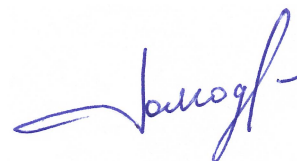


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем безопасного развития атомной энергетики  
Российской академии наук

На правах рукописи



Долгодворов Алексей Павлович

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ В  
НИТРИДНОМ ТОПЛИВЕ

Специальность 05.14.03 – Ядерные энергетические установки, включая  
проектирование, эксплуатацию и вывод из эксплуатации

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Стрижов Валерий Фёдорович,

доктор физико-математических наук

Москва – 2017

## Оглавление

Перечень сокращений.....	4
Введение.....	5
Глава 1 Обзор литературы по исследованиям облученного нитридного топлива .....	12
1.1 Термодинамические свойства нитрида урана и плутония.....	12
1.2 Химический состав облученного СНУП топлива .....	16
1.3 Наличие примесей кислорода и углерода в нитридном топливе.	20
1.4 Термодинамическое моделирование равновесного состава нитридного топлива с продуктами деления .....	21
1.4.1 Мононитрид урана UN .....	21
1.4.2 Смешанный нитрид урана и плутония .....	22
1.4.3 Смешанный нитрид урана и плутония при наличии кислорода и углерода.....	30
1.5 Выводы к главе 1 .....	35
Глава 2 Модель поведения СНУП топлива под облучением .....	37
2.1 Описание модели .....	37
2.1.1 Основные положения модели и элементный состав .....	37
2.1.2 Внутризеренный транспорт продуктов деления и азота .....	41
2.1.3 Межзеренный транспорт продуктов деления .....	44
2.1.4 Термодинамическая модель облученного нитридного топлива .....	46
2.1.5 Модель поведения азота в твердом растворе.....	50
2.1.6 Твердотельное распухание топлива.....	56
2.2 Алгоритмы и численные методы .....	57

2.2.1 Термодинамическое моделирование равновесного состава .	57
2.2.2 Численные схемы решения задачи внутризеренного транспорта.....	62
2.2.3 Численные схемы решения задачи межзеренного транспорта .....	64
2.3 Выводы к главе 2.....	66
Глава 3 Тестирование химического модуля.....	68
3.1 Тестирование фазового состава.....	68
3.2 Сравнение молекулярно-фазового состава с литературными данными .....	71
3.2.1 Термодинамическое моделирование без примесей.....	71
3.2.2 Термодинамическое моделирование с примесью кислорода	91
3.2.3 Термодинамическое моделирование с примесью кислорода и углерода.....	102
3.3 Тестирование моделей диффузии азота .....	102
3.4 Выводы к главе 3.....	103
Глава 4 Расчет экспериментов BORA-BORA .....	105
4.1 Характеристика топлива и условия облучения в экспериментах BORA-BORA .....	105
4.2 Расчеты распределения ПД по радиусу таблетки.....	109
4.3 Выводы к главе 4.....	118
Заключение .....	118
Список литературы .....	119

## **Перечень сокращений**

БГ – благородные газы

БР – реактор на быстрых нейтронах

ПГ – пузырь на гранях зерен

ПД – продукты деления

ПР – пузырь на ребрах зерен

СНУП – смешанный нитрид урана и плутония

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент

## Введение

**АКТУАЛЬНОСТЬ.** Согласно федеральной целевой программе «Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 годов и на перспективу до 2020 года» в России ведется работа над реализацией ряда мероприятий, которые включают сооружение опытно-демонстрационного комплекса в составе энергоблока с реактором на быстрых нейтронах (БР), отвечающего принципам естественной безопасности [1], реализацию технологий замкнутого ядерного топливного цикла [2], разработку интегрированных систем кодов нового поколения [3]. Одним из перспективных видов топлива в федеральной целевой программе был выбран смешанный нитрид урана и плутония (СНУП) [4, 5, 6, 7]. Этот вид топлива обладает высокой плотностью делящихся актинидов на единицу объема и высокой теплопроводностью, что делает возможным обеспечить заданные нейтронно-физические и теплогидравлические свойства реактора, основанного на принципах естественной безопасности. При этом СНУП топливо имеет ряд особенностей. В частности, изотоп  $^{14}\text{N}$ , содержащийся в топливе, конвертируется в результате взаимодействия с нейтронами в изотоп  $^{14}\text{C}$ , период полураспада которого составляет 5700 л, что может затруднить переработку отработавшего ядерного топлива. Помимо этого, в результате ядерных реакций с участием азота образуется водород и гелий, что повышает выход газообразных веществ и, соответственно, вызывает рост газового распухания [8].

СНУП топливо с содержанием примесей кислорода и углерода до 0,15 % и 0,01 % масс. соответственно и с повышенным содержанием однородно распределенного плутония до 60 % тяж. ат. показало положительные результаты радиационных испытаний [9, 10]. Тем не менее, существовали случаи нарушения герметичности твэлов в других экспериментах [11, 12]. Причиной этого эффекта послужила низкая скорость ползучести и распухание нитридного топлива, при этом рабочий ресурс твэла

зачастую определялся наступлением контакта между оболочкой ТВЭЛа и топливом [12]. Таким образом, продолжительность эксплуатации СНУП топлива зависит от оптимальности выбора технологических характеристик, таких как плотность топлива, размер зерна, величина пористости и равномерность ее распределения, степень гомогенности распределения плутония, количество примесей.

В связи с выбором СНУП топлива как одного из потенциальных видов топлива для развития крупномасштабной ядерной энергетики, необходимо предпринимать теоретические исследования по изучению поведения этого вида топлива в условиях эксплуатации. Настоящая диссертационная работа посвящена разработке физико-химических моделей и созданию программного кода, описывающего поведение продуктов деления СНУП топлива в процессе выгорания.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ.** Построить модель формирования молекулярно-фазового состава в СНУП топливе под облучением, переноса продуктов деления (ПД) в топливе и их выхода в зазор между топливом и оболочкой. Создать программный модуль, реализующий разработанную модель. Провести сравнительный анализ расчетных результатов моделирования с данными из литературы, а также с экспериментальными данными по облучению СНУП топлива.

**ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ.** Смешанное уран-плутониевое нитридное топливо с примесями кислорода и углерода, содержащее в условиях облучения продукты деления актинидов.

**ПРЕДМЕТ ИССЛЕДОВАНИЯ.** Поведение ПД в облученном нитридном топливе, физико-химические аспекты облученного нитридного топлива, такие как формирование молекулярно-фазового состава, диффузия ПД по зернам, миграция по межзеренной пористости и выход из топлива.

**ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ.**

- 1) Провести анализ литературы по фазовому составу облученного нитридного топлива, термодинамическим данным, в частности,

энергиям Гиббса компонентов системы, коэффициентам диффузии ПД и азота в матрице нитридного топлива.

- 2) Разработать термодинамическую модель и произвести расчет равновесного молекулярно-фазового состава нитридного топлива с ПД и с примесями кислорода и углерода. Провести сравнение с аналогичными результатами из литературы.
- 3) Провести объединение термодинамической модели нитридного топлива с существующей кинетической моделью описания поведения топлива под облучением.
- 4) Создать программный модуль, реализующий построенную модель.
- 5) Выполнить расчет основных параметров, характеризующих поведение ПД, в условиях нормальной эксплуатации нитридного топлива в БР.

#### ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ.

- 1) Термодинамическая модель поведения облученного нитридного топлива с ПД и примесями кислорода и углерода.
- 2) Модель, объединяющая термодинамическое и кинетическое описание нитридного топлива в рамках механистического подхода.
- 3) Разработанный программный модуль.
- 4) Модель твердотельного набухания. Описание вклада в набухание топлива, связанного с формированием вторичных конденсированных фаз.
- 5) Модель поведения азота в нитридном топливе.

#### НАУЧНАЯ НОВИЗНА.

Впервые на основе объединения термодинамического и кинетического описания поведения нитридного топлива в рамках механистического подхода создана модель, позволяющая рассчитывать основные характеристики нитридного топлива под облучением в условиях реальной эксплуатации.

## ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Разработанная модель и программный модуль протестированы, выполнено сравнение с аналогичными расчетами из литературы, а также с экспериментальными данными, полученными в рамках работы проекта BORA-BORA.

## ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РАБОТЫ.

Программный модуль вошел в состав твэльного кода, рассчитывающего работу твэла в реакторе БР.

## ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА.

Все результаты, выносимые на защиту диссертации, получены автором лично, либо при его непосредственном участии, а именно

- 1) Анализ литературы по поиску термодинамических свойств ПД и их соединений в облученном СНУП топливе.
- 2) Непосредственное участие в постановке задач, разработке математических моделей и написании отдельных подпрограмм программного модуля.
- 3) Проведение расчетов, анализ и обработка результатов, сравнение полученных результатов с литературными данными.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные этапы и положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях:

- 1) XV Школа молодых ученых ИБРАЭ РАН, 2014 г.
- 2) XVI Школа молодых ученых ИБРАЭ РАН, 2015 г.
- 3) XVII Школа молодых ученых ИБРАЭ РАН, 2016 г.
- 4) 57-я научная конференция МФТИ, 2014 г.
- 5) 12-я Международная конференция «Забабахинские Научные Чтения – 2014».
- 6) LXV Международная конференция по ядерной физике «Ядро 2015. Новые горизонты в области ядерной физики, атомной, фемто- и нанотехнологий».



- 7) Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016».
- 8) Международная конференция молодых специалистов, ученых и аспирантов по физике ядерных реакторов «Волга-МИФИ 2016».
- 9) Конференция молодых специалистов «Инновации в атомной энергетике», 2017.
- 10) International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17).

#### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

- 1) Долгодворов А.П., Озрин В.Д., "Особенности эволюции микроструктуры нитридного топлива на начальных этапах выгорания", Труды 57-й научной конференции МФТИ с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения П.Л. Капицы. 24-29 ноября 2014 года. Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2014. Проблемы современной физики. Стр. 160.
- 2) Dolgodvorov A.P., Ozrin V.D., "Modeling of nitride fuel under irradiation", Nucleus 2015. New Horizons in Nuclear Physics, Nuclear Engineering, Femto- and Nanotechnologies. June 29 - July 3, 2015, Peterhof, Saint-Petersburg, p. 276.
- 3) Долгодворов А.П., Озрин В.Д., "Эволюция фазового состава и выход продуктов деления из облученного нитридного топлива", Препринт ИБРАЭ № ИБРАЭ-2015-01. Сборник трудов XVI научной школы молодых ученых ИБРАЭ РАН, Москва, 2015, с. 72.
- 4) Долгодворов А.П., Озрин В.Д., "Физико-химические аспекты разработки термохимического программного модуля для описания поведения смешанного нитридного топлива", Сборник

трудов XVII научной школы молодых ученых ИБРАЭ РАН, Москва, 2016, с. 62.

- 5) Долгодворов А.П., "Исследование фазового состава в процессе выгорания нитридного топлива", Тезисы докладов симпозиума "Чернобыль: 30 лет спустя" и международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2016", подсекция радиохимия и радиэкология, Москва, 2016, с. 40.
- 6) Starikov S.V., Kuksin A.Yu., Smirnova D.E., Lunev A.V., Tseplyaev V.I., Korneva M.A., Kolotova L.N., Kostyuchenko T.S., Dolgodvorov A.P., Polovnikov P.V., Ozrin V.D., Tarasov V.I., "Multiscale computer modeling of nuclear fuel properties at radiation and thermal impacts", in International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR-17), Report 234.

Публикации в журналах, рекомендованных ВАК, а также в журналах, включенных в глобальный индекс цитирования Scopus:

- 7) Долгодворов А.П., "Особенность теоретического описания выхода продуктов деления из нитридного топлива", Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 2016, том 5, № 5, с. 439–444.
- 8) Dolgodvorov A.P., Ozrin V.D., "Mechanistic approach for nitride fuel evolution and fission product release under irradiation", Journal of Physics: Conference Series, 781 (2017) 012010.
- 9) Starikov S.V., Kuksin A.Yu., Smirnova D.E., Dolgodvorov A.P., Ozrin V.D., "Multiscale modeling of uranium mononitride: point defects diffusion, self-diffusion, phase composition", Defect and Diffusion Forum (Defect and Diffusion Phenomena in Materials for Nuclear Technologies), 375 (2017) 101.

**СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ.** Диссертация содержит введение, 4 главы, заключение, список литературы из 92 использованных источников. Объем диссертации составляет 128 страниц, включая 58 рисунков и 9 таблиц.

# Глава 1 Обзор литературы по исследованиям облученного нитридного топлива

## 1.1 Термодинамические свойства нитрида урана и плутония

СНУП топливо представляет собой смесь нитрида урана и нитрида плутония. Содержание плутония в топливе, как правило, лежит в интервале 10 – 20 % тяж. ат. для планируемых ядерно-энергетических установок [13]. Мононитрид урана UN и мононитрид плутония PuN имеют гранецентрированную кристаллическую решетку типа NaCl. Вследствие идентичности кристаллических структур UN и PuN образуют твердый раствор [14]. На тройной диаграмме состояния U-Pu-N системы (рис. 1.1) можно видеть достаточно узкую область существования фазы раствора (U,Pu)N по отношению к количеству азота [15].

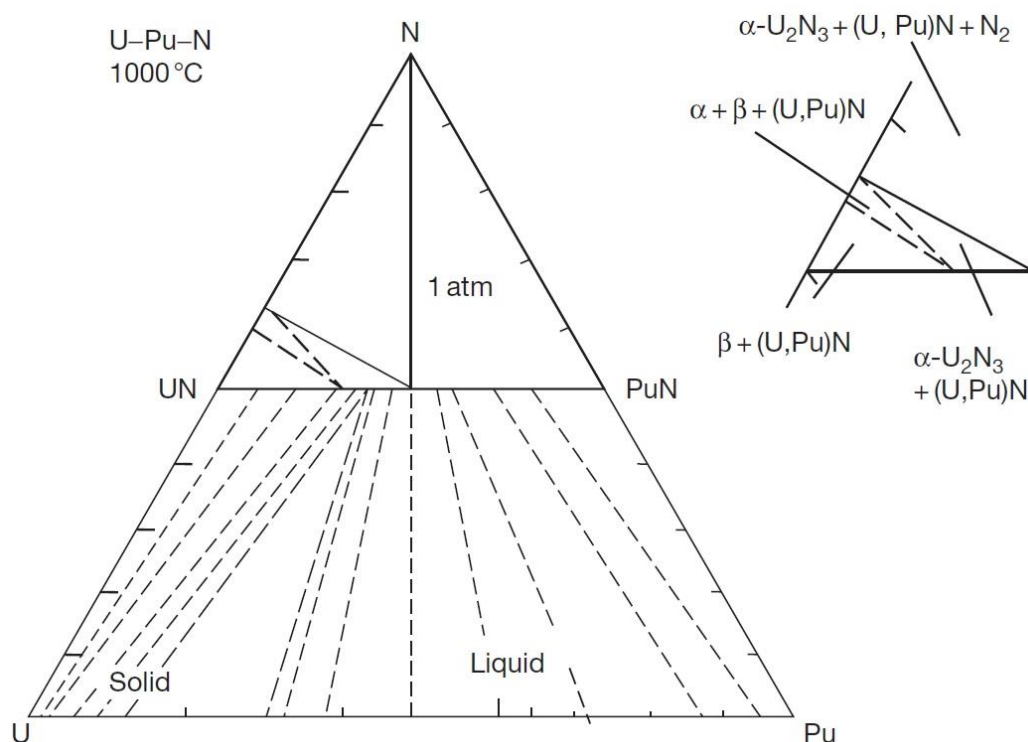


Рис. 1.1. Тройная диаграмма состояния U-Pu-N системы при давлении 1 атм и температуре 1273 К [15].

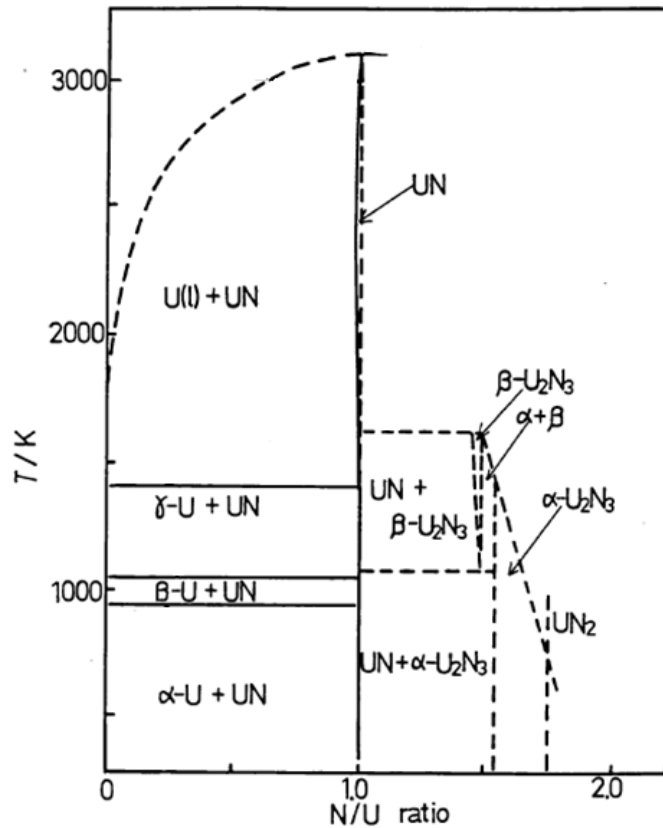


Рис. 1.2. Фазовая диаграмма системы U-N [16].

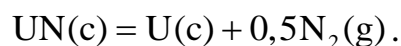
На рис. 1.2 представлена фазовая диаграмма U-N [16]. Возможны три соединения урана UN,  $U_2N_3$  и  $UN_2$ . С точки зрения термодинамических условий, приближенных к топливу при эксплуатации, интересно рассмотреть UN и  $U_2N_3$ , возникновение соединения  $UN_2$  маловероятно, т.к. реализуется в лабораторных условиях при чрезвычайно высоких давлениях азота и низких температурах.

Из рис. 1.2 видно, что при соотношении числа атомов азота и урана близком к единице  $N/U = 1$ , т.е. в области отклонения от стехиометрии  $x \approx 0$ , находится узкая область существования фазы мононитрида урана  $UN_{1+x}$ . Отклонение от стехиометрии  $x$  в сторону отрицательных значений, так называемая гипостехиометрия, может достигать предельных значений  $-0,03$ ,  $-0,04$  [17]. Отклонение в сторону положительных значений (гиперстехиометрия) возможно до  $0,005$  при  $T \approx 1900$  К [18]. С увеличением содержания азота в системе при достаточных давлениях  $N_2(g)$  возникает фаза

полупуторного нитрида  $U_2N_3$ . Полуторный нитрид имеет две модификации:  $\alpha$ - $U_2N_3$  с кубической структурой решетки типа  $M_2O_3$  при низких температурах и  $\beta$ - $U_2N_3$  с гексагональной структурой решетки при высоких температурах [14]. Соединение  $U_2N_3$  по своим свойствам отличается от моонитрида, в частности, он обладает меньшей плотностью [19], меньшей теплопроводностью [20].

В системе Pu–N существуют несколько модификаций чистого Pu и фаза PuN [21], высшие нитриды плутония экспериментально не обнаружены.

Диссоциацию моонитрида урана можно описать в виде следующей химической реакции



Давление  $N_2(g)$  диссоциации UN экспериментально было измерено в работах [17, 18, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]. На основе экспериментальных данных были построены корреляции в [16]

$$\lg p_{N_2(g)} = 9,849 - 31980/T, \quad T = 1600 - 2500 \text{ К} \quad (1.1)$$

и в [30]

$$\lg p_{N_2(g)} = 1,8216 + 1,882 \cdot 10^{-3}T - 23543,4/T, \quad T = 1400 - 3170 \text{ К}, \quad (1.2)$$

где давление  $p_{N_2(g)}$  дано в единицах [атм]. Графики корреляций изображены на рис. 1.3.

