

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАД УРАН-ПЛУТОНИЕВЫМ МОНОНИТРИДОМ, СОДЕРЖАЩИМ ПРИМЕСИ КИСЛОРОДА И ПРОДУКТЫ ДЕЛЕНИЯ

© 2025 г. Г. С. Булатов*, К. Э. Герман**

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: *bulatov@ipc.rssi.ru, **guerman_k@mail.ru

Получена 23.10.2024, после доработки 21.01.2025, принята к публикации 21.01.2025

Выполнен термодинамический анализ состава газовой фазы над уран-плутониевым нитридом $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}0_{0.005}$, содержащим примеси кислорода и продукты деления, в зависимости от температуры (900–2000 К) при облучении быстрыми нейтронами с выгоранием 13.6% тяжелых атомов (т.а.). Показано, что в интервале температур 900–2000 К накопление продуктов деления в топливе приводит к формированию многокомпонентной газовой фазы, содержащей следующие основные элементы и соединения: топливные (Pu, PuO, PuN, U, UO, UN), легколетучие (Cs, N₂, Ba, Sr, CsI, BaI, SrI, I), летучие (Te, Pd, BaO, NdO, LaO, SrO, CeO), труднолетучие металлические (Nd, Mo, Y, Tc, La, Ce, Zr) и труднолетучие нитриды (NdN, LaN, CeN, YN, ZrN). Рассчитаны парциальные давления указанных компонентов газовой фазы над $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}0_{0.005}$ в зависимости от температуры при выгорании 13.6%.

Ключевые слова: ядерное топливо, нитрид, уран, плутоний, кислород, газовая фаза, температура, продукты деления

DOI: 10.31857/S0033831125010051

ВВЕДЕНИЕ

Начало строительства опытно-демонстрационного ядерного реактора на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем БРЕСТ-ОД-300 электрической мощностью 300 МВт открывает новые возможности развития атомной энергетики, позволяющие реализовать концепцию безопасного замкнутого ядерного топливного цикла [1]. В данном реакторе в качестве ядерного топлива будет использован смешанный уран-плутониевый мононитрид (U,Pu)N на основе энергетического плутония и обедненного урана [2]. Кроме того, к нитридным и карбидным ядерным топливам проявляется интерес в связи с выбором оптимальных составов композиций на основе актинидов для трансмутации радиоактивных отходов в реакторах на быстрых нейтронах и электроядерных установках [3, 4].

Термодинамическое поведение и стабильность гомогенных топливных композиций под облучением требует особого внимания. Воздействие облучения быстрыми нейтронами на уран-плутониевый мононитрид приводит к накоплению продуктов деления, которые изменяют как химический и фазовый составы топлива, так и газовую fazу над ним при повышенных температурах. В нитридном топливе стабильные тройные фазы, типичные для диоксида урана, не образуются и, следовательно, парциальные давления летучих элементов Cs, Sr, Ba, Te будут более высокими. Летучие частицы имеют тенденцию

к миграции в направлении зазора между топливом и оболочкой, где они могут аккумулироваться и влиять на его проводимость и теплопроводность. Радиальный перенос происходит за счет механизма испарение–конденсация и ускоряется (в условиях повышенного градиента температур как между центром топливного сердечника и его периферией, так и на границе с теплоносителем) с повышением уровня охлаждения топлива в случае увеличения энергоэффективности реакторных установок. Вследствие недостатка экспериментальных данных для нитридного топлива неизбежно требуется математическое моделирование его поведения при высоких температурах, в том числе состава газовой фазы и температурных зависимостей величин парциальных давлений ее компонентов, которое позволяет получить результаты, важные для практического применения [5, 6].

В работе [5] были рассчитаны парциальные давления более 20 компонентов газовой фазы над мононитридом урана в зависимости от температуры (1600–2800 К) и выгорания (до 10% т.а.). Показано, что давления Cs, Sr, Ba и Rb мало меняются с ростом температуры (выгорание 5% т.а.) и находятся на уровне $\sim 1 \times 10^{-1}$ атм. Давления других металлических компонентов газовой фазы (U, Y, La, Ce и т.п.), а также их мононитридов существенно ниже и значительно увеличиваются с увеличением температуры: от $\sim 1 \times 10^{-15}$ до $\sim 1 \times 10^{-5}$ – 1×10^{-7} атм. Давления

всех компонентов газовой фазы мало меняются с ростом выгорания (1–10% т.а.).

