

Research Progress of ZrC Coating Materials for Advanced Nuclear Fuels

Gang Li, Hui Wang, Songling Wu

Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu Sichuan

Email: 13880784511@163.com

Received: Dec. 27th, 2019; accepted: Jan. 9th, 2020; published: Jan. 16th, 2020

Abstract

Advanced high temperature/ultra-high temperature reactors have stringent application requirements for nuclear fuel. ZrC Coated particle fuel with excellent comprehensive performance is just an advanced fuel for high temperature reactor. The research status of ZrC coatings for nuclear fuel is summarized from the aspects of the preparation technology of ZrC coating, high temperature stability, oxidation behavior and irradiation performance. A series of scientific questions were proposed, including the incomplete oxidation data of ZrC coatings in irradiation environment, the effects of stoichiometry on swelling caused by irradiation, microstructure evolution, radiation damage and compatibility with fission products, the structure and mechanical stability of ZrC coatings under irradiation and high temperature environment are not verified by a lot of irradiation experiments, the mechanism of the interaction between fuel and fission products, the distribution and diffusion of fission products in the coatings are not fully understood.

Keywords

ZrC Coating, ZrC-TRISO Fuel, Preparation Technology, High Temperature Stability, Oxidation Behavior, Irradiation Performance

先进核燃料用ZrC涂层材料的研究进展

李 刚, 王 辉, 吴松岭

中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 四川 成都

Email: 13880784511@163.com

收稿日期: 2019年12月27日; 录用日期: 2020年1月9日; 发布日期: 2020年1月16日

摘要

先进高温/超高温反应堆对核燃料提出了更高的使用要求，ZrC涂层颗粒燃料具有优良的综合性能，是一种适用于高温反应堆的先进燃料。从ZrC涂层燃料的制备技术、高温稳定性、氧化行为、辐照性能等方面概述了核燃料用ZrC涂层的研究现状，分析了在辐照环境下的ZrC涂层的氧化数据不全面，化学计量变化对辐照引起的膨胀、微观结构演变、辐照损伤以及与裂变产物的相容性等研究不系统，ZrC涂层在辐照及高温环境下的结构和机械稳定性缺乏广泛的辐照实验验证，ZrC涂层燃料与裂变产物的作用机制以及裂变产物在涂层中的分布、扩散规律缺乏充足认识等核燃料用ZrC材料的研究薄弱环节。

关键词

ZrC涂层, ZrC-TRISO燃料, 制备技术, 高温稳定性, 氧化行为, 辐照性能

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

先进核燃料是发展高性能核反应堆的关键基础。通常三结构各向同性(TRISO)颗粒燃料具有良好的综合性能,是先进高温反应堆燃料的首选。SiC-TRISO燃料由燃料核心和连续包覆的热解碳缓冲层(Buffer)、致密内热解碳(IPyC)、SiC和致密外热解碳(OPyC)组成。SiC-TRISO燃料具有抗辐照、耐高温的特点,但不满足第IV代超高温反应堆(VHTR)的安全使用需求;其关键的影响因素是SiC层高温下逐渐失去其机械完整性,并且存在高温相转变,形成多孔结构,削弱了涂层的性能,可导致裂变产物的大量释放;同时,高温下SiC涂层与裂变产物的化学相互作用也是其性能限制之一[1][2]。为了满足未来第IV代超高温反应堆的安全需要和提高热效率,关键是寻找替代SiC涂层材料。

ZrC是一种能满足上述要求的材料,美国、日本和俄罗斯等国家已提出了高质量ZrC-TRISO涂层颗粒燃料的研发计划,其中一种基本涂层结构如图1所示。ZrC涂层在高温下具有诸多优点[3][4],如:高熔点、良好的热稳定性、抗裂变产物侵蚀性等,是一种潜在替代SiC的候选涂层。ZrC涂层具有比SiC更高的降解温度,可以提高燃料使用温度,从而提高反应堆的效率和安全性。另外,在高温、辐照环境中,ZrC涂层可抑制TRISO颗粒中UO₂核芯的核迁移(“amoeba”效应[5][6])现象。

虽然已在ZrC涂层研究方面取得了许多成果,但目前对ZrC涂层燃料基本性质的了解仍然不足,为了进一步增加对关键ZrC特性的理解,各国对ZrC涂层燃料的研究一直在持续。然而,我国对核燃料用ZrC涂层的研究相对薄弱,对涂层应用性能,尤其是辐照性能以及辐照产物的影响缺乏研究。为适应我国先进核能燃料的发展,本文重新梳理国内外对ZrC涂层燃料的研究成果,进一步认识其中的关键科学问题,为我国先进核燃料的研发提供基本参考。