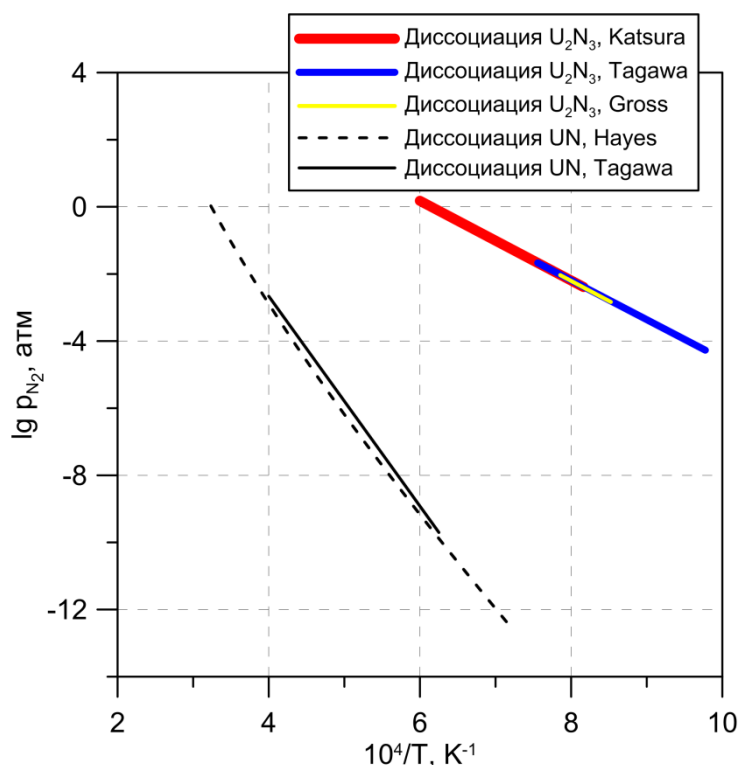
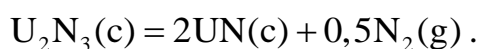


Рис. 1.3. Графики корреляций для давлений азота диссоциации UN: Hayes – [30], Tagawa – [16] и  $U_2N_3$ : Katsura – [37], Tagawa – [33], Gross – [34].

Важно отметить, что согласно экспериментальным работам [18, 31, 32], где помимо давления  $N_2(g)$  мерилось отклонение от стехиометрии, при диссоциации нитрид урана  $UN_{1+x}$  находится в гипостехиометрическом состоянии ( $x < 0$ ).

Конгруэнтное плавление моонитрида урана возможно при высоких давлениях азота: температура плавления составляет  $3123 \pm 30$  К при  $p_{N_2(g)} \geq 2,5$  атм [22, 23]. При более низких давлениях с ростом температуры процесс диссоциации наступает раньше, чем плавление. Для  $PuN$  конгруэнтное плавление не было достигнуто для давлений азота вплоть до 24,5 атм [14].

Диссоциация полуторного нитрида может быть описана химической реакцией



Экспериментально давление диссоциации было исследовано в работах [33, 34, 35, 36, 37, 38]. В ряде работ были построены корреляции: в [33]

$$\lg p_{N_2(g)} = 7,201 - 11736 / T, T = 1023 - 1323 \text{ К}, \quad (1.3)$$

в [37]

$$\lg p_{N_2(g)} = 7,3 - 11869 / T, T = 1225 - 1667 \text{ К}, \quad (1.4)$$

в [34]

$$\lg p_{N_2(g)} = 7,338 - 11932 / T, T = 1173 - 1273 \text{ К}, \quad (1.5)$$

где по-прежнему  $p_{N_2(g)}$  в единицах [атм]. Приведенные корреляции представлены на рис. 1.3.

Таким образом, как можно видеть из рис. 1.3, в области температур от 1000 К до 2000 К, характерной для работы топлива в реакторе, давление азота, при которой происходит диссоциация UN, достаточно мало – ниже  $10^{-6}$  атм. Образование полуторного нитрида  $U_2N_3$ , по крайней мере в термодинамическом моделировании равновесного состава, следует ожидать при пониженных температурах, т.к. при высоких температурах необходимы большие давления азота выше 0,01 атм при  $T > 1500$  К (рис. 1.3). Стоит подчеркнуть, что есть сообщения о том, что  $U_2N_3$  наблюдается в порошках моонитрида урана в процессе производства нитридного топлива [9, 10], а также в лабораторных испытаниях моонитрида урана [39].

## 1.2 Химический состав облученного СНУП топлива

Деление ядер урана и плутония приводит к образованию большого числа изотопов порядка 40 химических элементов [40]. Элементы обладают различными химическими свойствами, которые определяют эволюцию термодинамической системы облученного топлива.

В работе [41] приведены возможные химические соединения, которые образуются в системе уран-плутониевого нитрида с ПД (табл. 1.1).



Таблица 1.1. Химические элементы в составе соединений в облученном СЛУП топливе [41]. Концентрации представленных химических элементов > 0,08 % ат. при выгорании 10 % тяж. ат.

Элемент	Соединение	Элемент	Соединение	Элемент	Соединение
Ba	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	Sm	SmN	Nd	NdN
Cs	Cs, CsI, CsTe	Tc	Tc	Pm	PmN
Kr	Kr	Xe	Xe	Rb	Rb
Mo	Mo	Zr	ZrN	Pr	PrN
Ru	(U,Pu)(Ru,Rh,Pd) <sub>3</sub>	Ce	CeN	Sr	Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
Rh	(U,Pu)(Ru,Rh,Pd) <sub>3</sub>	I	CsI	Te	CsTe
Pd	(U,Pu)(Ru,Rh,Pd) <sub>3</sub>	La	LaN	Y	YN

Из таблицы видно, что часть ПД образуют нитриды. Степень растворимости нитрида ПД в матрице СЛУП топлива зависит от величины параметра решетки нитрида ПД. Степень отклонения значений параметров решетки характеризуется величиной RLPD (relative lattice parameter difference)

$$RLPD = \frac{a(\text{MeN}_y) - a(\text{MN}_y)}{a(\text{MN}_y)}, \quad (1.6)$$

где символ Me обозначает ПД, образующий нитрид, символ M соответствует U или Pu,  $y = N/(M \text{ или } \text{Me})$ . Когда RLPD составляет -7,5 % и +8,5 %, то наблюдается полная растворимость нитрида ПД [42, 43]. Согласно этому соотношению, нитрид циркония ZrN, нитрид иттрия ZrY и нитриды лантаноидов полностью растворимы в матрице СЛУП топлива. Причем параметр кристаллической решетки  $a$  СЛУП топлива с растворенными нитридами ПД практически не меняется, т.к. увеличение  $a$  с добавлением редкоземельных элементов компенсируется уменьшением  $a$  вследствие присутствия Zr и Nb [44].

Диаграмма Эллингема для нитридов показывает аналогичную степень сродства азота с редкоземельными элементами и цирконием и сродства азота с ураном и плутонием (рис. 1.4). Кривые изменения энергии Гиббса

$$\Delta G(N_2) = G_{MN_y(c)}^0 - \frac{y}{2} G_{N_2(g)}^0 - G_{M(c)}^0 \quad (1.7)$$

в реакции



для нитридов лантаноидов, нитридов некоторых актиноидов и нитрида циркония лежат приблизительно в одной области. Причем изменения энергии Гиббса в реакциях для этих компонентов принимают отрицательные значения в достаточно широкой области температур, что говорит о том, что образование рассматриваемых нитридов энергетически выгодно.

Основываясь на оценках [42, 43] и диаграмме Эллингема, можно заключить, что лантаноиды, иттрий и цирконий полностью растворимы в матрице СНУП топлива, молибден и ниобий растворимы частично (NbN – 50 % по числу молей, Mo – менее 0,1 % масс. [44]). Имеется ряд нерастворимых ПД, которые можно разделить по группам.