В работе [6] проведен термодинамический анализ состояния продуктов деления в конденсированной и газовой фазах облученного быстрыми нейtronами $U_{0.8}Pu_{0.2}N$, содержащего трансурановые элементы. Был рассчитан состав газовой фазы над $U_{0.8}Pu_{0.2}N$, и определены парциальные давления продуктов деления (ПД), а также Am, Pu, U, Nr и их нитридов в интервале температур 900–2000 К и выгорания до 13.6% т.а. Показано, что наибольшим парциальным давлением обладает Am, далее следуют (в порядке убывания): Pu, U и Nr. Аналогичным образом располагаются парциальные давления их мононитридов. Равновесные парциальные давления были определены для летучих ПД: Cs, Ba, Sr и их иодидов, других летучих ПД: Te, Pd, а также труднолетучих металлов: Nd, Ce, La и других и их нитридов.

Однако в связи с тем, что основным способом получения уран-плутониевого нитрида является метод карботермической конверсии оксидов U и Pu в смешанный нитрид $(U,Pu)N$ в атмосфере азота, в конечном продукте будут присутствовать примеси кислорода в количестве 0.01–0.3 мас% [7–12]. В зависимости от температуры и содержания кислород может быть растворен в гомогенной топливной матрице или выделяться в виде отдельных оксидных фаз. Для мононитрида урана в исходном состоянии такой фазой является диоксид урана UO_2 [13].

Моделирование фазового состава уран-плутониевого нитрида с примесью кислорода $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.98}O_{0.02})_{0.995}$ (0.13 мас% кислорода) при облучении до выгорания 140 ГВт·сут/т и температуре 900–1400 К было проведено в работе [14]. Определены состав и концентрации фаз в данном конденсированном топливе, где в отличие от $(U,Pu)N$ без примесей кислорода [15] были обнаружены следующие оксиды: UO_2 , $BaUO_3$, $SrPuO_3$, Nd_2O_3 , Y_2O_3 , SrO , BaO , причем UO_2 присутствовал только до выгорания 60 ГВт·сут/т. Однако характеристики газовой фазы рассмотрены не были. Эти данные необходимы для понимания поведения топлива и образующихся ПД в процессе эксплуатации и в условиях возможного аварийного перегрева.

Целью работы были модельные расчеты равновесного состава газовой фазы и температурных зависимостей парциальных давлений ее компонентов над смешанным уран-плутониевым мононитридом $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005}$, содержащим примеси кислорода и ПД, в интервале температур 900–2000 К при выгорании 13.6% т.а. (120 ГВт·сут/т).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Расчеты проводили с помощью программного комплекса АСТРА-4 [16] на примере композиции $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005}$ (0.032 мас% кислорода). Такое содержание кислорода обеспечивало гомогенность

исходного состава [13, 14], а также было ниже допустимого предела его содержания в топливе, составляющего 0.15 мас% [17]. Многоцелевой программный комплекс АСТРА-4 предназначен для моделирования химических и фазовых равновесий при высоких температурах в произвольных системах. В основу алгоритма положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия гетерогенных систем, основанный на принципе максимума энтропии, который позволяет проводить термодинамические расчеты многокомпонентных и многофазных систем, содержащих газообразные и конденсированные вещества, включая многокомпонентные твердые растворы. База данных программы АСТРА-4 и база данных NEA-TDB [18], которые использовались для расчетов, были ранее дополнены термодинамическими свойствами газообразных и конденсированных веществ: нитридов и оксидов как топливных компонентов (урана и плутония), так и ПД, полученных на основе экспериментов, проведенных в камере Кнудсена в высоком вакууме [5, 14, 15, 19]. Твердые растворы Zr, Y, La, Ce, Nd и их нитридов в $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}$ рассматривали в идеальном приближении.

В расчеты парциальных давлений компонентов газовой фазы был включен основной газообразный продукт деления – ксенон. Таким образом, суммарное давление газовой фазы P представляли в виде: $P = P_{Xe} + \sum P_{(i)}$, где $P_{(i)}$ – парциальное давление i -го компонента газовой фазы. Изменение парциального давления ксенона в зависимости от температуры и выгорания в настоящей работе не рассматривали. Расчеты осуществляли для суммарного давления 1 атм. Другие особенности методики расчета изложены в работах [5, 6, 13–15, 19].