2. ZrC 涂层颗粒燃料研究现状

从ZrC涂层燃料的制备技术、高温稳定性、氧化行为、辐照性能等方面概述了ZrC涂层在核燃料应用方面的研究成果。

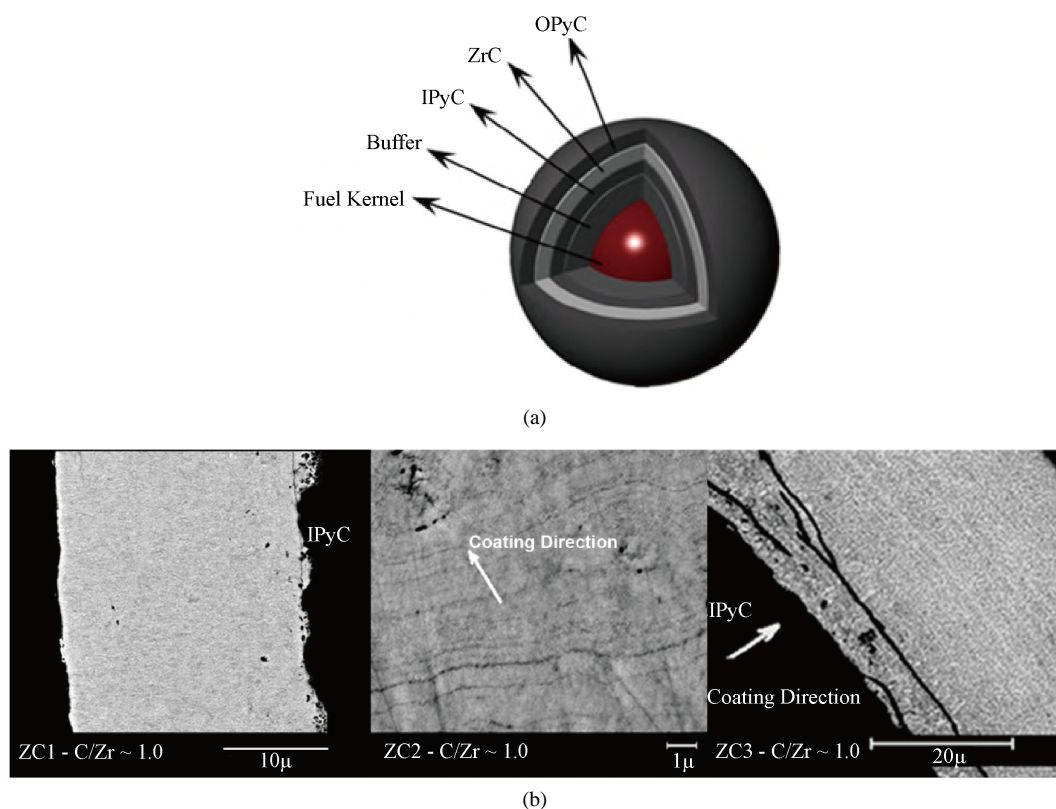


Figure 1. (a) Typical structure of TRISO coated particle with a ZrC coating layer and (b) as-fabricated microstructure of ZrC ($C/Zr \approx 1.0$) [11]

图 1. ZrC-TRISO 颗粒结构(a)和 ZrC ($C/Zr \approx 1.0$)涂层的微观结构(b) [11]

2.1. ZrC 涂层的制备技术

核燃料颗粒的涂层制备多用沉积法,包括物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)。化学气相沉积工艺具有高的涂覆效率、控制均匀性、改善附着力、实现低孔隙率等方面更有优势,是目前制备燃料涂层的主要方法。

ZrC-TRISO 燃料涂层通常用卤化锆和碳氢化合物,在氢气氛下热解反应制备,其中卤化锆主要是 $ZrCl_4$ 、 ZrI_4 、 $ZrBr_4$ 或原位生成卤化锆蒸汽[7] [8] [9]。ZrC 涂层的化学计量比、涂层结构和性能等对制备工艺和条件(沉积温度、系统压力、反应物浓度等)非常敏感[10] [11] [12]。优化涂层工艺以及调控锆源的蒸发、送料、沉积方式,一直是燃料涂层工艺研究的重点,对控制 ZrC 化学计量范围和涂层微结构具有重要影响[13]。Liu B [14]从理论和实验上研究了 C/Zr 比、沉积温度等沉积参数对 Zr/C 的摩尔比、密度等关键性能的影响。Biira S [15]研究了 $ZrCl_4$ 分压对 ZrC 层的生长速率、显微组织(包括晶粒尺寸、晶格常数、晶格应变和位错密度等)的影响。日本原子能机构(JAEA) [16] [17]在基于原位生成卤化锆蒸汽的 ZrC 涂层工艺中,证明溴化法是最方便、最可靠的制备 ZrC 涂层的方法,并且发现更容易制备化学计量比的 ZrC;并且已开发出新型 ZrC 涂层系统,涂层能力是过去的 10 倍,以氩气为载气,在 0°C 的温度下蒸发液溴,溴与海绵锆在 600°C 左右产生 $ZrBr_x$ 气体,在 1600°C 实现 ZrC 的化学气相沉积;为进一步研究 ZrC 涂层的性能, JAEA 和美国橡树岭实验室联合进行了辐照研究,制备的在与进行了辐照研究, ZrC-TRISO 颗粒结构以及 ZrC 涂层如图 1。制备工艺条件对 ZrC 涂层成分与结构的影响较大,目前,在准确控制涂层的化学计量比方面,还存在不足,需要加强对涂层成分与结构的调控技术研究。

