топлива в центре сердечника меняется от ~1800 °C в начале до 1100 °C в конце облучения или от ~1500 °C

до ~900 °C соответственно. Температура между внешней поверхностью сердечника и внутренней поверхностью оболочки твэла находится в интервале температур 800-600 °C. Образующиеся оксиды углерода и ГПД мигрируют из зоны высоких температур в зону более низких температур и давлений (под оболочку твэла). Целесообразно оценить вероятность протекания реакций между монокридным топливом и оксидами углерода в диапазоне температур 1800-600 °C в процессе их миграции из центра к наружной поверхности сердечника.

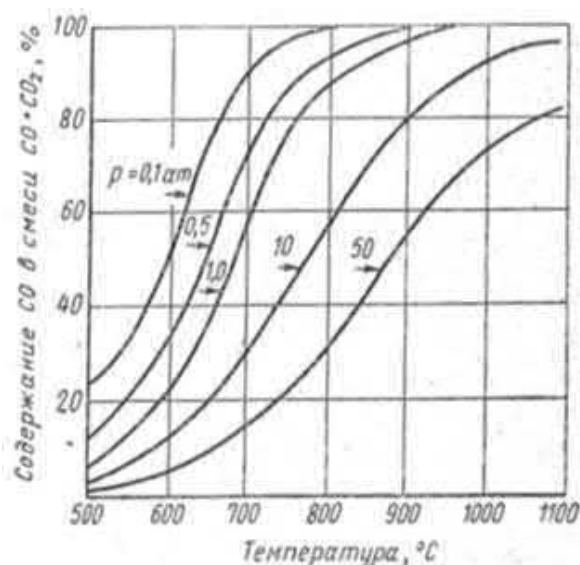
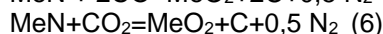


Рис. 1. Равновесие реакции  $C+CO_2=2CO$  в зависимости от температуры и общего давления смеси газов

### 1 Анализ реакций между углеродом и кислородом в монокридном топливе

Термодинамический расчет показал, что до температуры 1000 K – 1100 K в основном протекает реакция (1), энергия Гиббса составляет ~200 кДж/г. атом O. Выше этих температур взаимодействие C с O завершается образованием CO. При 2000 K энергия Гиббса реакции (2) равняется ~285 кДж/г атом O. Необходимо помнить, что CO может существовать в так называемом «закаленном» состоянии и при температурах ниже 50 °C. На рис. 1 приведены данные по составу газовой фазы в равновесных условиях реакции  $C+CO_2=2CO$  в зависимости от температуры и общего давления смеси газов (макс. 50 атм.) [8]. Предварительные расчеты показали, что в закрытых порах при температурах 1500-2000 K может образовываться давле-

ние смеси газов CO и CO<sub>2</sub>, значительно превышающее приведенное на рис. 1. С привлечением программы ИВТАН ТЕРМО был проведен расчет температурных областей существования CO и CO<sub>2</sub> при температурах до 2000 K и давлении в сотни и тысячи атмосфер. На рис. 2 приведены результаты расчетов. Из полученных данных следует, что, с повышением температуры и общего давления CO и CO<sub>2</sub>, увеличивается область существования фазы CO<sub>2</sub>. Это означает возможность взаимодействия CO и CO<sub>2</sub> с монокридным топливом по реакциям



Для подтверждения этого предположения проведен термодинамический расчет этих реакций. В таблице 2 приведены результаты термодинамических расчетов этих реакций.