Заложенные в расчет экспериментальные значения были получены ранее с использованием масс-спектрометра МС-1301 с ячейками Кнудсена из поликристаллического вольфрама с соотношением площадей сублимации и эфузии, равным 400, что обеспечивало квазиравновесный режим сублимации [19]. Здесь следует отметить, что основным газовым компонентом, заполняющим зазор между топливом и стенкой тепловыделяющей сборки в процессе изготовления и эксплуатации, является гелий, обладающий высокой теплопроводностью и инертностью.

Достоверность расчетной модели была проверена в работе [5] путем сопоставления парциальных давлений азота, урана и UN над твердым мононитридом урана, не содержащим ПД, с экспериментальными и теоретическими данными [20–27]. Было установлено достаточно хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных как по давлениям азота и урана, так и по давлению мононитрида урана.

Для определения изменения химического и фазового составов нитридного топлива в процессе выгорания необходимы знания концентраций ПД

при конкретных значениях глубин выгорания или выходов при делении быстрыми нейтронами. Существуют некоторые различия в выходах продуктов при делении ^{235}U и ^{239}Pu . Анализ данных, приведенных в работе [20], показывает, что в отличие от ^{235}U в ^{238}U $^{239}\text{Pu}_{0.2}$ наблюдается рост выхода таких элементов, как родий (в 2.9 раза), палладий (в 6.2 раза) и рутений (в 1.4 раза). Несколько увеличивается выход молибдена и технеция (на 6%). Выход щелочноземельных элементов (Sr, Ba) снижается в 2 раза, редкоземельных элементов (Y и лантаниды) – примерно в 1.2 раза и циркония – в 1.56 раза. Выход Xe, Cs остается на прежнем уровне, а Kr и Rb – снижается в 2 раза. В табл. 1 приведены концентрации двадцати основных продуктов деления урана и плутония в уран-плутониевом нитриде, облученном быстрыми нейтронами до выгорания 13.6% т.а. [28]. Данные табл. 1 использовали в настоящей работе при модельных расчетах состава газовой фазы над уран-плутониевым нитридом $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}\text{N}_{0.995}\text{O}_{0.005}$ с помощью программного комплекса АСТРА-4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для удобства графического отображения состава газовой фазы над облученным $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}\text{N}_{0.995}\text{O}_{0.005}$ компоненты газовой фазы разделяли на следующие группы: 1 – U, Pu, их нитриды и оксиды; 2 – легколетучие ПД и их иодиды; 3 – летучие ПД и оксиды щелочноземельных металлов и лантанидов; 4 – труднолетучие металлические ПД; 5 – труднолетучие нитриды ПД.

На рис. 1 показаны температурные зависимости парциальных давлений Pu, U, их монооксидов и мононитридов в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O) при выгорании 13.6% т.а. Как следует из рис. 1, металлический Pu появляется в газовой фазе (давление выше $1 \cdot 10^{-19}$ атм) уже при температуре ~ 1100 К, тогда

Таблица 1. Концентрации (мас%) основных ПД, урана и плутония в $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}\text{N}$ при облучении быстрыми нейтронами (выгорание 13.6% т.а. U + Pu) [28]

Элемент	мас%	Элемент	мас%
Xe	1.507744	Mo	1.016520
Zr	0.847006	Tc	0.253278
Cs	1.270177	Ru	1.023146
Ba	0.485071	Rh	0.290759
Sr	0.144717	Pd	0.772328
La	0.376415	I	0.100989
Ce	0.724720	Te	0.217691
Nd	1.111169	Se	0.015996
Y	0.079580	Pu	16.459302
Nb	0.003621	U	66.319911

как U – только при ~ 1350 К, причем давление Pu во всем интервале температур выше, чем у U (кривые 1 и 4 соответственно). Следующими в порядке убывания парциальных давлений являются оксиды Pu (кривая 2) и U (кривая 5), причем давление первого на 3–4 порядка выше, чем второго. Далее следуют давления мононитридов Pu и U (кривые 3 и 6 соответственно). Парциальные давления PuN примерно на порядок выше, чем UN.

На рис. 2 приведены температурные зависимости парциальных давлений легколетучих ПД, их иодидов, N₂ и атомарного иода в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O) при выгорании 13.6% т.а.

Поскольку в газовой фазе помимо атомарных форм Cs, Sr и Ba присутствуют и димеры (Cs₂, Ba₂, Sr₂), на рис. 1 показаны суммарные давления указанных компонентов (т.е. $P_{\text{Cs}} + P_{\text{Cs}_2}$; $P_{\text{Sr}} + P_{\text{Sr}_2}$; $P_{\text{Ba}} + P_{\text{Ba}_2}$ и т.п.).