2.2. ZrC 的高温稳定性

与 SiC-TRISO 燃料相比, ZrC-TRISO 在 1700℃ 以上具有更高的热稳定性, 主要归因于在高温下 ZrC 可以承受非常大的应变, 而 SiC 易发生热分解逐渐失去机械完整性。堆外高温加热对比实验表明 ZrC-TRISO (UO₂) 燃料可承受在 2723 K 加热 1 h, 涂层保持完整, 而 SiC-TRISO 颗粒涂层则发生分解, 失去了机械完整性[18]。对于辐照后的 ZrC-TRISO 热试验显示, 在 2673 K 保温约 100 min 后, 颗粒涂层开始失效; 而同样加热条件下, 大多数 SiC-TRISO 涂层颗粒失效[19], 测试结果如图 2, 从统计结果可见, 在 SiC 涂层出现大量失效的情况下, ZrC 涂层仍可保持结构完整。Minato K 等[20] [21]通过辐照后加热实验研究了 ZrC-TRISO 的涂层完整性和对裂变产物的阻留, 在 1873 K/4500 h、2073 K/3000 h 和 2273 K/100 h 进行了三次试验, 均证实了涂层功能没有全部丧失; 但 2273 K/100 h 的加热试样, ZrC 涂层和 IPyC 涂层受到一定损伤, 但 ZrC 涂层的劣化不是发生热分解, 而是由于 IPyC 涂层内部 CO 的较大内压, 导致了 ZrC 涂层发生了塑性膨胀。Chernikov A 等[22]在低于 2300℃ 的研究, 未发现 ZrC 涂层的任何破坏和强度损失, 以及任何缺陷(开裂, 贯穿孔)。但从 2400℃ 开始失重, 同时 ZrC 涂层出现失效, 2600℃ 的涂层燃料颗粒破坏成多个部分。ZrC-TRISO 颗粒失效的可能原因是 UO₂ 与热解碳(PyC)相互作用, ZrC 与 UC₂ 形成共晶(熔点 2410℃), 以及颗粒中产生较高的内压(>30 MPa, 温度 ≥ 2500℃)。Kim D J 等[10]研究发现高温退火过程中, ZrC 的晶粒长大受到游离碳共沉积的强烈影响, 亚化学计量 ZrC 涂层在 1800℃ 和 1900℃ 高温退火 1 h 后, 晶粒明显长大, 而化学计量 ZrC 和游离碳的双相晶粒长大幅度较小。沉积态 ZrC 的游离碳主要分布在 ZrC 晶粒内, 但退火后又重新分布到晶界, 晶界处的碳阻碍了 ZrC 的晶粒生长。

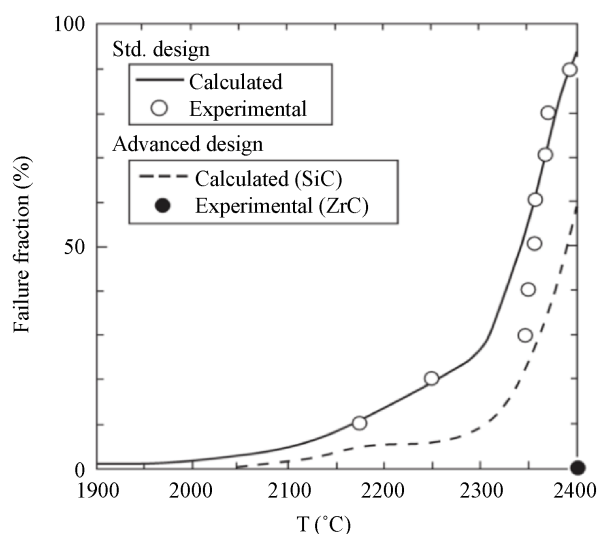
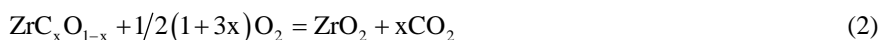
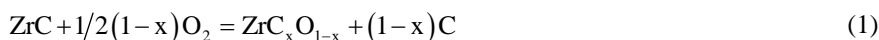


Figure 2. Comparison of failure fractions of the ZrC-TRISO particles with the ordinary TRISO particles [19]

图 2. ZrC-TRISO 颗粒与普通 TRISO 颗粒失效分数对比[19]

2.3. ZrC 的氧化行为

相对于 SiC 涂层而言, ZrC 涂层更容易氧化。ZrC 的氧化经历了一个成分不同的中间碳氧化物相。这些氧化物的形成非常迅速, 其速率受相界反应控制, 总体反应总结为[23]:



形成的氧化层是无定形的,由非常小的氧化锆颗粒和游离碳组成。氧分压影响氧化模式和反应速率,且速率随着低温下压力的增加而增加。在 ZrC 氧化过程中,随着碳氧化程度增加,CO₂ 气体的生成量增加,并试图通过氧化层中存在的连通孔隙的微裂纹逸出;游离碳氧化成气体时,它们会留下一些空隙,这些空隙在氧化锆层中表现为额外的孔隙。随着温度的升高,晶界间氧化锆的生长所施加的应力和 CO₂ 气体的增加所施加的压力引发晶间断裂。因此,氧化会对 ZrC 的强度产生不利影响,但程度取决于温度、多孔性、氧化气体、碳含量和杂质等许多因素[24] [25]。

ZrC-TRISO 燃料氧化劣化部分归因于内部碳层的损坏,以及 UO₂ 在裂变反应过程中释放的氧对碳的氧化。ZrC 暴露高温 CO(g)中,使 ZrC 氧化为 ZrO₂ 和 C,降低了 ZrC 涂层的完整性。因此,提高 ZrC-TRISO 燃料高温稳定性的方法是避免 ZrC 包覆层直接暴露在裂变反应产生的 CO(g)中。