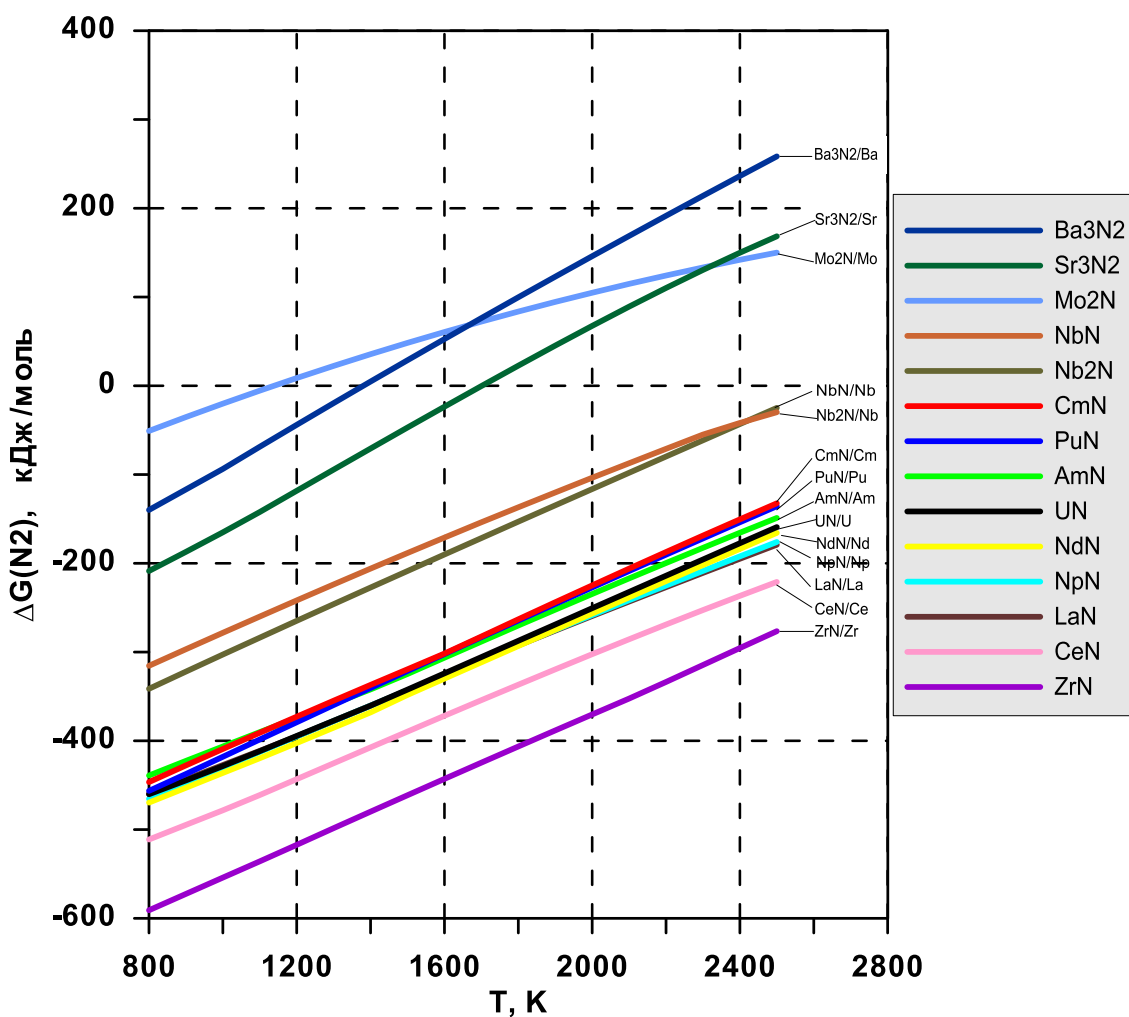


Рис. 1.4. Диаграмма Эллингема для нитридов ПД.

В группу летучих ПД можно отнести благородные газы (БГ) (Kr, Xe), галогены (Br, I), щелочные металлы (Cs, Rb), халькогены (Se, Te). Возможно образование соединений между галогенами и щелочными металлами, как например CsI, так и халькогенами и щелочными металлами, как например CsTe [41] или, что более вероятно, Cs<sub>2</sub>Te [45]. Халькогены могут образовывать нитриды, например SeN<sub>x</sub> и Te<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [44], встречаются также нитриды щелочных металлов, например CsN<sub>3</sub> и Cs<sub>3</sub>N [46]. Указанные соединения распадаются уже при достаточно низких температурах, поэтому считается, что в условиях эксплуатации нитридного топлива эти вещества не образуются.

К нерастворимым ПД относится группа благородных металлов Ru, Rh, Pd. Эти элементы и уран могут формировать интерметаллиды. В системах Ru-U, Rh-U, Pd-U, Ru-Pu, Rh-Pu, Pd-Pu возможно образование различных соединений [47]. Однако в условиях эксплуатации топлива наиболее устойчивыми являются  $Ru_3U$ ,  $Rh_3U$ ,  $Pd_3U$ , что подтверждается и экспериментальными наблюдениями [48], где эти компоненты были обнаружены в облученном топливе.

Группу нерастворимых ПД, в том числе, составляют металлы Tc и Mo, которые формируют отдельную металлическую фазу. Экспериментальные наблюдения показали, что включения в виде сплава Tc и Mo возникают в облученном нитридном топливе [48], в частности этот сплав содержал и небольшую примесь благородных металлов.

Щелочноземельные элементы, такие как Ba и Sr, могут существовать в виде отдельных нитридов:  $Ba_3N_2$ ,  $Sr_3N_2$  [41] (табл. 1.1). Хотя в экспериментах с симуляцией облученного топлива эти вещества не наблюдались [49], тем не менее эти нитриды достаточно устойчивы и имеют температуру плавления 1300 К и 1273 К соответственно [46].

### **1.3 Наличие примесей кислорода и углерода в нитридном топливе**

Наиболее распространенным способом получения нитридного топлива является карботермический синтез [8]. Процесс образования моонитрида урана в общем виде можно описать уравнением



Реакция протекает количественно до конца при неравновесных условиях, достигающихся удалением окиси углерода CO. По ряду причин, таких как влажность исходных компонентов, содержание примесей кислорода и паров воды в используемых газах, отклонение от стехиометрии исходного диоксида урана, в производимом UN содержатся примеси кислорода и углерода на уровне 0,1 – 0,2 % масс. [8]. Содержание кислорода, например 0,1 % масс.,

соответствует химической формуле  $(U,Pu)N_{0,84}O_{0,16}$ , т.е. процентное соотношение по количеству атомов кислорода значительно и находится на уровне некоторых ПД, в том числе при значительных выгораниях. Растворимость кислорода в матрице нитридного топлива невелика и составляет 0,44 % масс. O в UN и 0,86 % масс. PuO в PuN [44]. Дальнейшее повышение концентрации примеси кислорода приводит к выделению вторичных фаз, содержащих кислород [50], например  $UO_2$ .

Углерод в незначительном количестве растворим в матрице нитридного топлива. При наличии примеси углерода до 0,2 % масс. углерод удерживается в матрице и не образует вторичных карбидных фаз [44].

#### **1.4 Термодинамическое моделирование равновесного состава нитридного топлива с продуктами деления**

Термодинамическое моделирование равновесного состава нитридного топлива с ПД базируется на поиске экстремального значения термодинамического потенциала, энергии Гиббса или энтропии, и поиске молекулярно-фазового состава, который соответствует экстремуму. Входными данными для расчета служат термодинамические потенциалы веществ, набор допустимых фаз, концентрации урана, плутония, азота и ПД, температура, давление или объем, в зависимости от того, при постоянном давлении или объеме системы производится моделирование.

##### ***1.4.1 Мононитрид урана UN***

Термодинамическое моделирование для топлива из мононитрида урана UN проводилось в [51]. Рассматривался следующий фазовый состав: матричная фаза – твердый раствор UN, нитридов YN, ZrN и нитридов лантаноидов; вторичная нитридная фаза –  $Ba_3N_2$ ,  $Sr_3N_2$ ,  $Mo_2N$ ; интерметаллическая фаза; металлическая фаза; фаза теллуридов и селенидов –  $Cs_2Te$ , BaTe, PdTe, LaTe, NdTe, LaSe, NdSe, USe; фаза иодидов и бромидов. Расчеты были проведены при двух температурах: 850 К и 1900 К, и при

концентрациях ПД, соответствующих различным выгораниям до 10 % тяж. ат. Давление в газовой фазе считалось постоянным и равным 1 атм. Одним из основных выводов работы является утверждение о том, что состав и количество фаз зависит не только от величины выгорания, но и от температуры топлива. При высокой температуре, 1900 К, расчеты показывают наличие только матричной фазы, USe, металлов и интерметаллидов. При низкой температуре, 850 К, помимо перечисленных выше фаз образуются также полупрозрачный нитрид, нитриды бария и стронция, BaTe, LaSe, CsI и PbI. При двух температурах, 850 К и 1900 К, количество интерметаллической фазы практически одинаково. Доля содержания урана в интерметаллической фазе составляет порядка 0,5 % ат. при выгорании 10 % тяж. ат., при этом фаза  $U_2N_3$  при высокой температуре исчезает полностью, и возникает фаза USe в незначительном количестве. Содержание урана в соединении USe составляет 0,1 % ат. Интересен результат для распределения бария при температуре 850 К: до выгораний 3 % тяж. ат. образуется металлический барий с долей содержания от полного количества атомов бария около 55 % ат., остальная часть бария формирует BaTe. При выгораниях выше 3 % тяж. ат. образуется нитрид бария  $Ba_3N_2$ .

#### ***1.4.2 Смешанный нитрид урана и плутония***

Добавление плутония незначительно влияет на результаты термодинамического моделирования [52]. Плутоний не обладает большой химической активностью и способен образовывать, помимо PuN, нестабильные интерметаллиды [47] и некоторые газообразные вещества, такие как Pu(g), PuN(g). Плутоний практически полностью содержится в топливной матрице. В работе [52] расчет проводился для топлива  $(U_{0,8}Pu_{0,2})N_{0,995}$ . Масса матричного твердого раствора при выгорании 80 ГВт сут/т с ростом температуры увеличивается: при 900 К – 84,4 % масс., 1200 К – 85,3 % масс., 1400 К – 86,3 % масс. При этом количество и состав фаз с ростом температуры уменьшается, как и для топлива UN, где

прослеживается подобная тенденция [51]. При 900 К доля вторичных конденсированных фаз достигает 13,9 % масс., при 1200 К – 12,5 % масс., при 1400 К – 11,4 % масс., при этом доля газовой фазы с ростом температуры растёт от 1,7 % масс. до 2,3 % масс. При 1400 К отсутствуют фазы CsI, BaTe, Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, значительно меньше Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, чем при более низких температурах, отсутствует компонент Ru<sub>3</sub>U в интерметаллической фазе. Рутений переходит в металлическую фазу и в соединение CeRu<sub>2</sub>. Содержание Mo и Tc в металлической фазе с ростом температуры практически не меняется.

Здесь важно подчеркнуть, что результат термодинамического моделирования достаточно чувствителен к условиям постоянства давления или объема газовой фазы. Если для постоянного давления справедлив вывод об уменьшении числа и количества вторичных фаз с ростом температуры, то для постоянного объема это утверждение может не выполняться, как например, показывают расчеты для термодинамического моделирования при постоянном объеме [53, 20]. При постоянном объеме при высоких температурах могут достигаться такие давления газовой фазы, при которых конденсированные фазы не распадаются. В работающем топливе реализуются различные условия в зависимости от рассматриваемой локальной области, соответственно, эти условия необходимо учитывать при описании эволюции фазового состава в процессе выгорания.