Рис. 2. Система C+O при разных давлениях и температурах C/O=1/1,33 по массе

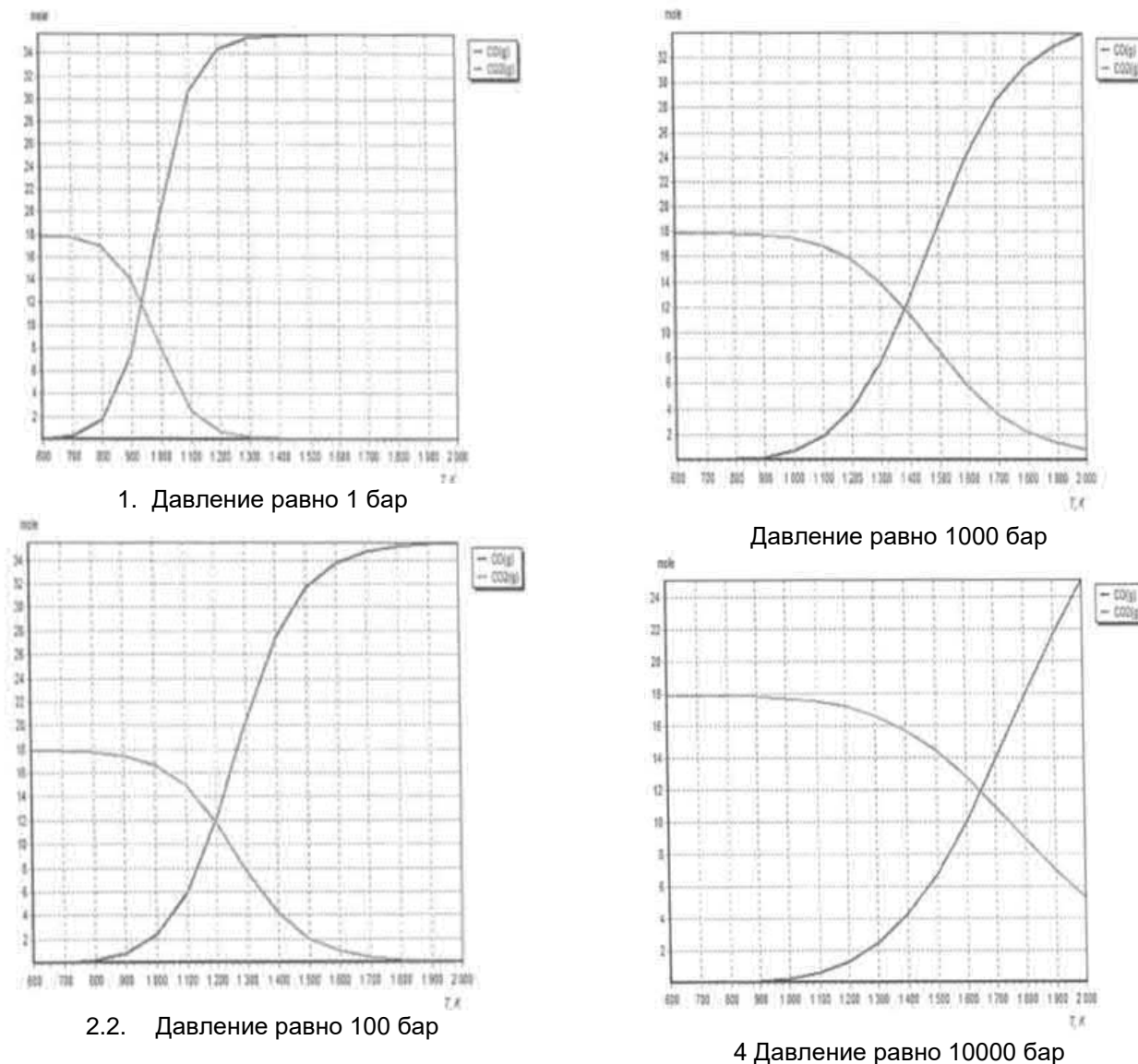


Рис. 2. Система C+O при разных давлениях и температурах C/O=1/1,33 по массе

Таблица 2

Свободная энергия реакций окисления UN с оксидами углерода

Реакции	Свободная энергия реакций, ΔG дж/моль·К при температурах, К							
	Температура, К							
	300 °	600 °	800 °	900 °	1000 °	1300 °	1500 °	2000 °
$UN+CO_2=UO_2+C+0,5N_2$	-91,7	-93,5	-92,6	-92,6	-92,2	-91,1	-90,5	-88,9
$UN+2CO=UO_2+2C+0,5N_2$	-244	-258,9	-261,6	-262	-262,4	-262,1	-261,6	-259,9

Полученные результаты термодинамического расчета реакций окисления мононитрида указывают на возможность их протекания, что

сопровождается уменьшением объема газовой фазы и, следовательно, в сторону более низких давлений.