2.4. 辐照性能

辐照环境对 ZrC 的微观结构、物理性能、机械性能以及产生的裂变产物对 ZrC 涂层的侵蚀性直接影响到 ZrC-TRISO 燃料的安全、可靠和经济性。

2.4.1. 辐照对微观结构的影响

辐照对 ZrC 物理特性的影响通常伴随着微观结构、密度或尺寸(肿胀)和/或晶格参数的变化[26]。Zr-C 体系复杂,其相图如图 3 所示,ZrC_x (x 为 C/Zr 原子比)亚化学计量相存在于宽的组成范围内,在碳亚晶格上具有高达 50%的空位是稳定的,大量的碳空位使辐照损伤更容易愈合,在抗辐照方面更有利[27] [28]。ZrC 涂层辐照后的微观结构会随化学计量学(C/Zr 比)、石墨沉淀和预先存在的微观结构特征而发生显著变化。亚化学计量 ZrC 涂层可改善其抗辐照性能;但过量碳形成的石墨沉淀物是有害的,它们能显著地增大 ZrC 相石墨沉淀物附近的位错环尺寸和密度[29]。辐照导致 ZrC 晶格参数变化,同时引起体积肿胀,但高温下肿胀程度减小,体积随温度升高而收缩,收缩程度随温度升高而饱和[30] [31] [32]。Gan J 等[33]对 ZrC 开展的 Kr 离子和质子辐照试验结果显示:随 Kr 离子辐照剂量的增大,ZrC 的晶格参数增大,体积增大,但未检测到 ZrC 化学计量学变化,也未检测到辐照诱导的空洞或非晶化、高密度位错环;但在质子辐照试验中,几乎没有发现 ZrC 晶格参数的变化。Christopher J U 等[34]在不同的辐照温度(T = 20 K - 1073 K)下,使用 1 MeV Kr²⁺离子原位辐照名义化学计量比 ZrC_{0.8} 和 ZrC_{0.9} 的样品;低温微观结构仅由饱和小缺陷团簇组成,在辐照过程中,未见缺陷的长程迁移以及动态缺陷的产生和消除;较高温度下,随着位错环的形成,微观结构发生了一些粗化;但在所研究的温度下均未观察到空隙形成或非晶化。Gosset D [35]对接近化学计量的 ZrC_{0.95} 和三元 ZrC_{0.85}O_{0.08} 进行了低能离子辐照,研究了材料的微观结构随离子注量的变化。三元化合物的肿胀程度较低,内部应变较高,而应变的微观起源主要是由高密度的小断裂位错环形成的。ZrC 中氧对碳的高取代并不能改变在离子辐照下产生的缺陷性质。Motta A [36]和 Huang Y [37]报道了不同化学计量比的 ZrC 的辐照行为,可观察的缺陷形成于大约 0.3 dpa,损伤密度随着剂量的增加而增加,直到饱和。

从与 SiC 的辐照结果(图 4)比较看,在所研究的温度和剂量范围内,ZrC 在辐照剂量 0.1~9 dpa 时,引起的辐照肿胀,明显低于, SiC 在 1.75~8.5 dpa 的辐照肿胀,表明 ZrC 具有良好的辐照稳定性。虽然研究表明 ZrC 在高温下仅表现出轻微膨胀;在中间温度下,基体中会出现非常高密度的细小扩展缺陷,如位错环,从而稳定了微观结构。在高温下,位错环在辐照过程中似乎发展成位错网络。但是化学计量变化对辐照过程中的膨胀和微观结构演变的影响机制尚需进一步研究。

2.4.2. 辐照对热性能的影响

辐照对 ZrC 热性能的影响包括热导率(或扩散率)、热膨胀和比热的变化,热性能取决于相成分、气

孔率、化学成分以及某些晶格缺陷。文献[23]报道了热压制 $ZrC_{0.96}$ 的热性能现场测量, 其气孔率 $< 3\%$ 。将样品辐照至中子通量在 $0.48\sim 3.3 \times 10^{15} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ 之间, 其中, 快中子($E \geq 1 \text{ MeV}$)分数约 10%, 快中子注量约为 $4 \times 10^{16} \text{ n/cm}^2$, 对应于 ZrC 中小于 10^{-4} dpa 的位移损伤水平, 热传导率、热膨胀或热容量没有显著变化。Snead L L 等人[31]报道了中子辐照后 $ZrC_{0.87}$ 的热率率/扩散率, 在 1473 K 辐照后, 热扩散率下降了约 15%, 而在高温辐照后, 热扩散率和相应的热率率发生了微小变化($< 10\%$)。ZrC 在较高温度下对中子辐照的热率率/扩散率的相对不敏感性可归因于电子热传导贡献的增加以及与 SiC 相比基体缺陷数量的减少。

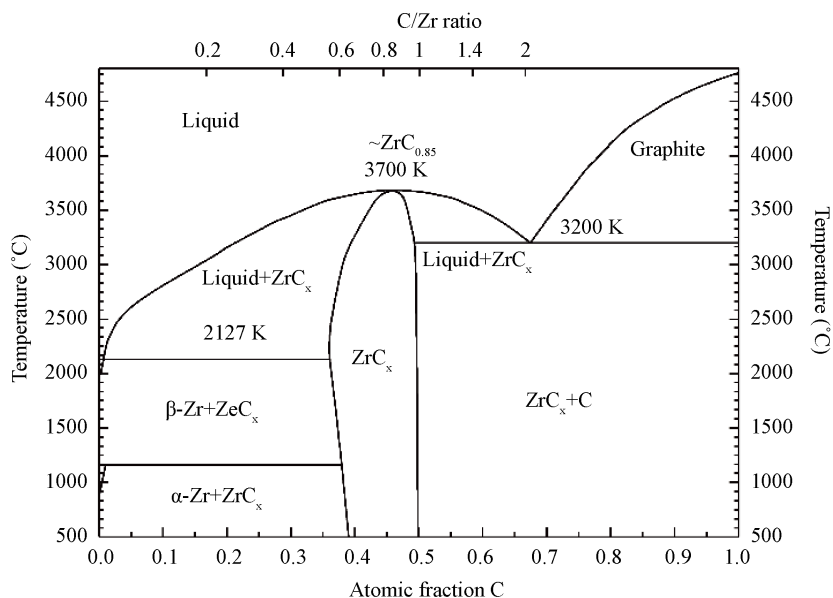


Figure 3. Zr-C phase diagram [26]
图 3. Zr-C 相图 [26]