Из приведенных данных следует, что в интервале температур 900–1500 К максимальное парциальное давление имеет Cs (более $1 \cdot 10^{-1}$ атм, кривая 1), причем его давление мало меняется с увеличением температуры.

Следующими металлами по уровню давлений являются Ba и Sr, парциальные давления которых при низких температурах (900–1000 К) значительно (на 5–6 порядков) ниже давления Cs, а при высоких (более 1700 К) уступают последнему менее, чем порядок (кривые 3 и 4 на рис. 2).

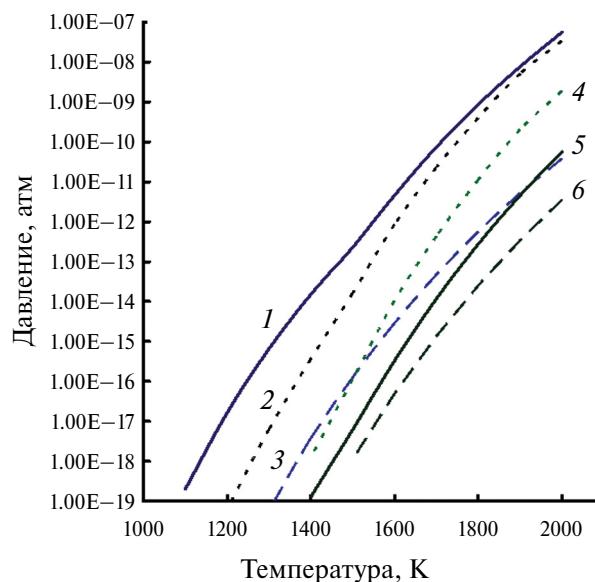


Рис. 1. Парциальные давления топливных элементов: плутония, урана и их монооксидов и мононитридов в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O), при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – Pu, 2 – PuO, 3 – PuN, 4 – U, 5 – UN, 6 – UO.

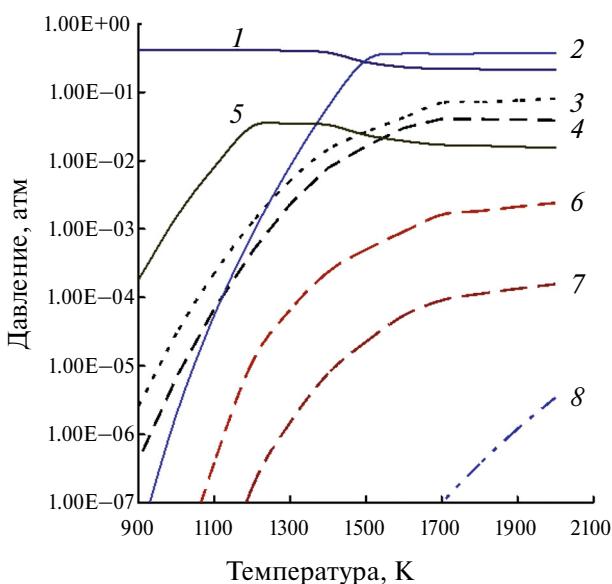


Рис. 2. Парциальные давления легколетучих продуктов деления, их иодидов и азота в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O), при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – Cs, 2 – N₂, 3 – Ba, 4 – Sr, 5 – CsI, 6 – BaI, 7 – SrI, 8 – I.