В работе [53] рассматривался следующий фазовый состав для термодинамического моделирования смешанного уран-плутониевого топлива с ПД, который включал: газовую фазу; металлическую фазу, представляющую собой твердый раствор Ru, Rh, Pd, Mo, Tc, Ag, Te и интерметаллидов (Ru, Rh, Pd)<sub>3</sub>U; нитридную фазу, рассматриваемую как твердый раствор UN, PuN, LaN, CeN и др., а также U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, Mo<sub>2</sub>N, Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; фазу конденсированных соединений CsI, Cs<sub>2</sub>Te, Cs и др. Расчет проводился при постоянном объеме газовой фазы и температуре 1500 К. Все конденсированные фазы описывались в приближении идеального раствора. Было показано, что с ростом концентрации ПД, соответствующим различным

выгораниям, нитридная фаза уменьшается, а металлическая фаза и фаза конденсированных соединений типа CsI, Cs<sub>2</sub>Te растёт. Для концентраций ПД при выгорании 10 % тяж. ат. нитридная фаза составляет 96 % масс., металлическая – 3 % масс., конденсированные компоненты, содержащие цезий, – 1 % масс. До выгораний 10 % тяж. ат. цезий распределяется в большей степени по веществам Cs(g) и Cs<sub>2</sub>Te, незначительная доля цезия идет на образование CsI, что связано с малой генерацией I в результате деления урана и плутония. При концентрациях ПД, соответствующих выгоранию 10 % тяж. ат. и выше, образуется металлический цезий. Расчеты также показывают возникновение фазы полупрозрачного нитрида, количество которой растёт линейно с ростом выгорания. Парциальное давление азота в газовой фазе при выгорании 10 % тяж. ат. достигает порядка 0,01 бар, при 15 % тяж. ат. – 0,03 бар. Во вторичных фазах основная доля азота сосредотачивается в U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. В работе отмечается, что U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> имеет важную роль, т.к. аккумулирует азот, высвобождающийся в результате деления урана и плутония.

Заметим, что при высоких температурах появление U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> возможно только при больших давлениях азота (рис. 1.3). В процессе эксплуатации топлива реализуются различные термодинамические условия в различных областях топливной таблетки. Соответственно, образование U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> может носить локальный характер и возможно в тех областях топливных таблеток, где давление азота при заданной температуре достаточно для формирования U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>, например, в порах или пузырьках. Следует подчеркнуть, что в условиях облучения реального топлива картина формирования U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> может оказаться нетривиальной, т.к. происходит окисление этого компонента вследствие наличия примесей кислорода [48], кроме того имеет место растворение плутония в фазе U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> [48].

Расчет в [49] проводился при постоянном давлении равном 1 атм в газовой фазе. Продукты деления распределялись по следующим фазам: топливная матрица (UN, PuN, ZrN, Mo<sub>2</sub>N, CeN, YN), интерметаллическая



фаза ( $\text{Ru}_3\text{U}$ ,  $\text{Ru}_2\text{Pu}$ ), нитридная фаза ( $\text{Ba}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ ), теллуридная фаза ( $\text{Cs}_2\text{Te}$ ,  $\text{BaTe}$ ), металлическая фаза ( $\text{Mo}$ ,  $\text{Tc}$ ,  $\text{Cs}$ ). Температура системы составляла 1500 К, рассматривалось топливо ( $\text{U}_{0,8}\text{Pu}_{0,2}\text{N}$ ). Было показано, что, в отличие от расчетов [52], фаза  $\text{U}_2\text{N}_3$  не образуется, что, вероятно, связано с более высокой температурой, взятой при моделировании. С ростом концентраций ПД, соответствующим возрастающим выгораниям, массовая доля вторичных фаз растет практически линейно, что связано с выбором упрощенной, линейной аппроксимации потенциала Гиббса для веществ, входящих в систему. Компонентами с максимальной массовой долей после твердого раствора актинидов и растворимых ПД являются интерметаллическая и металлическая фазы, доли которых достигают до 3,32 % масс. и 2,18 % масс. Здесь и далее массовая доля компонентов из работы [49] будет рассматриваться от полной массы всех конденсированных соединений, т.к. в [49] нет информации о количественном содержании газовой фазы.

Сравнение результатов расчетов [52] и [49] дает достаточно большие расхождения для некоторых фаз. На рис. 1.5–1.8 приведены массовые доли фаз из работы [52] для 1400 К и из работы [49] для 1500 К. Расчеты в обеих работах проводились для дискретного набора выгораний, для наглядности на графиках точки были соединены линиями. Перевод величины 1 ГВт·сут/т, используемой для выгорания в работе [52], в единицы % тяж. ат. производился из расчета  $1 \text{ ГВт}\cdot\text{сут}/\text{т} \approx 0,11 \text{ \% тяж. ат.}$

На рис. 1.5 представлена массовая доля твердого раствора актинидов и ПД. В работах [52] и [49] компонентный состав твердого раствора почти одинаков:  $\text{UN}$ ,  $\text{PuN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{YN}$  и нитриды лантаноидов. В работе [49] в твердый раствор также добавлен  $\text{Mo}_2\text{N}$ , а в [52] –  $\text{NbN}$ . В [49] всем лантаноидам приписан один и тот же потенциал Гиббса, соответствующий  $\text{CeN}$ . Из рис. 1.5 видно, что с ростом выгорания интенсивность снижения массовой доли топливной матрицы в [52] больше, чем в [49].

Интерметаллическая фаза в [49] рассматривалась в виде двух компонентов  $\text{Ru}_3\text{U}$  и  $\text{Ru}_2\text{Pu}$ . Причем «Ru» является символом, обозначающим

группу элементов Ru, Rh, Pd. Содержание  $Ru_2Pu$  чрезвычайно мало и составляет  $5 \cdot 10^{-6} \%$  масс. от  $Ru_3U$ . В работе [52] при 900 К интерметаллическая фаза содержит  $Ru_3U$ ,  $Pd_3U$  и  $Rh_3U$ , а при 1400 К и выше – только  $Pd_3U$  и  $Rh_3U$ , элемент Ru переходит в металлическую фазу и в соединение  $CeRu_2$ . В работе [49] рост интерметаллической фазы с ростом выгорания происходит быстрее, чем в [52], примерно в два раза (рис. 1.6), что связано с отсутствием металлов Ru, Rh, Pd в составе металлической фазы в схеме, принятой в работе [49].

Наибольшие расхождения имеются для нитридной фазы. В [49] нитридная фаза, включающая соединения  $Ba_3N_2$  и  $Sr_3N_2$ , растет с увеличением выгорания (рис. 1.7). Тогда как в [52] при температуре 1400 К нитридная фаза включает только  $Sr_3N_2$ ,  $Ba_3N_2$  при этой температуре полностью распадается.

Наиболее близкими результатами для двух работ служат расчеты содержания металлической фазы. В [49] металлическая фаза содержит Mo, Tc, Cs. Для результатов из [52] были просуммированы массовые доли Ru, Mo, Tc, Ba. Элемента Cs в [52] среди конденсированных компонентов нет. Сравнение массовых долей металлических фаз представлено на рис. 1.8.

Причинами расхождения результатов двух работ может служить различие термодинамических данных. В частности, в работе [49] производилось объединение элементов с близкими термодинамическими свойствами в одну группу и им приписывались одинаковые корреляции для потенциала Гиббса. Тогда как в [52] такое упрощение не применялось.

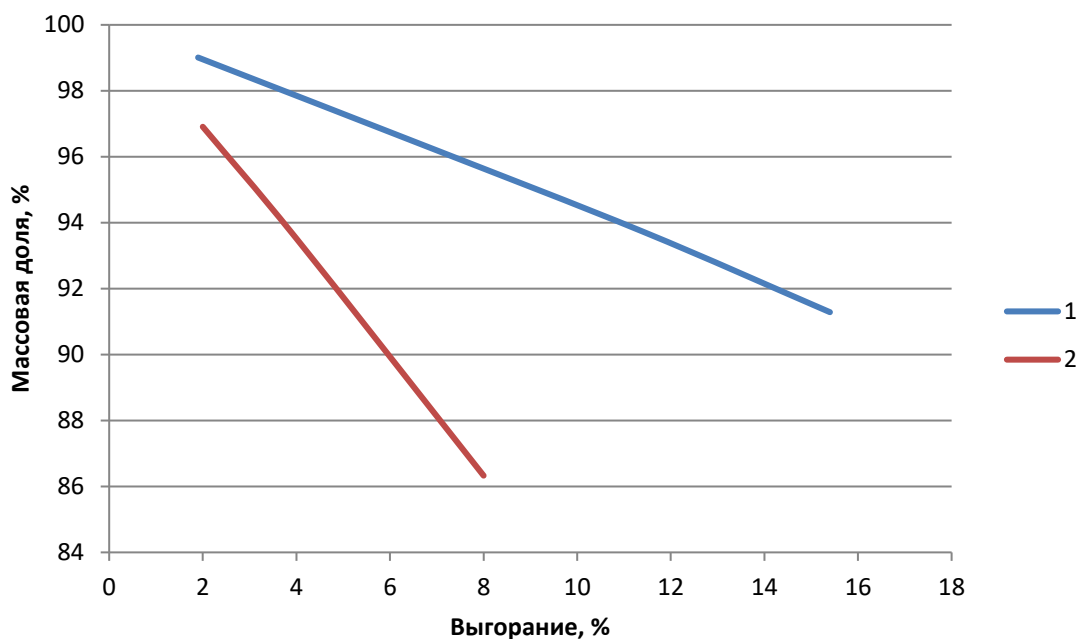


Рис. 1.5. Массовая доля топливной матрицы при концентрациях компонентов, соответствующих различным выгораниям: 1 – [49], 2 – [52].