На основании проведенных анализа и термодинамических расчетов, дополняющих известные данные о системе С-О, применительно к присутствию С и О в моонитридном топливе можно обоснованно утверждать, что:

а) углерод и кислород взаимодействуют в моонитридном топливе с образованием газобразной фазы, состоящей из СО и СО<sub>2</sub>;

б) скорость реакций очень мала из-за относительно низких концентраций С и О и скорости их диффузии в моонитридном топливе;

в) миграция СО и СО<sub>2</sub> проходит вместе с ГПД из центральных частей сердечника к его поверхности по границам кристаллов MeN и каналам образовавшейся открытой пористости;

г) в области 600-800 °С моноокись углерода разлагается на СО<sub>2</sub> и углерод (конденсированная фаза);

д) выделившийся углерод должен оседать на внутренней поверхности оболочки, образуя затем твердые растворы и карбиды Fe, Ni, Cr, которые ухудшают пластические свойства оболочки (охрупчивая ее);

е) в широком интервале температур возможны реакции окисления моонитридного топлива СО и СО<sub>2</sub>, которые, вероятно, сопровождаются образованием оксидов U и Pu, азота и конденсированной фазы С. Таким образом, содержащиеся в моонитридном топливе углерод и кислород карбидизируют оболочку твэла;

ж) ориентировочный состав газовой фазы под оболочкой твэла может состоять из He, ГПД, N<sub>2</sub>, СО (СО<sub>2</sub>), Ar, а также на внутренней поверхности оболочки должна выделяться конденсированная фаза – углерод.

## 2 Оценка влияния совместного содержания углерода и кислорода на распухание моонитридного топлива

В настоящее время принято решение об использовании в проектируемых реакторах на быстрых нейтронах моонитридного топлива плотностью 85% тп. Для анализа выбрали твэл, аналогичный конструкции твэла для БОР-60. Масса сердечника активной зоны твэла принята равной 150 г. Суммарный объем закрытых пор в таком сердечнике равен 1,84 см<sup>3</sup>. Проведен расчет объема СО, образующейся при температурах 1100-1800 °С в процессе облучения в реакторе на быстрых нейтронах в моонитридном топливе, содержащем углерод от 0,1% до 0,5% мас. и кислород в 1,33 раза больше концентрации углерода.

Условно принято отсутствие образования открытых пор и протекание реакции в неравновесных условиях до полного расходования углерода и кислорода. Такое гипотетическое протекание реакции между С и О принято для оценки порядка максимального давления СО в закрытых порах. В таблице 3 приведены расчетные данные по объему образующегося СО при различных концентрациях углерода и температурах. В таблице 4 представлены расчетные данные по максимальному давлению СО в закрытых порах.

В реальных условиях (при малой скорости реакций, постепенного образования открытой пористости и СО<sub>2</sub> и т.д.) максимальное давление СО будет ниже.

Таблица 3

Расчетный объем СО, образующейся в моонитридном сердечнике, содержащем углерод и кислород, при температурах 1100-1800 °С

Температура топлива, °С	Расчетный объем СО в закрытых порах (см <sup>3</sup> ), при содержании углерода в топливе, % мас.				
	0,1 %	0,2 %	0,3 %	0,4 %	0,5 %
1100°	1400	2820	4200	5630	7040
1400°	1720	3400	5100	6800	8600
1500°	1820	3640	5460	7200	9100
1800°	2130	4260	6400	8500	10640

Таблица 4

Расчетное давление СО в закрытых порах монокридного топлива плотностью 85% т.п., содержащего углерод от 0,1% до 0,5% масс., при температурах 1100-1800 °С

Температура топлива, °С	Расчетное давление СО (атм) в закрытых порах, при содержании углерода в топливе, % мас.				
	0,1 %	0,2 %	0,3 %	0,4 %	0,5 %
1100°	760	1532	2280	3060	3826
1400°	935	1864	2770	3695	4670
1500°	989	1978	2935	3910	4940
1800°	1157	2315	3478	4620	5780

Расчет носит предположительный гипотетический характер. Однако отношение объемов образующегося СО к значению закрытой пористости является величиной постоянной (т.е. общей) для монокридного топлива плотностью 85% т.п. и с таким же содержанием углерода и кислорода, используемого в быстрых реакторах.