Иодид цезия до температуры ~1400 К является вторым по величине компонентом газовой фазы (после атомарного Cs), далее его давление несколько снижается и становится меньше давлений Ba и Sr (кривая 5 на рис. 2). С ростом температуры от 1100 до 2000 К значительно (на 3–4 порядка) увеличиваются давления иодидов Ba и Sr (кривые 6 и 7 на рис. 2). На этом же рисунке приведены давления молекулярного азота (кривая 2) и атомарного иода (кривая 8). Видно, что парциальное давление азота значительно возрастает (более чем на шесть с половиной порядков) при увеличении температуры от 900 до 1500 К. Существенное давление атомарного иода в газовой фазе (более 1×10^{-7} атм) появляется только с температуры 1700 К (кривая 8, рис. 2). Необходимо отметить, что парциальные давления иодидов Cs, Ba и Sr представлены на данном рисунке в виде суммы давлений моно и дииодидов соответствующих металлов, т.е. $P_{\text{CsI}} + P_{\text{CsI}_2}$; $P_{\text{SrI}} + P_{\text{SrI}_2}$; $P_{\text{BaI}} + P_{\text{BaI}_2}$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости парциальных давлений летучих ПД (Te, Pd), а также оксидов щелочноземельных металлов и лантанидов в газовой фазе над $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}\text{N}_{0.995}\text{O}_{0.005}$ при выгорании 13.6% т.а. Наибольшим давлением обладает оксид Ba (кривая 1), рост давления которого составляет более 10 порядков при повышении температуры от 900 до 2000 К, далее следуют Te и Pd (кривые 2 и 3), значимые величины давлений которых (более 1×10^{-15} атм) появляются начиная с температур 1100 и ~1200 К соответственно, а рост давлений составляет 7–8 порядков при увеличении температуры до 2000 К. Оксиды Nd, La, Sr и Ce (кривые 4, 5, 6 и 7)

появляются (давления более 1×10^{-15} атм) при температурах, близких к 1300–1400 К, и увеличивают свое давление от 1×10^{-15} атм на 6–7 порядков при температуре 2000 К (рис. 3).

На рис. 4 представлены температурные зависимости парциальных давлений труднолетучих металлических ПД (Nd, Mo, Y, Tc, La, Ce, Zr) в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом (0.032 мас% O) при выгорании 13.6% т.а. Значимые величины давлений у данных металлов (выше 1×10^{-18} атм) возникают только при температурах более 1100 К, однако их увеличение с ростом температуры весьма значительно (на 8–10 порядков), за исключением Zr. Видно, что наибольшим давлением из перечисленных металлов обладает Nd, который появляется в газовой фазе (давление выше 1×10^{-18} атм) начиная с температуры ~1100 К (кривая 1, рис. 4). Далее следует Mo с ~1300 К (кривая 2). Давления Y, La и Ce близки друг к другу, и их появление в газовой фазе (давление выше 1×10^{-18} атм) начинается с температуры ~1350 К (кривые 3, 5, 6). Начиная с этой же температуры в газовую фазу переходит Tc (кривая 4), парциальное давление которого при температуре 2000 К не превышает ~ 1×10^{-10} атм. Наиболее низким парциальным давлением, как следует из данного графика, обладает металлический Zr, который появляется в газовой фазе (давление выше 1×10^{-18} атм) при температуре ~1770 К, а при максимальной температуре (2000 К) его давление находится на уровне ~ 1×10^{-15} атм (кривая 7).

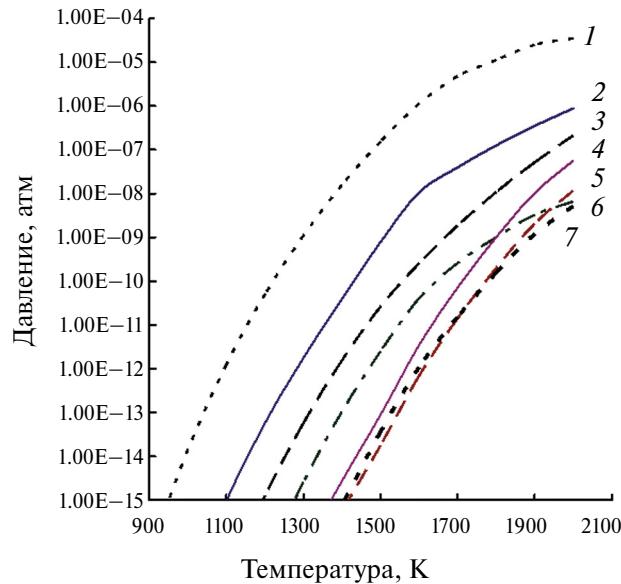


Рис. 3. Парциальные давления летучих продуктов деления (Te, Pd), оксидов щелочноземельных металлов и лантанидов в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O), при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – BaO, 2 – Te, 3 – Pd, 4 – NdO, 5 – LaO, 6 – SrO, 7 – CeO.