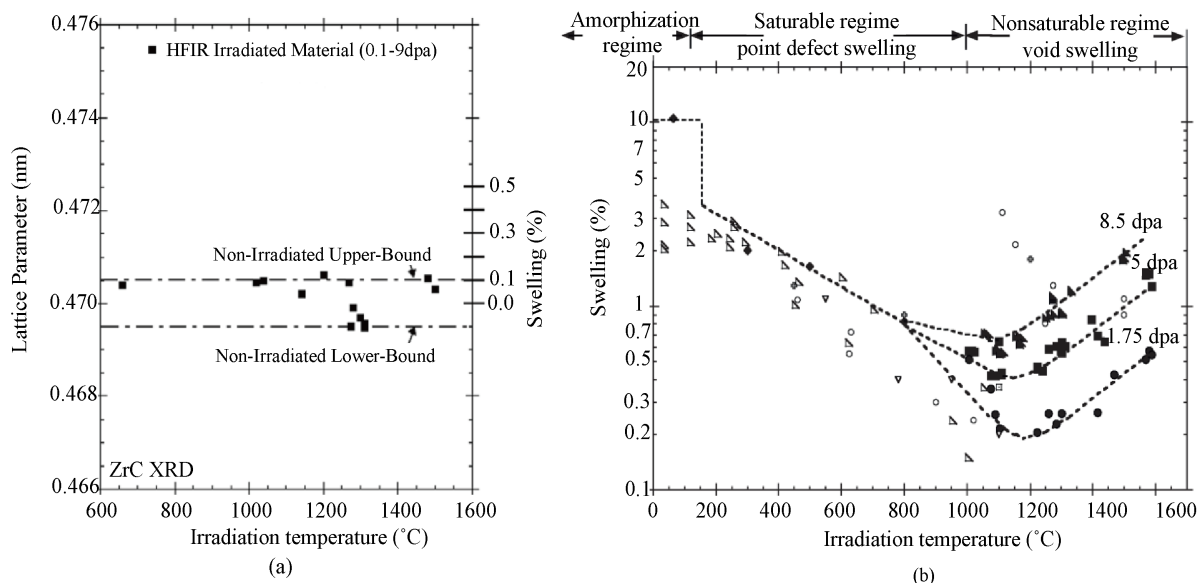


Figure 4. Irradiation-induced swelling of ZrC (a) and SiC (b) [31] [38]
图 4. ZrC (a)和 SiC (b)材料的辐照肿胀[31] [38]

关于辐照对 ZrC 材料热性能影响的文献资料很少。根据现有信息,可以推断,中子辐照对亚化学计量 ZrC 在 >1273 K 时的热导率/扩散率的影响是有限的。然而,对富碳 ZrC 辐照后在低温下的热导率/扩散率的理解基本上是缺失的。此外,基本上没有关于辐照后热膨胀或比热的有用数据报告。在辐照条件下,预计热膨胀系数会发生显著的变化,在辐照条件下会出现明显的晶格膨胀。

2.4.3. 辐照对力学性能的影响

辐照可引起材料力学性能的变化,例如,由于辐照引起的基体缺陷簇的累积导致材料硬化;辐照诱导的溶质偏析导致晶界化学变化或形成孔隙,也可能导致断裂强度降低;相反,ZrC 在经历中子辐照后断裂韧性表现为增加[30]。

Snead L L 等[31]报道在研究的温度和中子辐照注量范围内,ZrC_{0.87} 辐照后晶体应变不明显,硬度、弹性模量和压痕断裂韧性的力学性能只有轻微的变化。Vasudevamurthy G [11]研究了近化学计量的和超化学计量的 ZrC-TRISO 粒子在快中子辐照前后的 ZrC 的硬度及模量。在未辐照样品中,化学计量 ZrC 的纳米硬度和模量随热处理后晶粒长大而降低。在低剂量下,试样纳米硬度和模量的降低并不明显;在最高剂量(6 dpa)下,辐照样品的纳米硬度和模量随其组成或均匀性而降低。美国橡树林实验室进行的辐照蠕变实验结果显示 ZrC_{0.87} 样品在约 973 K 下达到 1 dpa 之前经历了非常快速、完全的初始应力损失,而在 1303~1353 K 的较高温度下,其蠕变速率低于与 SiC 辐照蠕变[39]。

2.4.4. ZrC 涂层与裂变产物的相容性

ZrC 涂层与裂变产物的相容性直接关系到涂层作为裂变产物屏障的有效性。文献表明[3] [4],ZrC 与铯、钶、银、锶、钇、钆、钷、钷、钷、钷等裂变产物的化学相容性研究仅在有限的范围内进行。

铯和钶是铀和钍燃料裂变产生的重要裂变产物。有关 ZrC 与铯的化学相容性的信息是有限的,已知的研究推测是 ZrC 通过与铯的相互作用而阻留了铯。早期通用公司开展的 ZrC-TRISO 燃料辐照试验,显示了铯都保留在涂层内。但日本学者的 ZrC-TRISO (UO₂)颗粒辐照试验,显示 ZrC-TRISO 涂层燃料颗粒具有较好的辐照性能,未发现钶与 ZrC 涂层的相互作用或在 ZrC 涂层的内表面积聚[21] [39] [40]。

银也是 TRISO 燃料辐照产生的一种重要放射性裂变产物,尤其是放射性银(^{110m}Ag)的释放是一个相当令人担忧的问题,因为它会污染直接循环高温气冷堆一次回路中的各种表面,使维护困难,因此成本高昂。然而,很少有研究涉及银在 ZrC-Triso 涂层颗粒中的保留。早期在研究 ZrC 对放射性银阻留能力时,没有定量验证辐照前燃料颗粒中 ¹¹⁰Ag 初始含量,试验的结果存在一定疑问,也有研究对 ZrC 与 SiC 涂层阻留放射性银存在争论[41];近些年开发了新的实验技术测量银在 ZrC 中的高温扩散行为,取得了良好的结果[42] [43],但在不同化学计量比 ZrC 涂层中,银的扩散行为和相关参数的预测还没有经过深入的计算。