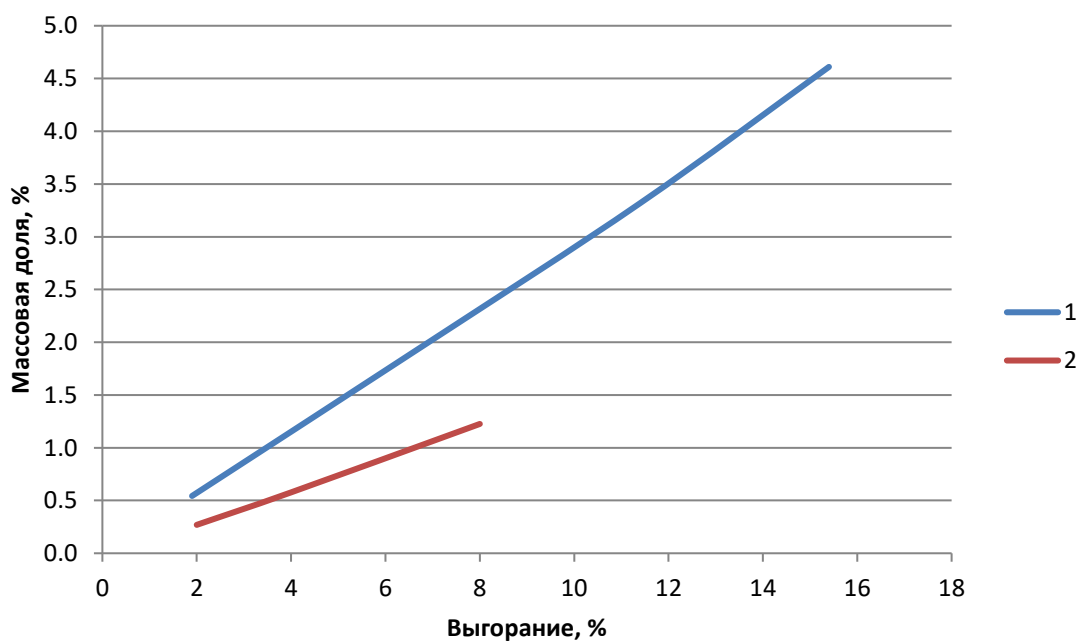


Рис. 1.6. Массовая доля интерметаллической фазы при концентрациях компонентов, соответствующих различным выгораниям: 1 – [49], 2 – [52].

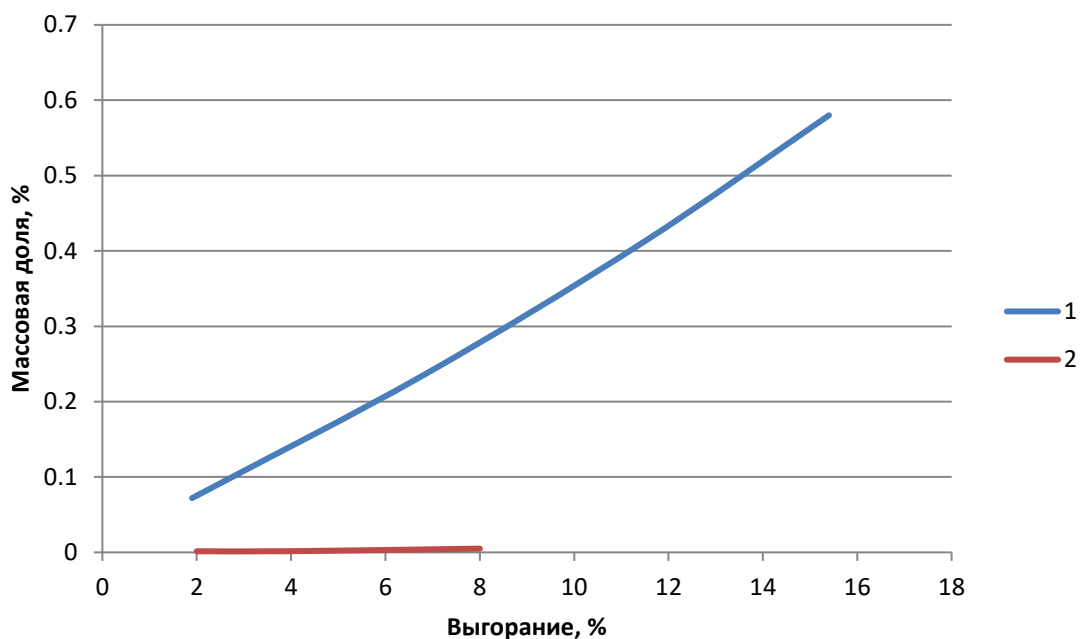


Рис. 1.7. Массовая доля нитридной фазы при концентрациях компонентов, соответствующих различным выгораниям: 1 – [49], 2 – [52].

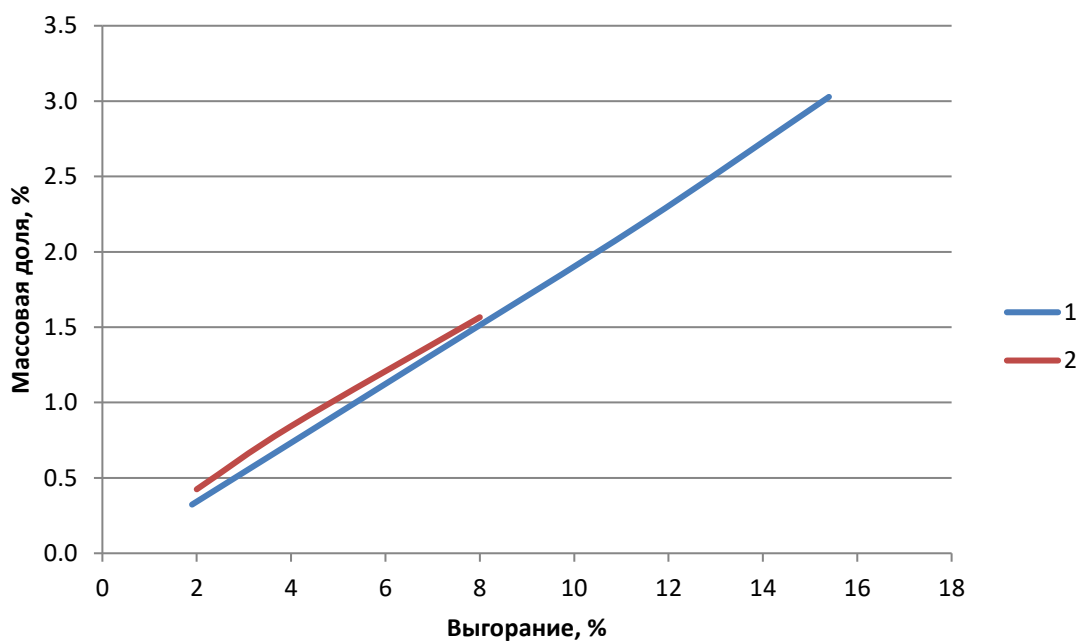


Рис. 1.8. Массовая доля металлической фазы при концентрациях компонентов, соответствующих различным выгораниям: 1 – [49], 2 – [52].

В [44] производилось термодинамическое моделирование равновесного состава 1 моля облученного топлива ( $U_{0,45}Pu_{0,45}Np_{0,04}Am_{0,04}Cm_{0,02}N$ ) при концентрациях ПД, соответствующих выгоранию 20 % тяж. ат., и при температурах от 800 К до 2100 К. На рис. 1.9 представлены результаты расчетов.

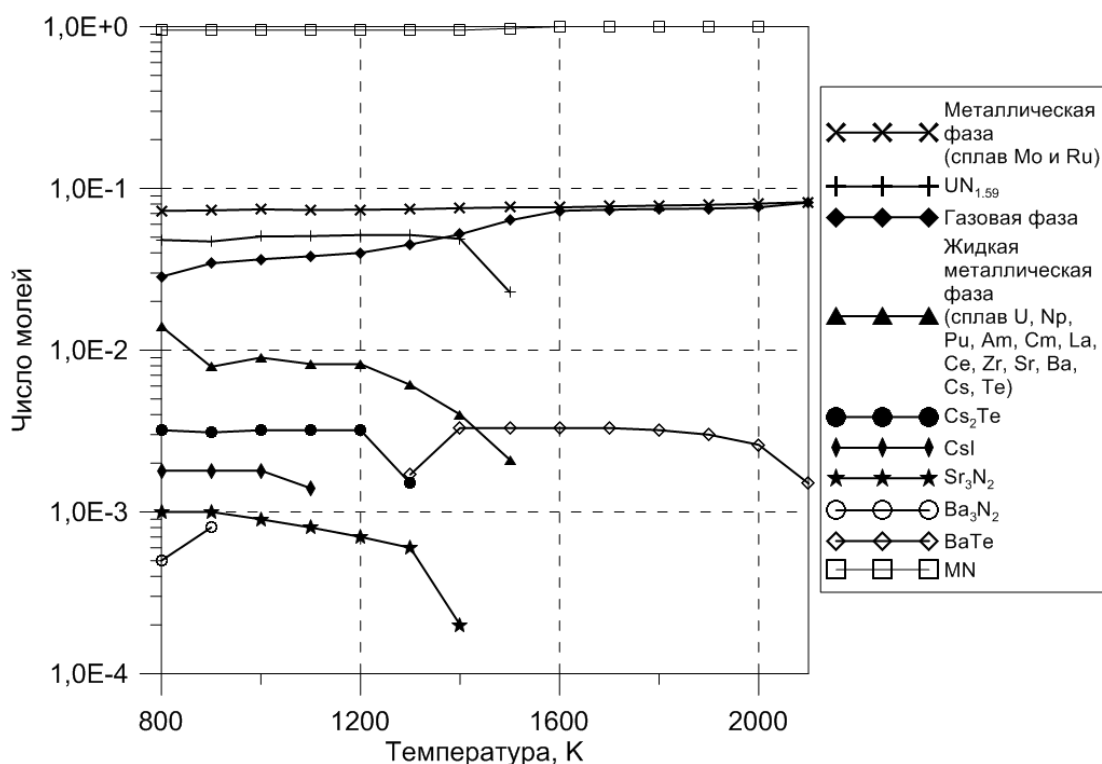


Рис. 1.9. Равновесное количество молей различных компонентов облученного нитридного топлива с ростом температуры при выгорании 20 % тяж. ат. [44].