Учитывая повышающиеся величины скорости ползучести монокридного топлива в условиях облучения при температурах выше 1400 К [18] и давления СО в порах, можно сделать вывод об образовании дополнительных пор в топливе, которые вносят вклад в общую величину его газового распухания. Расчеты показывают, что, с повышением концентрации С и О в топливе, увеличивается объем СО, и, следовательно, давление в порах растет и увеличивает распухание топлива.

В случае недостаточного количества кислорода для связывания углерода в исходном монокридном топливе, будут образовываться карбонитриды U и Pu. При недостатке углерода будет образовываться фаза MeO<sub>2</sub>, которая практически нерастворима в MeN и легко идентифицируется керамографическим или микро-рентгеноспектральными методами.

Вместе с тем, как показали расчеты, при высоких температурах и давлениях (см. выше) может образовываться СО<sub>2</sub>, который снижает объем газовой фазы и, следовательно, давление газа в порах.

Образование открытой пористости в топливе ускоряет реакцию между С и О и увеличивает транспортную скорость миграции СО и СО<sub>2</sub> под оболочку твэла, способствуя ее карбидизации (см. выше).

### 3. Радиационные испытания монокридного UN, UPuN топлива с различным содержанием углерода и кислорода

Для подтверждения предварительных выводов о влиянии совместного содержания С и О на карбидизацию оболочки твэла и распухание топлива были проведены радиационные испытания монокридного топлива UN, UPuN, содержащего по 0,15-0,5% углерода и кислорода в реакторах БР-10, БОР-60, а также СМ-2 и МИР при линейных нагрузках от 400 до ~1000  $\frac{\text{Вт}}{\text{см}}$  до выгорания 4-12% т.а.

ФЭИ и ВНИИНМ провели совместные радиационные исследования влияния содержания углерода и кислорода в монокридном урановом топливе на работоспособность твэлов в реакторе БР-10 [12].

Для исследования использовались два вида монокридного топлива:

а) содержащего по 0,15–0,2% углерода и кислорода, изготовленного из урана;

б) содержащего по 0,3±0,5% углерода и кислорода, изготовленного карботермическим способом из диоксида урана.

Испытания проводили в твэлах из стали ЭИ847 при линейной мощности 400  $\frac{\text{Вт}}{\text{см}}$  до выгорания 8% т.а. Плотность топлива UN с меньшим содержанием углерода и кислорода равнялась ~ 93% т.п., а с большим - 85-87% т.п. Все твэлы с обоими видами топлива по достижении заданного выгорания сохранили герметичность. После реакторные исследования показали, что коррозия оболочки и распухание топлива с низким содержанием примесей были меньшими.

Коррозия оболочки носила локальный характер и не превышала 50-100 мкм. Распухание находилось в пределах 1-1,5% на 1% выгорания. Второй вид топлива с более высоким содержанием углерода и кислорода показал

коррозию оболочки на глубину 100-200 мкм и распухание 2-2,5% на 1% выгорания.

Было определено содержание углерода в оболочках твэлов с этими видами топлива (таблица 5).

Таблица 5

Содержание углерода в оболочке твэлов с мононитридным топливом после испытаний в БР-10 до выгорания 8% т.а.

Место определения углерода в оболочке	Содержание углерода в оболочках, % мас.	
	Мононитрид изготовлен из U	Мононитрид изготовлен из UO <sub>2</sub>
Исходное	0,05	0,05
Верхняя часть А.З.	0,15	0,35
Средняя часть А.З.	0,3	0,77
Нижняя часть А.З.	0,05	0,18

В твэлах с мононитридным топливом с высокой концентрацией С и О произошла более сильная карбидизация оболочки, чем в твэле с топливом с меньшим содержанием углерода и кислорода. Пластические свойства оболочки из стали ЭИ847 резко снизились. Карбидизация оболочки свидетельствовала об осаждении углерода, образовавшегося в результате разложения СО.