对其他裂变产物的研究,如:钷在 ZrC 中的扩散行为,类似于银在 ZrC 中的扩散行为;Kim S [44] 等报道在 1200°C~1500°C 的退火温度范围内,ZrC 涂层能成功地保留 Eu 和 Ce 同位素。ZrC 涂层对铯的阻挡能力很大程度上取决于 C/Zr 比和温度。到目前为止,缺少亚化学计量的 ZrC 在阻留 Sr 的研究数据和 Sr 在涂层中的扩散机制研究以及是否存在高温下的 ZrC 和 Sr 之间的化学反应研究。

3. 分析与展望

ZrC 涂层在核燃料方面的应用研究已证明了其潜在的前景,但 ZrC 涂层的结构及性能高度依赖于制备条件;涂层的微观结构不均匀性、结构各向异性和相分离等。尽管已经开展了很多研究,但在批量制备、灵活调控具有满足一定化学计量比范围、高质量的多晶 ZrC 涂层方面仍是一个挑战。对于 ZrC 在辐照环境下的氧化机理和动力学的了解仍十分有限,缺乏在辐照、低温至高温范围以及裂变产物耦合作用

下的氧化行为认识,同时 ZrC 中的杂质可导致氧化行为和微观结构特征的改变,仍需深入研究。为获得 ZrC-TRISO 燃料广泛的应用性能,需要更详细的研究 ZrC 涂层在役行为和失效概率的预测,同时 ZrC-TRISO 燃料的结构和机械稳定性需要广泛的辐照实验来确定。裂变产物与 ZrC 涂层的相容性,直接影响着 ZrC 涂层的结构完整性和阻留裂变产物的性能。虽然 ZrC 涂层具有降低裂变产物释放的潜力,但作用的机制尚不清楚,裂变产物在涂层中的分布规律还缺乏相关数据,同时还少有关于 C/Zr 比率范围与裂变产物的相容性研究。

上述科学问题的充分认识对 ZrC 涂层颗粒燃料的应用及核安全评估具有基础性作用。随着国家对先进核能发展的支持,国内研究者也在关注先进核燃料用 ZrC 涂层的研究,例如:研究工艺条件对 ZrC 化学计量比及涂层关键性能的影响[1] [45];利用数值模拟方法,研究工艺流体力学特性,提出了提高气固接触效率的气体分布器设计方案[46];结合 ZrC 与 SiC 涂层的特性,设计制备 ZrC/SiC 复合涂层,探索制备工艺对复合涂层生长、相组成、显微组织等的影响规律[8]。利用热力学模拟,计算碳源、锆源、H₂:Ar、温度和压力等对获得单相 ZrC 的影响[47]。通过第一性原理计算,研究氦杂质在碳化锆(ZrC)中的扩散行为[4]。为了深入理解 ZrC 的辐射性能,用密度泛函理论方法研究了 ZrC 中点缺陷的动力学[27]。利用从头算分子动力学模拟和微扰方法计算点缺陷的迁移势垒和复合势垒,从结构、热力学、化学和动力学等方面分析了 ZrC 抗非晶化的机理[47],等等。这些基础研究成果促进了对 ZrC 涂层认识,但对我国先进颗粒燃料的发展应用仍然不足,今后可进一步从制备工艺条件对 ZrC 涂层成分与结构的影响与调控,ZrC-TRISO 颗粒应用性能表征,ZrC 涂层辐照性能、高温稳定以及与裂变产物的相容性,非化学计量比 ZrC_x 涂层辐照点缺陷形成和扩散机理等方面更深入研究,为后续颗粒燃料的设计、建模预测等提供必要的基础数据。

4. 结语

ZrC 涂层颗粒燃料具有优良的综合性能,并且在提高燃料的运行安全性方面优势明显,开发高质量的 ZrC 涂层颗粒燃料,提高颗粒燃料的可靠性,已成为发展未来先进的高温/超高温气冷堆的共识。我国在 ZrC 涂层燃料方面的研究与国外还存在差距,为适应我国先进核能燃料的发展,根据国内外的研究成果,梳理 ZrC 涂层燃料未来发展需要进一步研究的科学问题;开展先进制备技术开发及表征,通过更深入对 ZrC 涂层在应用环境中的氧化行为,高温稳定、辐照性能等的研究,获得关键设计特性的数据,为我国先进核燃料研发提供基本参考。

基金项目

国家自然科学基金面上项目,51971207。

参考文献

- [1] Petti, D.A., Demkowicz, P.A., Maki, J.T., *et al.* (2012) TRISO-Coated Particle Fuel Performance. *Comprehensive Nuclear Materials*, **3**, 151-213. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00055-0>
- [2] Li, R., Liu, B. and Verfondern, K. (2019) The Study of Irradiation Induced Failure Behavior for the TRISO-Coated Fuel Particle in HTGR. *Journal of Nuclear Materials*, **516**, 214-227. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.029>
- [3] Besmann, T.M., Stoller, R.E., Samolyuk, G., *et al.* (2012) Modeling Deep Burn TRISO Particle Nuclear Fuel. *Journal of Nuclear Materials*, **430**, 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.06.041>
- [4] Yang, X.Y., Lu, Y. and Zhang, P. (2015) First-Principles Study of Native Point Defects and Diffusion Behaviors of Helium in Zirconium Carbide. *Journal of Nuclear Materials*, **46**, 161. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.008>
- [5] Collin, B.P. (2013) Modeling and Analysis of FCM UN TRISO Fuel Using the PARFUME Code. INL/EXT-13-30193.
- [6] Choi, Y. and Lee, J.K. (2006) An Analytical Model for the Amoeba Effect in UO₂ Fuel Pellets. *Journal of Nuclear Materials*, **357**, 213-220. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.05.053>