Результаты термодинамического моделирования равновесного состава [44] коррелируют с утверждением [51, 52] о том, что с ростом температуры количество фаз уменьшается. Расчеты [44] показывают, что соединения  $Sr_3N_2$  и  $Ba_3N_2$  стабильны до температур 1473 К и 1073 К соответственно. Выше этих температур указанные соединения распадаются. При высоких температурах стронций формирует газообразные соединения, а барий образует конденсированное соединение  $BaTe$ , которое, согласно [44],

наиболее устойчиво при высоких температурах. Летучие химические элементы (Cs, I, Te) входят в состав конденсированных фаз CsI и Cs<sub>2</sub>Te только до температур ниже 1400 К. Выше указанной температуры эти элементы переходят в газовую фазу. Фаза полторного нитрида и фаза жидких металлических элементов, состоящая из U, Np, Pu, Am, Cm, La, Ce, Zr, Sr, Ba, Cs, Te, существуют только до температуры 1500 К. Следует заметить, что с ростом температуры число молей матричного твердого раствора и газовой фазы увеличивается. Также в работе [44] отсутствует интерметаллическая фаза.

Результаты моделирования, приведенные в статье [44], в значительной степени отличаются от [49], где при 1500 К и выгорании 15,4 % тяж. ат. имеются с высокой долей содержания интерметаллическая фаза, нитридная фаза, соединение Cs<sub>2</sub>Te, тогда как в [44] эти вещества при указанной температуре отсутствуют. Имеются различия по количеству фаз и с [52], где такие соединения как CsI и Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub> существуют при 1200 К, тогда как в [44] эти вещества при 1200 К распадаются. Причиной отличий, возможно, служат величины концентраций ПД, взятые при большой величине выгорания 20 % тяж. ат. в [44]. Помимо этого, вероятно, есть различия во включаемой термодинамической базе данных в рассматриваемых работах.

К вышеперечисленным результатам работы [44] можно добавить то, что минорные актиниды не обладают достаточно большой химической активностью и находятся в составе матричного твердого раствора.

### ***1.4.3 Смешанный нитрид урана и плутония при наличии кислорода и углерода***

Кислород, который остается в СНУП топливе в результате технологических процессов производства, может оказывать существенное влияние на молекулярно-фазовый состав облученного топлива. Следовательно, необходимо включать элемент кислорода в термодинамическое моделирование.

Расчет равновесного состава топлива  $U_{0,8}Pu_{0,2}(N_{0,98}O_{0,02})_{0,995}$  проводился в работе [20] при постоянном объеме газовой фазы. Помимо фаз, задаваемых в СНУП топливе без примесей [52], в расчет также были включены фазы полупроцентных оксидов редкоземельных элементов, оксидов бария и стронция,  $BaUO_3$ ,  $SrUO_3$ ,  $SrPuO_3$ ,  $UO_2$ ,  $UO_3$ ,  $U_3O_8$ ,  $PuO_2$ ,  $Pu_2O_3$ .

Массовые доли металлических компонентов, таких как Tc и Mo, вне зависимости от наличия или отсутствия примеси кислорода всегда одинаковы при заданной температуре и выгорании. Кроме того, массовые доли этих компонентов одинаковы при заданном выгорании и разных температурах. С ростом температуры при отсутствии примеси кислорода в металлическую фазу переходит Pu, в отдельную фазу выделяется Ba. При наличии примеси состав металлической фазы не меняется, а также не возникает фаза Ba, т.к. Ba идет на образование  $BaUO_3$ .

Поведение интерметаллической фазы  $(Ru,Rh,Pd)_3U$  практически одинаково как в присутствии примеси кислорода, так и без примеси. Исключение составляет лишь компонент  $Ru_3U$ , массовая доля которого в случае отсутствия примеси кислорода при температуре 900 К больше, чем в случае наличия примеси, т.к. часть урана идет на образование  $UO_2$ . При 1200 К и 1400 К при отсутствии примеси  $Ru_3U$  не образуется, тогда как в топливе с примесью этот компонент содержится в небольшом количестве на уровне нескольких сотых процентов по массе. Возможно, это различие связано с неодинаковостью условий термодинамического моделирования – постоянство объема или давления. Неодинаковость условий также могла сказаться на поведении фазы CsI: в топливе с примесью кислорода при постоянном объеме эта фаза существует при всех температурах и всех выгораниях, причем при разных температурах и одинаковом выгорании массовая доля CsI примерно одна и та же, тогда как в топливе без примеси при постоянном давлении фаза CsI при температурах выше 1200 К распадается.

Кислород способен связываться с ураном, образуя оксиды или уранаты. Соответственно, при наличии примеси кислорода будет изменяться количество ураносодержащих соединений. На рис. 1.10 представлена массовая доля фазы полупуторного нитрида. Видно, что в случае наличия примесей доля содержания  $U_2N_3$  снижена. Часть урана идет на образование оксида урана и ураната бария (рис. 1.11).

Из рис. 1.11 видно, что доля содержания фазы  $UO_2$  снижается с ростом выгорания до нуля, незначительное снижение происходит и вследствие роста температуры. Суммарная массовая доля ураната бария и плутоната стронция имеет максимальное значение при 60 ГВт·сут/т, при более высоких выгораниях массовая доля ураната бария снижается, а плутонат стронция распадается.

Наиболее стабильными оксидами являются оксиды бария и стронция  $BaO$  и  $SrO$  (рис. 1.12). С ростом выгорания их массовая доля растет, тогда как для полупуторных оксидов  $Y_2O_3$  и  $Nd_2O_3$  массовая доля снижается. Оксид неодима  $Nd_2O_3$  не формируется при температурах 1200 К и 1400 К.



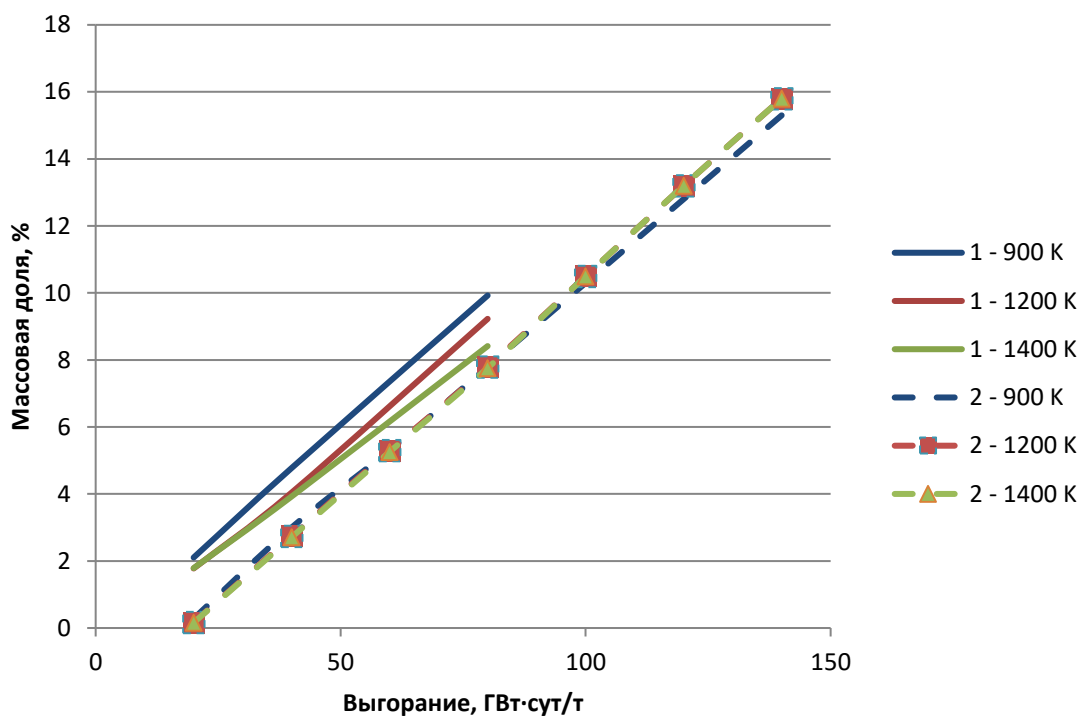


Рис. 1.10. Массовая доля  $U_2N_3$ : 1 – топливо без примеси кислорода [52],  
2 – топливо с примесью кислорода [20].

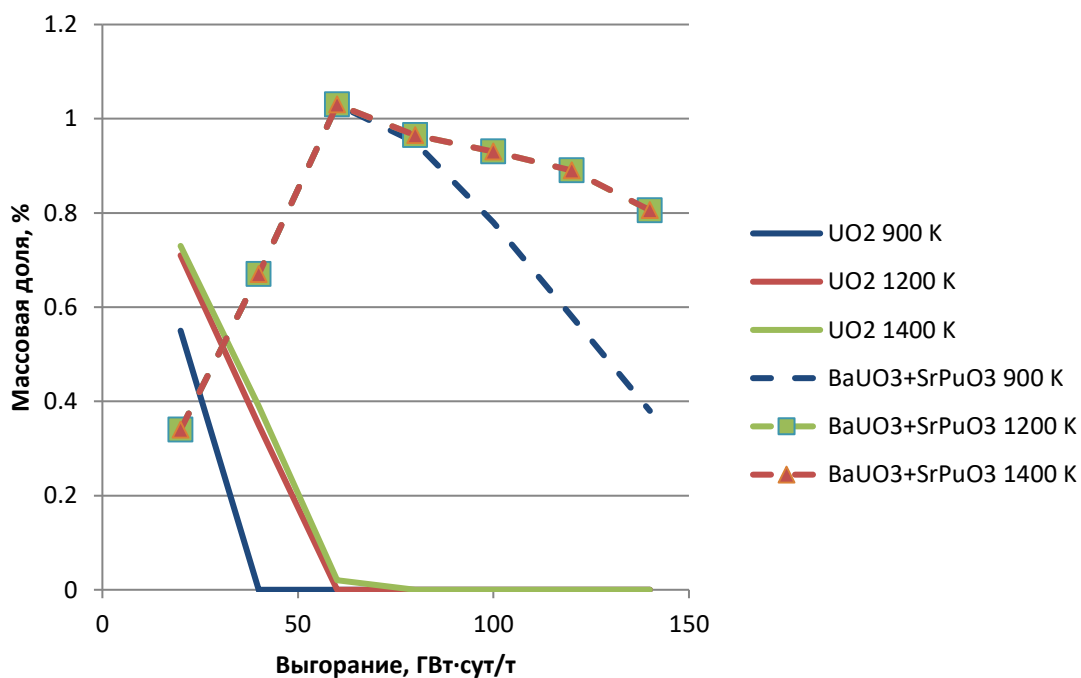


Рис. 1.11. Массовая доля  $UO_2$  и суммарная массовая доля  $BaUO_3$  и  $SrPuO_3$  [20].