На основании результатов этих исследований было принято решение о полномасштабных испытаниях мононитридного уранового топлива в БР-10, с полностью загруженной активной зоной UN (две последовательные загрузки). Для этих испытаний мононитридное топливо изготовлено карботермическим способом. Содержание в топливе С и О составляло ~0,3 и ~0,5% мас. соответственно.

Реактор проработал с таким топливом 18 лет. Число облученных твэлов составило 1250 (660 в первой и 590 во второй загрузке реактора).

В первой загрузке активной зоны произошло два случая разгерметизации твэлов. Результаты испытаний первой активной зоны (выгорание ~8% та, теплонапряженность 400  $\frac{\text{Вт}}{\text{см}}$ ) показали, что науглероживание оболочки из стали ЭИ847 достигло критического состояния [10]. Во второй загрузке число разгерметизаций твэлов возросло до 24. В одном случае разгерметизация произошла при выгорании 6,3% т.а.

В других случаях герметичность нарушилась после превышения проектного выгорания (при достижении 8,8% та).

Были проведены многолетние и многочисленные испытания мононитридного уранового и смешанного уран-плутониевого топлива (UN, UPuN) с содержанием углерода и кислорода по 0,15-0,2% мас. каждого при линейной мощности от 400 до 1000  $\frac{\text{Вт}}{\text{см}}$  до выгорания от 4 до 12% т.а. [5, 12, 13, 18]. Из полученных результатов радиационных испытаний можно сделать следующие выводы:

1. За более чем 30-летний период реакторных испытаний твэлов с мононитридным топливом, содержащим по 0,15-0,2% мас. углерода и кислорода, ни один твэл не вышел из строя.

2. Коррозия внутренней поверхности оболочек из сталей ЭИ 847, ЧС-68хд за всю продолжительность испытаний носила локальный характер на глубину до 100 мкм или отсутствовала.

3. Распухание высокочистого UN, UPuN составило 1,0-1,5% на 1% выгорания.

4. Состав газовой фазы в твэлах высокочистым мононитридным топливом приведен в таблицах 6, 7. Газовый состав приблизительно совпадает с расчетным. Наличие в составе газовой фазы азота свидетельствует о прохождении реакции окисления мононитридного топлива СО и СО<sub>2</sub>

Таблица 6

Состав газовой фазы под оболочкой твэла после испытаний при линейной мощности  $1000 \frac{\text{Вт}}{\text{см}}$  [13]

Состав	Состав газа под оболочкой, масс. %						
	He	CO+N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Kr	Xe
U <sub>0,8</sub> Pu <sub>0,2</sub> N	16	0,44	0,22	0,4	0,025	5,64	77,26

Таблица 7

Состав газовой фазы под оболочкой твэла со смешанным моонитридным топливом после испытаний при линейной мощности  $\sim 550 \frac{\text{Вт}}{\text{см}}$  [5]

Состав	Состав газа под оболочкой, об. %						
	He	N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Kr	Xe
U <sub>0,4</sub> Pu <sub>0,6</sub> N	18,8	≤0,185	0,442	≤0,061	0,003	5,25	75,25
U <sub>0,55</sub> Pu <sub>0,45</sub> N	25,55	≤0,16	0,079	≤0,058	0,064	5,0	71,16

Аналогичные результаты получены и в других странах, например [19].

5. На основании изложенного следует, что карботермический процесс получения моонитридного топлива должен обеспечивать содержание в нем углерода и кислорода не более 0,2% каждого. Разработанный карботермический процесс синтеза высокочистых UN, UPuN из оксидов [6], обеспеченный комплексом высокоточных, надежных, в том числе неразрушающих методов измерения содержания углерода, кислорода, азота [20, 21], позволяют стабильно получать топливо необходимого качества.

6. Без точного, надежного определения C, O, N в моонитридном топливе нельзя получить достоверные результаты по испытанию и эксплуатации твэлов с ним в быстрых реакторах.

