

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 $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005}$, 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, Srl, 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 $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005}$ 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 фазу 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 нейтронами $U_{0.8}Pu_{0.2}N$, 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, Np 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 Np. Аналогичным образом располагаются парциальные давления их моонитридов. Равновесные парциальные давления были определены для летучих ПД: Cs, Ba, Sr и их йодидов, 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 моонитрида 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 моонитридом $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005}$, 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: $P = P_{кс} + \sum P_{(i)}$, 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 эффузии, 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 моонитридом 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 моонитрида 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 $^{238}\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}$ 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 Kг 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 больше, чем UN.

На рис. 2 приведены температурные зависимости парциальных давлений легколетучих ПД, их иодидов, N_2 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 (Cs_2 , Ba_2 , Sr_2), 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).

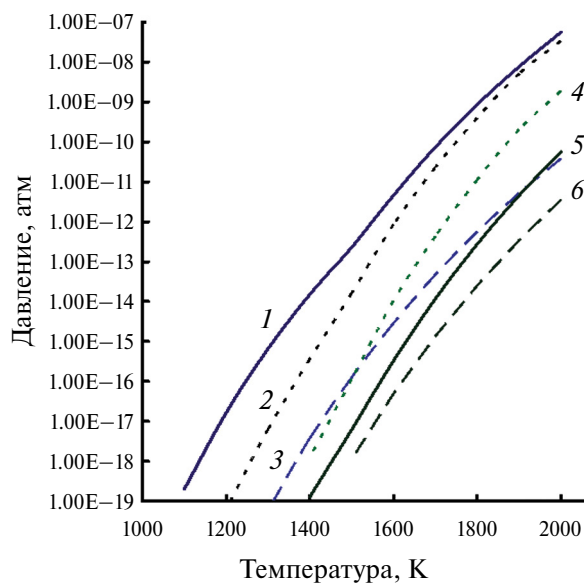


Рис. 1. Парциальные давления топливных элементов: плутония, урана и их монооксидов и мононитридов в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O), при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 — Pu, 2 — PuO, 3 — PuN, 4 — U, 5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

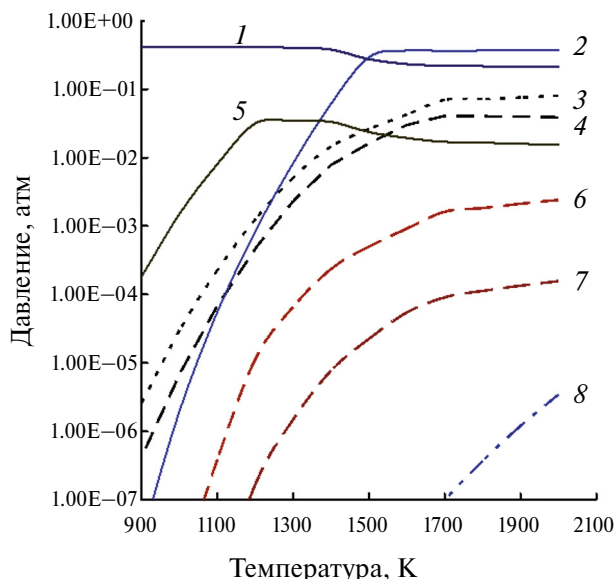


Рис. 2. Парциальные давления легколетучих продуктов деления, их иодидов и азота в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O), при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – Cs, 2 – N_2 , 3 – Ba, 4 – Sr, 5 – CsI, 6 – BaI, 7 – 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 ди-иодидов соответствующих металлов, т.е. $P_{CsI} + P_{CsI_2}$; $P_{SrI} + P_{SrI_2}$; $P_{BaI} + P_{BaI_2}$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости парциальных давлений летучих ПД (Te, Pd), а также оксидов щелочноземельных металлов и лантанидов в газовой фазе над $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.995}O_{0.005}$ 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 $\sim 1 \times 10^{-10}$ 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 $\sim 1 \times 10^{-15}$ атм (кривая 7).