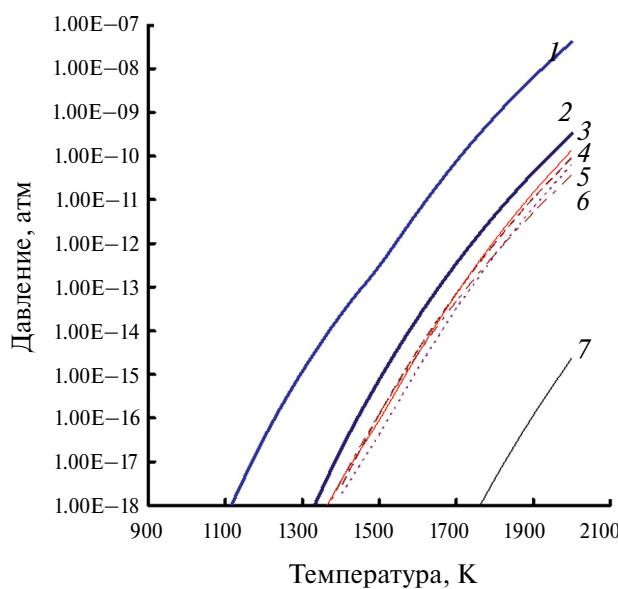


Рис. 4. Парциальные давления труднолетучих металлических продуктов деления в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O) при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – Nd, 2 – Mo, 3 – Y, 4 – Tc, 5 – La, 6 – Ce, 7 – Zr.

На рис. 5 представлены парциальные давления нитридов ПД (NdN, LaN, CeN, YN и ZrN) в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O) при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры.

Давления первых четырех нитридов близки друг к другу, и их появление в газовой фазе (давление более $\sim 1 \times 10^{-19}$ атм) начинается с температуры ~ 1400 К (кривые 1–4). Рост давлений указанных компонентов составляет 7–7.5 порядка при увеличении температуры до 2000 К. Самым низким давлением, как следует из данного графика, обладает ZrN: температура появления в газовой фазе 1700 К, а давление при температуре 2000 К составляет $\sim 1 \times 10^{-15}$ атм (кривая 5).

Анализ результатов расчетов позволяет установить ряд закономерностей формирования газовой фазы над уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода и ПД:

– парциальные давления плутония, а также его оксида и нитрида в зависимости от температуры на 1–4 порядка выше, чем у урана (рис. 1);

– вследствие малого содержания примеси кислорода в данной композиции и высокого выгорания в газовой фазе отсутствуют диоксид плутония и диоксид урана, в отличие от данных работы [25], где при содержании 0.12 мас% кислорода в исходном (необлученном) UN в газовой фазе обнаруживали как UO_2 , так и UO_3 ;

– ход кривой парциального давления азота можно объяснить следующим образом: вследствие выгорания урана и плутония происходит смещение состава топлива к верхней фазовой границе области гомогенности и выпадению значительного количества фазы U_2N_3 (15 мас% при выгорании 13.6% т.а. и температуре 900 К [29]). Такое явление наблюдается до температуры ~ 1400 К. При более высокой температуре (1500 К) количество U_2N_3 падает до 4.1 мас%, а при 1900 К практически равно нулю [29]. Кривая парциального давления азота, приведенная на рис. 2, подтверждает процесс распада U_2N_3 при температурах выше 1500 К, а отсутствие роста его давления при данных температурах обусловлено образованием нитридов ПД: NdN, LaN, CeN и др., удерживающих азот в твердом растворе;

– из ПД наибольшим парциальным давлением обладает цезий и иодид цезия (до ~ 1400 К), а при температурах более 1400 К – Cs, Ba и Sr, так как давление CsI снижается вследствие роста давлений иодидов Ba и Sr (рис. 2);

– среди оксидов продуктов деления самое большое давление у BaO , среди летучих – у Te и Pd (рис. 3);

– парциальные давления труднолетучих металлических ПД и их нитридов на 7–10 порядков ниже, чем легколетучих (рис. 2, 4 и 5);

– основное отличие результатов настоящей работы от полученных в работе [6] для $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}\text{N}_{0.995}$ без примесей кислорода заключается в присутствии в газовой фазе оксидных компонентов как топливных