### Заключение

1. При содержании углерода и кислорода в моонитридном топливе (UN, UPuN) в условиях эксплуатации в реакторах на быстрых нейтронах между ними происходят химические реакции с образованием CO и CO<sub>2</sub>. Монооксид углерода ниже 800 °С разлагается на углерод и CO<sub>2</sub>. Термодинамический расчет показал, что в интервале 600-1800 °С происходят реакции окисления моонитридного топлива UN, UPuN оксидами углерода с образованием оксидов U, Pu, азота и углерода.

Выделяющийся в результате химических реакций высокоактивный элементарный углерод концентрируется на внутренней поверхности оболочки, карбидизируя (охрупчивая) ее. При содержании в моонитридном топливе C и O более 0,2% каждая величина карбидизации оболочки увеличивается, ухудшая ее пластические свойства.

2. Образующиеся CO и CO<sub>2</sub> в моонитридном топливе создают в процессе облучения пористость в нем. С повышением содержания C и O более 0,2% каждая увеличивается объем образующихся CO и CO<sub>2</sub> и их вклад в величину газового распухания топлива.

Этот вывод подтвержден результатами реакторных испытаний. Сердечники входят в контакт с оболочкой и давят на нее, создавая растягивающие напряжения в науглероженной оболочке. Совокупность науглероживания оболочки и распухания топлива создает критические условия для работоспособности твэла, которые приводят к его разгерметизации.

3. Реакторные испытания моонитридного топлива UN, UPuN в БР-10, БОР-60, МИР, СМ-2 подтвердили предварительные выводы химического анализа. Использование моонитридного топлива, содержащего углерод и кислород менее 0,15-0,2% мас. каждого, обеспечивает в реакторах на быстрых нейтронах надежную эксплуатацию твэлов до выгорания 12% т.а. при линейной мощности  $400-1000 \frac{\text{Вт}}{\text{см}}$ .

### Благодарность

Автор выражает благодарность Степенновой Н.М., Федорову Ю.Е., Злобину В.Н., Шишковой М.Г. (ВНИИНМ, Москва) и Белову Г.В. (ОИВТ АН РФ, Москва) за вклад в разработку

карботермического процесса стабильного получения высокочистого монокридного топлива UN, UPuN и изучение влияния примесей углерода и кислорода на работоспособность твэлов в эксплуатационных условиях реакторов на быстрых нейтронах.