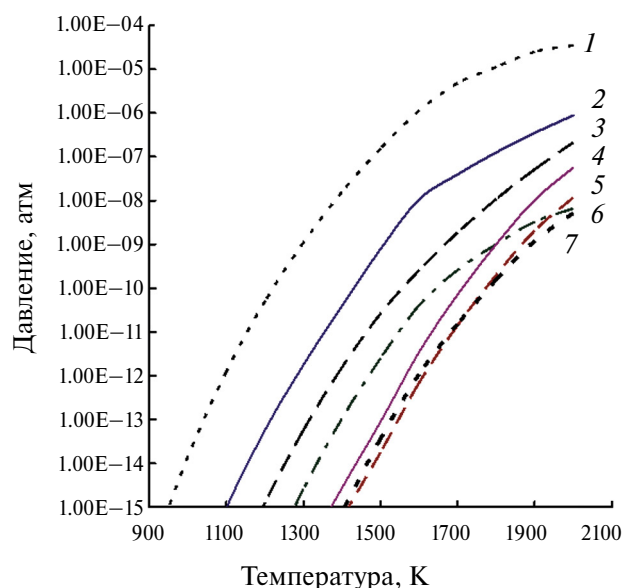


Рис. 3. Парциальные давления летучих продуктов деления (Te, Pd), оксидов щелочноземельных металлов и лантанидов в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O), при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – BaO, 2 – Te, 3 –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

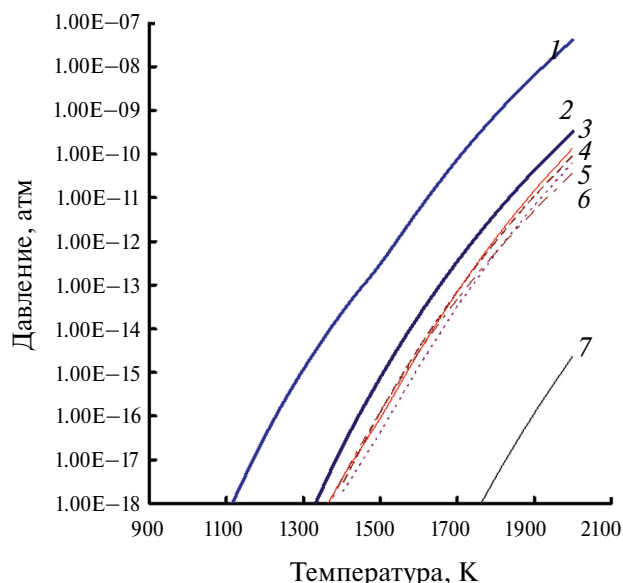


Рис. 4. Парциальные давления труднолетучих металлических продуктов деления в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O) при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – Nd, 2 – Mo, 3 – Y, 4 – Tc, 5 – La, 6 – Ce, 7 – Zr.

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 , так и UO_2 ;

- 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

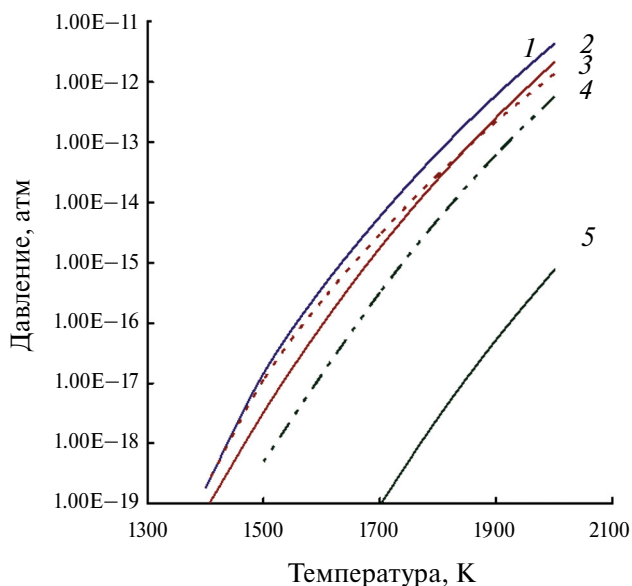


Рис. 5. Парциальные давления труднолетучих нитридов металлических продуктов деления в газовой фазе над стехиометрическим уран-плутониевым мононитридом, содержащим примесь кислорода (0.032 мас% O) при выгорании 13.6% т.а. в зависимости от температуры. 1 – NdN, 2 – LaN, 3 – CeN, 4 – YN, 5 – ZrN.

(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 ~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 йодидов, азота и атомарного йода, 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 Pd, 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., Скунов 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., Моисеев 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., Grambow 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., Кауштанов 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. *Gutorova 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