- [7] Porter, I.E., Knight, T.W., Dulude, M.C., *et al.* (2013) Design and Fabrication of an Advanced TRISO Fuel with ZrC Coating. *Nuclear Engineering and Design*, **259**, 180-186. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2013.03.004>
- [8] Wang, F.W., Chen, L., Wang, Y.J., *et al.* (2017) Effect of Deposition Time on Growth of ZrC-SiC Composite Coating Synthesized by Low Pressure Chemical Vapor Deposition. *Ceramics International*, **43**, 2853-2858. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.187>
- [9] Ma, X., Chen, S.A., Mei, M., *et al.* (2017) Influence of Total Pressure on the Microstructures and Growth Mechanism of ZrC Coatings Prepared by Chemical Vapor Deposition from the Zr-Br₂-C₃H₆-H₂-Ar System. *Ceramics International*, **43**, 3501-3509. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.172>
- [10] Kim, D.J., Ko, M.J., Park, J.Y., *et al.* (2014) Influence of Free Carbon on the Characteristics of ZrC and Deposition of Near-Stoichiometric ZrC in TRISO Coated Particle Fuel. *Journal of Nuclear Materials*, **451**, 97-103. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.03.045>
- [11] Vasudevamurthy, G., Katoh, Y., Aihara, J., *et al.* (2015) Microstructure and Mechanical Properties of Heat-Treated and Neutron Irradiated TRISO-ZrC Coatings. *Journal of Nuclear Materials*, **464**, 245-255. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.04.026>
- [12] Minato, K. and Ogawa, T. (2003) Research and Development of ZrC-Coated Particle Fuel. *Proceedings of GLOBAL*, New Orleans, 16-20 November 2003, 142. <https://doi.org/10.1299/jsmeicone.2003.142>
- [13] Biira, S., Crouse, P.L., Bissett, H., *et al.* (2017) Optimisation of the Synthesis of ZrC Coatings in a Radio Frequency Induction-Heating Chemical Vapour Deposition System Using Response Surface Methodology. *Thin Solid Films*, **624**, 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.01.018>
- [14] Liu, B., Liu, C., Shao, Y.L., *et al.* (2012) Deposition of ZrC-Coated Particle for HTR with ZrCl₄ Powder. *Nuclear Engineering and Design*, **251**, 349-353. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.10.012>
- [15] Biira, S., Crouse, P.L., Bissett, H., *et al.* (2017) The Role of ZrCl₄ Partial Pressure on the Growth Characteristics of Chemical Vapour Deposited ZrC Layers. *Ceramics International*, **43**, 15133-15140. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.042>
- [16] Ueta, S., Aihara, J., Yasuda, A., *et al.* (2008) Fabrication of Uniform ZrC Coating Layer for the Coated Fuel Particle of the Very High Temperature Reactor. *Journal of Nuclear Materials*, **376**, 146-151. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.02.068>
- [17] Aihara, J., Ueta, S., Honda, M., *et al.* (2019) Microstructures of ZrC Coated Kernels for Fuel of Pu-Burner High Temperature Gas-Cooled Reactor in Japan. *Journal of Nuclear Materials*, **522**, 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.05.012>
- [18] Ogawa, T. and Ikawa, K. (1999) High-Temperature Heating Experiments on Unirradiated ZrC-Coated Fuel Particles. *Journal of Nuclear Materials*, **99**, 85-93. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(81\)90141-0](https://doi.org/10.1016/0022-3115(81)90141-0)
- [19] Ogawa, T., Fukuda, K., Kashimura, S., *et al.* (1992) Performance of ZrC-Coated Particle Fuel in Irradiation and Post-irradiation Heating Tests. *Journal of the American Ceramic Society*, **75**, 2985-2990. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04375.x>
- [20] Minato, K., Ogawa, T., Fukuda, K., *et al.* (1995) Fission Product Release from ZrC-Coated Fuel Particles during Post-irradiation Heating at 1600 °C. *Journal of Nuclear Materials*, **224**, 85-92. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(95\)00032-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(95)00032-1)
- [21] Minato, K., Ogawa, T., Fukuda, K., *et al.* (1997) Fission Product Release from ZrC-Coated Fuel Particles during Post-Irradiation Heating at 1800°C and 2000°C. *Journal of Nuclear Materials*, **249**, 142-149. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00223-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00223-7)
- [22] Chernikov, A. and Kosukhin, V. (2008) Deposition of ZrC Coats on UO₂ Particles Using the Chloride Process. *Nuclear Engineering and Design*, **238**, 2861-2865. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2008.01.025>
- [23] Katoh, Y., Vasudevamurthy, G., Nozawa, T., *et al.* (2013) Properties of Zirconium Carbide for Nuclear Fuel Applications. *Journal of Nuclear Materials*, **441**, 718-742. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.037>
- [24] Shimada, S. (1997) Microstructural Observation of ZrO₂ Scales Formed by Oxidation of ZrC Single Crystals with Formation of Carbon. *Solid State Ionics*, **101**, 749-753. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00326-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00326-3)
- [25] Gasparrini, C., Podor, R., Horlait, D., *et al.* (2017) Zirconium Carbide Oxidation: Maltese Cross Formation and Interface Characterization. *Oxidation of Metals*, **88**, 509-519. <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9672-6>
- [26] Jackson, H.F. and Lee, W.E. (2012) Properties and Characteristics of ZrC. *Comprehensive Nuclear Materials*, **2**, 339-372. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00023-9>
- [27] Zheng, M.J., Szlufarska, I. and Morgan, D. (2015) Defect Kinetics and Resistance to Amorphization in Zirconium Carbide. *Journal of Nuclear Materials*, **457**, 343-351. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.11.059>
- [28] Jiang, M., Zheng, J.W., Xiao, H.Y., *et al.* (2017) A Comparative Study of the Mechanical and Thermal Properties of