### Список литературы

1. Иванов А.С., Русинкевич А.А., Русинкевич В.А. «Коррозия оболочек твэлов из аустенитной стали при взаимодействии с нитридным топливом». ВАНТ, Сер. Физика ядерных реакторов 2021, вып. 1, с. 48-54.
2. Кинев Е.А., Ярков В.Ю., Исинбаев А.Р. и др. «Распухание нитридного топлива при разных температурах экспериментального облучения на ранних стадиях выгорания». Известия вузов, ядерная энергетика, № 1, 2024, с. 87-95.
3. Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Крюков Ф.Н. и др. «Выход газообразных продуктов деления из облученного смешанного нитридного уран-плутониевого топлива». Атомная энергия, т. 129, вып. 2, август 2020, стр. 112-114.
4. Адамов Е.О., Забудько Л.М., Хомяков Ю.С., Рачков В.Н. и др. «Сравнительный анализ преимуществ и недостатков использования металлического и нитридного смешанного уран-плутониевого топлива в быстрых реакторах». «Известия академии наук» энергетика, № 2, 2015 г., с. 4-15.
5. Rogozkin B.D., Stepennova N.M., Kryukov F.N., Fedorov Y.E. и др. «Результаты испытаний смешанного монокридного UPuN в реакторе БОР-60 до выгорания 12 % т.а.». Атомная энергия, 2011 г. т. 110, вып. 6, с. 332-246.
6. Rogozkin B.D., Stepennova N.M., Zinchenko B.G. и др. «Карботермический процесс получения UN, UPuN из исходных оксидов». ВАНТ, «Материаловедение и новые материалы», вып. 2 (123) 2024 г., с. 102-124.
7. «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». Справочник АН СССР под ред. Глушко В.П., Т. 1-4, Изд. «Наука» 1982 г.
8. Вольский А.Н., Сергеевская Е.М. «Теория металлургических процессов». Изд. «Металлургия», М., 1969 г.
9. Вольский А.Н., Стерлин Я.М. «Металлургия плутония», изд. «Наука», М., 1967 г.
10. Горелов И.Н., Лопатинский В.Н. и др. «Конструкция тепловыделяющего элемента с монокридным урановым топливом и результаты облучения в БР-10». Доклад. Конференция по концепции высокобезопасного и экономичного быстрого реактора, охлаждаемого жидким свинцом». НИКИЭТ, Москва, октябрь 1990 г.
11. Крюков Ф.Н., Никитин О.Н., Кузьмин С.В. и др. «Состояние нитридного топлива после облучения в быстрых реакторах». АЭ, т. 112, вып. 6, июнь 2012 г., с. 336-341.
12. Rogozkin B.D., Lopatin V.N., Arsenkov L.V. и др. «Обобщение результатов по разработке технологии изготовления и регенерации монокридного топлива, исследованию его свойств в до и реакторных условиях». Совместный обзор ВНИИНМ и ФЭИ, инв. № 7539, 1991 г.
13. Rogozkin B.D., Stepennova N.M., Fedorov Y.E., Golovchenko Y.M. и др. «Послерадационное исследование экспериментальной ТВС «КНС» со смешанным монокридным, монокридным и карботермическим топливом, облученной в реакторе БОР-60 при линейной мощности  $\sim 1000 \frac{\text{Вт}}{\text{см}}$ ». Совместный отчет ВНИИНМ и НИИАР, инв. № 7533, М., 1991 г.
14. Паролло С.И., Иванов С.Н., Мариненко Е.Е., Забудько Л.М. «Анализ экспериментальных данных о газовой выделении и распухании облученного в реакторе БР-10 монокридного уранового топлива». Атомная энергия, т. 121, вып. 6, декабрь 2016 г., с. 327-332.
15. Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М. «Перспективы использования нитридного топлива в быстрых реакторах с замкнутым топливным циклом». Атомная энергия, т. 117, вып. 2, август 2014 г., с. 69-75.
16. Rogozkin B.D., Stepennova N.M., Belov G.V. и др. «Теоретические исследования химического равновесия и фазового состава промежуточных и конечных продуктов взаимодействия в системе

$UO_2-PuO_2-C-N_2+H_2$  при выгорании нитридного топлива до 10 % т.а. при температуре до 2000 °С. Москва, ВНИИНМ. Отчет инв. № 10120, 2002 г.

17. Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Крюков Ф.Н., Никитин О.Н. и др. «Результаты исследования твэлов БН-600 со смешанным нитридным уран-плутониевым топливом и оболочкой из стали ЧС 68-ИД х.д. «Атомная энергия», т. 126, вып. 3, март 2019 г., с. 160-166.

18. Рогозкин Б.Д., Дубровин О.Н., Степеннова Н.М., Федоров Ю.Е. и др. Обзор «Исследования в области монокридного ядерного топлива». ВНИИНМ. Инв. № 8409, 1995 г.

19. Iwai T., Nakayima K., Kikuchi H., et al. "Post irradiation Examination of Uranium-plutonium mixed nitride fuel irradiated in JMTR. JAERT Research 2000-01, 26 January 2000.

20. Овечкин В.В., Мелентьев В.И., Руденко В.С. и др. «Активационные методы определения содержания кислорода, азота, фтора в ядерном топливе. Атомная энергия, 1983 г., т. 55, вып. 3, стр. 153-157.

21. Овечкин В.В., Мелентьев В.И. и др. «Определение содержания углерода, азота в карбидонитридном топливе с высокой точностью неразрушающего метода». ВАНТ, Сборник «Специальные вопросы атомной науки и техники», серия «Атомное материаловедение, 1984 г., вып. 2(22).

**Поступила в редакцию / Received.** 20.01.2025

**Поступила после рецензирования / Revised.** 12.05.2025

**Принята к публикации / Accepted** 20.08.2025