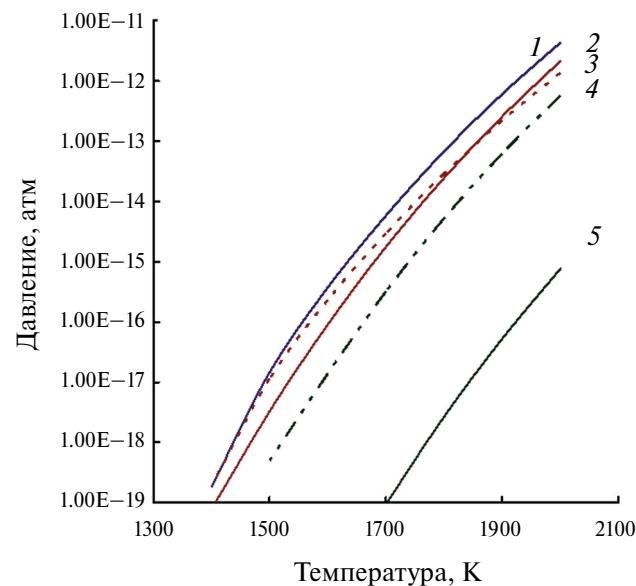


Рис. 5. Парциальные давления труднолетучих нитридов металлических продуктов деления в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O) при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – NdN, 2 – LaN, 3 – CeN, 4 – YN, 5 – ZrN.

(PuO, UO), так и ряда продуктов деления BaO, NdO, LaO, SrO, CeO.

Указанные особенности становятся существенными при температурах выше 1000 К. Что касается температуры топлива \sim 1700 К, то максимальными для нее по уровню давлений (свыше $\sim 1 \times 10^{-8}$ атм) являются следующие компоненты газовой фазы: Cs, N₂, Ba, Sr, CsI, BaI, SrI, I, BaO, Te, Pd.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют оценить температурный диапазон применимости новых видов ядерного топлива, рассматриваемых в настоящей практике ГК “Росатом” [30].

Необходимо отметить, что приведенные в работе данные дополняют сведения об образующихся в процессе облучения нитридного топлива элементах и о химических соединениях, находящихся в газовой фазе, не исчерпывая всех возможных на практике условий вследствие как неполноты современных термодинамических данных, так и ограничений расчетных программ.

ВЫВОДЫ

1. С использованием программы АСТРА-4 выполнен термодинамический анализ состава газовой фазы над уран-плутониевым нитридом, облученном быстрыми нейтронами, содержащим примеси кислорода и продукты деления, в зависимости от температуры (900–2000 К) при выгорании 13.6% т.а.

2. Установлено, что газовая фаза над облученным быстрыми нейтронами U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005} состоит из следующих основных компонентов: щелочных и щелочноземельных металлов (Cs, Ba, Sr) и их иодидов, азота и атомарного иода, летучих Te и Pd, монооксидов Ba, Nd, La, Sr и Ce, труднолетучих металлов Nd, Mo, Y, Tc, La, Ce, Zr и их нитридов, за исключением Mo и Tc, а также металлов, оксидов и нитридов Pu и U – Pu, PuO, PuN, U, UO, UN. Определены парциальные давления указанных компонентов в интервале температур 900–2000 К.

3. Образование нитридов ПД NdN, LaN, CeN и др. приводит к определенному удержанию/связыванию азота в твердом растворе в температурном диапазоне 1500–2000 К.

4. Показано, что в исследованном температурном диапазоне наибольшими парциальными давлениями обладают следующие компоненты газовой фазы: Cs, N₂, Ba, Sr, CsI, BaI, SrI, I, BaO, Te и Pd, причем парциальные давления данных компонентов на 2–8 порядков выше, чем у остальных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные и масс-спектрометрические эксперименты проведены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Драгунов Ю.Г., Лемехов В.В., Смирнов В.С., Чернецов Н.Г. // Атом. энергия. 2012. Т. 113. Вып. 1. С. 58–64.
2. Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Скупов М.В. // Атом. энергия. 2014. Т. 117. Вып. 2. С. 69–75.
3. Киселев Г. В. // Атом. техника за рубежом. 2001. № 7. С. 11–16.
4. Thetford R., Mignanelli M. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 320. P. 44–53.
5. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2005. № 6. С. 43–49.
6. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2010. № 9. С. 2–7.
7. Arai Y., Morihira M., Ohmichi T. // J. Nucl. Mater. 1993. Vol. 202. P. 70–78.
8. Кузин М.А., Абрамов С.В., Грачев А.Ф., Жеребцов А.А., Никитин О.Н., Кузьмин С.В. // Сб. тр. АО “ГНЦ НИИАР”. 2022. Вып. 1. С. 26–30.
9. Jaques B.J., Watkins J., Croteau J.R., Alanko G.A., Tyburska-Püschel B., Meyer M. et al. // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 466. P. 745–754.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.06.029>
10. Watkins J.K., Gonzales A., Wagner A.R., Sooby E.S., Jaques B.J. // J. Nucl. Mater. 2021. Vol. 553. Article 153048.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153048>
11. Федоров М.С., Байдаков Н.А., Жиганов А.Н., Зозуля Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 6. С. 12–18.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206306.6185>
12. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.
13. Любимов Д.Ю., Андросов А.В., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 5. С. 423–426.
14. Любимов Д.Ю., Дерябин И.А., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. // Атом. энергия. 2015. Т. 118. Вып. 1. С. 24–29.
15. Любимов Д.Ю., Андросов А.В., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. // Атом. энергия. 2013. Т. 114. Вып. 4. С. 198–202.
16. Ватолин Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных

- неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
17. Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Прошкин А.А. // Атом. энергия. 2003. Т. 95. Вып. 3. С. 208–221.
 18. Grenthe I., Gaona X., Plyasunov A.V., Linfeng Rao, Runde W.H., Grambov B. et al. Second Update of U, Np, Pu, Am and Tc. NEA № 7500. OECD 2020. 1572 p.
 19. Lyubimov D.Yu., Bulatov G.S., German K.E. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. N 1. P. 16–20.
<https://doi.org/10.1134/S1066362221010033>
 20. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каиштанов А.Н., Меньшикова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978. 2-е изд. 432 с.
 21. Ogawa T., Kobayashi F., Sato T., Haire R.G. // J. Alloys Compd. 1998. Vol. 271–273. P. 347–354.
 22. Hirschhorn J., Hilty F., Tonks M.R., Rosales H. // JOM. 2021. Vol. 73. P. 3528–3543.
<https://doi.org/10.1007/s11837-021-04873-x>
 23. Herman A., Ekberg C. // Res. Rev.: J. Mater. Sci. 2017. Vol. 5. № 4. С. 83–99.
<https://doi.org/10.4172/2321-6212.1000196>
 24. Chevalier P.-Y., Fisher E., Cheynt B. // J. Nucl. Mater. 2000. Vol. 280. P. 136–150.
 25. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Глазунов М.П., Якункина Т.В. // Материаловедение. 1998. № 9. С. 8–12.
 26. Загрязкин В.Н., Болотов С.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Атом. материаловедение. 1982. Вып. 3 (14). С. 16–30.
 27. Alcock C.K., Itkin V.P., Horrigan M.K. // Can. Metall. Quart. 1984. Vol. 23. N 3. P. 309–313.
 28. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Бондаренко Г.Г., Якункин М.М. // Тр. XIX Междунар. совещания “Радиационная физика твердого тела” (Севастополь, 31 августа–5 сентября 2009 г.) / Под ред. Г.Г. Бондаренко. М.: НИИ ПМТ, 2009. С. 651–658.
 29. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2009. № 1. С. 2–7.
 30. Gutrova S.V., Logunov M.V., Voroshilov Yu.A., Babain V.A., Shadrin A.Yu., Podoynitsyn S.V. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2024. Vol. 94. Suppl. 2. P. S243–S430.
<https://doi.org/10.1134/S1070363224150015>

Modeling of the Composition of the Gas Phase over Uranium–Plutonium Mononitride Containing Oxygen Impurities and Fission Products

G. S. Bulatov* and K. E. German**

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia
e-mail: *bulatov@ipc.rssi.ru, **guerman_k@mail.ru

Received October 23, 2024; revised January 21, 2025; accepted January 21, 2025

The composition of the gas phase over uranium–plutonium nitride $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005}$ containing oxygen impurities and fission products after fast neutron irradiation to a burnup of 13.6% heavy atoms (h.a.) was subjected to a thermodynamic analysis in the temperature interval 900–2000 K. In this interval, the accumulation of fission products in the fuel leads to the formation of a multicomponent gas phase containing the following main elements and compounds: fuel (Pu, PuO, PuN, U, UO, UN), highly volatile (Cs, N₂, Ba, Sr, CsI, BaI, SrI, I), volatile (Te, Pd, BaO, NdO, LaO, SrO, CeO), low-volatile metallic (Nd, Mo, Y, Tc, La, Ce, Zr), and low-volatile nitrides (NdN, LaN, CeN, YN, ZrN). The partial pressures of these components of the gas phase over $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005}$ at the 13.6% burnup as functions of temperature were calculated.

Keywords: high-temperature nuclear fuel, uranium mononitride, actinides, fission products, gas phase, partial pressure, oxygen, temperature