- Defective ZrC, TiC and SiC. *Scientific Reports*, **7**, Article No. 9344. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09562-x>
- [29] Yang, Y., Lo, W.Y., Dickerson, C., *et al.* (2014) Stoichiometry Effect on the Irradiation Response in the Microstructure of Zirconium Carbides. *Journal of Nuclear Materials*, **454**, 130-135. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.07.071>
- [30] Yang, Y., Dickerson, C.A., Swoboda, H., *et al.* (2008) Microstructure and Mechanical Properties of Proton Irradiated Zirconium Carbide. *Journal of Nuclear Materials*, **378**, 341-348. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.06.042>
- [31] Snead, L.L., Katoh, Y. and Kondo, S. (2010) Effects of Fast Neutron Irradiation on Zirconium Carbide. *Journal of Nuclear Materials*, **399**, 200-207. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.01.020>
- [32] Gosset, D., Dollé, M. and Simeone, D. (2008) Structural Evolution of Zirconium Carbide under Ion Irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, **373**, 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.034>
- [33] Gan, J., Yang, Y., Clayton, D., *et al.* (2009) Proton Irradiation Study of GFR Candidate Ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, **389**, 317-325. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.02.021>
- [34] Christopher, J.U., Arthur, T.M. and Mark, A.K. (2015) *In Situ* Ion Irradiation of Zirconium Carbide. *Journal of Nuclear Materials*, **466**, 606-614. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.08.009>
- [35] Gosset, D., Dollé, M., Simeone, D., *et al.* (2008) Structural Behaviour of Nearly Stoichiometric ZrC under Ion Irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **266**, 2801-2805. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.03.121>
- [36] Motta, A. (2013) Understanding the Irradiation Behavior of Zirconium Carbide. DOE-NEUP 10-679, the Pennsylvania State University, State College. <https://doi.org/10.2172/1097003>
- [37] Huang, Y., Maier, B.R. and Allen, T.R. (2014) Irradiation-Induced Effects of Proton Irradiation on Zirconium Carbides with Different Stoichiometries. *Nuclear Engineering and Design*, **277**, 55-63. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2014.06.001>
- [38] Snead, L.L., Nozawa, T., Katoh, Y., Byun, *et al.* (2007) Handbook of SiC Properties for Fuel Performance Modeling. *Journal of Nuclear Materials*, **371**, 329-377. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.05.016>
- [39] Minato, K., Ogawa, T., Sawa, K., *et al.* (2000) Irradiation Experiment on ZrC-Coated Fuel Particles for High-Temperature Gas-Cooled Reactors. *Nuclear Technology*, **130**, 272-384. <https://doi.org/10.13182/NT00-A3093>
- [40] Minato, K., Ogawa, T., Koya, T., *et al.* (2000) Retention of Fission Product Caesium in ZrC-Coated Fuel Particles for High-Temperature Gas-Cooled Reactors. *Journal of Nuclear Materials*, **279**, 181-188. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00015-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00015-5)
- [41] Wongsawaeng, D. (2010) Performance Modeling of Deep Burn TRISO Fuel Using ZrC as a Load-Bearing Layer and an Oxygen Getter. *Journal of Nuclear Materials*, **396**, 149-158. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.10.065>
- [42] Maier, B., Yang, Y.K. and Allen, T.R. (2016) Silver Diffusivity Measurement in ZrC with SIMS to Study the Release Behavior of ^{110m}Ag for Nuclear Fuel Applications. *Journal of Nuclear Materials*, **478**, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.06.010>
- [43] Yang, Y.K. and Allen, T.R. (2016) The Measurement of Silver Diffusivity in Zirconium Carbide to Study the Release Behavior of ^{110m}Ag in the ZrC TRISO-Coated Nuclear Fuel Particle. *Journal of Nuclear Materials*, **470**, 76-83. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.12.010>
- [44] Kim, S., Szlufarska, I. and Morgan, D. (2010) *Ab Initio* Study of Point Defect Structures and Energetics in ZrC. *Journal of Applied Physics*, **107**, Article ID: 053521. <https://doi.org/10.1063/1.3309765>
- [45] Zhao, H.S., Liu, B., Zhang, K.H. and Tang, C.H. (2013) Microstructure Analysis of Zirconium Carbide Layer on Pyrocarbon-Coated Particles Prepared by Zirconium Chloride Vapor Method. *Nuclear Engineering and Design*, **251**, 443-448. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.10.001>
- [46] Liu, M.L., Liu, B. and Shao, Y.L. (2012) Optimization of the UO₂ Kernel Coating Process by 2D Simulation of Spouted Bed Dynamics in the Coater. *Nuclear Engineering and Design*, **251**, 124-130. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2011.10.062>
- [47] Sun, W., Hao, Z.H. and Xiong, X. (2013) Thermodynamic Analysis and Growth of Zirconium Carbide by Chemical Vapor Deposition. *Physics Procedia*, **46**, 88-101. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2013.07.049>