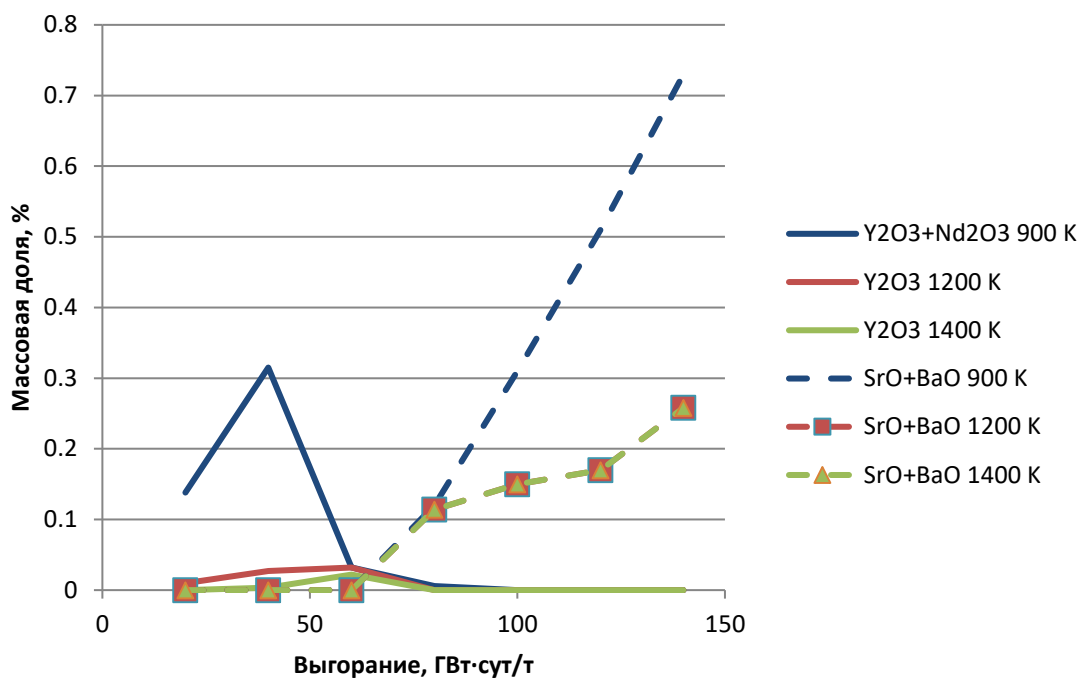


Рис. 1.12. Массовая доля полуторных оксидов  $Y_2O_3$  и  $Nd_2O_3$  и оксидов бария и стронция  $BaO$  и  $SrO$  [20].

На основе сравнительного анализа результатов термодинамического моделирования [20, 52] можно сделать вывод, что добавление в расчеты элемента кислорода не влияет на металлические компоненты  $Tc$ ,  $Mo$ , практически не влияет на интерметаллическую фазу, зато существенно сказывается на поведении урана, бария и стронция. Часть урана идет на образование оксидных соединений. При этом весь барий и стронций идут на образование оксидов, уранатов и плутонатов. Таким образом, в топливе с примесью кислорода нет компонентов  $Ba_3N_2$ ,  $Sr_3N_2$ , металлического  $Ba$ , которые образуются в топливе без примеси. Изменение поведения  $Ba$  в случае добавления кислорода ведет к изменению распределения  $Te$  по веществам и фазам. Так как большая часть  $Ba$  идет на образование оксида,  $Te$  при низких температурах связывается с цезием, образуя  $Cs_2Te$ . При высоких же температурах, когда  $Cs_2Te$  распадается и цезий по большей части испаряется,  $Te$  идет на образование  $BaTe$ , что характерно для выгораний  $> 80$  ГВт·сут/т. Этот факт коррелирует с выводами работы [44], где также

BaTe возникает только при высоких температурах при выгорании 20 % тяж. ат.

В литературе практически нет данных о термодинамическом моделировании СНУП топлива с одновременным присутствием примесей углерода и кислорода. Существуют работы по моделированию равновесного состава для карбонитрида урана  $U(C,N)$  [54] и уран-плутониевого карбонитрида  $(U,Pu)(C,N)$  [55, 56]. Как было замечено выше, углерод при малых концентрациях хорошо растворим в топливной матрице. В случае высокого содержания углерод выделяется в отдельные вторичные фазы. В случае карбонитридного топлива доля содержания углерода составляет 50 % ат. от суммарного количества азота и углерода [56]. В этом случае при выгорании до 18 % тяж. ат. и при температурах до 1900 К термодинамическое моделирование показывает отсутствие каких-либо нитридных соединений в виде вторичных фаз, в частности  $U_2N_3$ . Углерод образует карбиды бария и стронция  $BaC_2$  и  $SrC_2$ , а также соединения  $U_2RuC_2$ ,  $UMoC_2$ ,  $URu_3C_{0,7}$ . При этом молибден не выделяется в отдельную металлическую фазу. Поведение фазы CsI и интерметаллической фазы примерно такое же, как и для СНУП топлива [52], за исключением отсутствия соединения  $Ru_3U$ , т.к. Ru входит в состав веществ  $U_2RuC_2$ ,  $UMoC_2$ ,  $URu_3C_{0,7}$ .

## 1.5 Выводы к главе 1

В главе рассмотрены физико-химические свойства нитридного топлива с ПД, а также обсуждены существующие работы по расчету равновесного молекулярно-фазового состава, проведен сравнительный анализ результатов.

Проводимые теоретические исследования нитридного топлива в настоящее время заключаются в термодинамическом моделировании равновесного состава. Разрабатываемые методы термодинамического моделирования равновесного состава для нитридного топлива с ПД важны с

точки зрения понимания формируемого фазового состава при различных задаваемых условиях.

Тем не менее, в процессе эксплуатации топлива имеют место неравновесные процессы, которые создаются непрерывным делением актинидов и распадами ПД, потоком нейтронов, диффузионными переносами ПД и другими факторами. Термодинамическое моделирование предполагает однородное распределение физических условий в системе. Тогда как в работающем топливе в различных областях достигаются различные термодинамические условия. Таким образом, для описания поведения СНУП топлива необходимо построение моделей, которые включают описание неравновесных процессов, а также учитывают локальность создаваемых термодинамических условий в топливе.

## Глава 2 Модель поведения СНУП топлива под облучением

### 2.1 Описание модели

#### 2.1.1 Основные положения модели и элементный состав

В результате распада ядер урана и плутония, как было отмечено выше, образуется более 40 различных химических элементов. Некоторые элементы обладают схожими химическими свойствами. Такие элементы в модели объединяются в класс элементов. В табл. 2.1 представлены классы элементов, принятые в модели.

Таблица 2.1 Классы химических элементов.

№	Класс	Элементный состав
1	U	U
2	Pu	Pu
3	Cs	Cs, Rb, Ag
4	I	I, Br
5	Mo	Mo
6	Ru	Ru
7	Pd	Pd
8	Rh	Rh
9	Tc	Tc
10	Ba	Ba
11	Sr	Sr
12	Zr	Zr
13	La	La, Pm, Pr, Sm, Y, Gd, Tb
14	Ce	Ce
15	Eu	Eu
16	Nd	Nd
17	Nb	Nb
18	Sb	Sb
19	Te	Te, Se, Sn, As, Cd, Ga, Ge, In

Продолжение табл. 2.1.

20	Xe	Xe, Ar, Kr
21	N	N
22	O	O
23	C	C
24	He	He
25	H	H

В класс «Cs» отнесены Rb и Na, так как эти элементы вместе с Cs являются щелочными металлами. Элемент Ag в некоторой степени отличается по химическим свойствам, но вследствие того, что имеет чрезвычайно малый коэффициент наработки в результате деления, поставлен в один класс с Cs. Элементы I, Br образуют класс галогенов. Класс «La» включает редкоземельные элементы. Часть редкоземельных элементов, обладающих высоким коэффициентом генерации, составляют отдельный класс (Ce, Nd). Переходные металлы собраны в класс «Te». В этом классе элемент Te имеет наибольшую наработку, для Se – коэффициент генерации составляет порядка 25 % от Te, наработка остальных элементов в этом классе – менее 10 % от наработки Te. Класс «Xe» составляет БГ. Элементы O и C являются примесями в топливе.

Считается, что генерация ПД происходит в топливной матрице. ПД мигрируют к поверхности зерен в атомарном виде. Межзеренная пористость подразделяется на два вида: пузыри на гранях (ПГ) и пузыри на ребрах (ПР). В задаче межзеренного переноса ПД зерно аппроксимируется усеченным октаэдром.

На границе “матрица+ПД – ПГ” и “матрица+ПД – ПР” возможно возникновение вторичных фаз, при этом их образование внутри матрицы (U,Pu)N не рассматривается. Накопление газовых компонентов в ПГ приводит к стадии насыщения, после чего канал переноса между ПГ и ПР

считается открытым, и превышающее порог количество газообразных ПД из ПГ переходит в ПР [57].

Транспорт ПД описывается с использованием следующих обозначений:

- $e_i(r)$  – концентрация атомов элемента  $i$  в зерне, зерно в задаче диффузии рассматривается в сферически симметричном приближении,
- $E_i^{(1)} = 4\pi \int_0^{R_{gr}} r^2 e_i(r) dr$  – количество атомов химического элемента  $i$  в зерне,  $R_{gr}$  – радиус зерна,
- $E_i^{(2)}$  – количество атомов химического элемента  $i$  в подсистеме ПГ (в газовой фазе и в преципитатах), приходящейся на одно зерно; для числа атомов химического элемента  $i$ , находящихся в составе газообразных молекул, вводится обозначение  $E_i^{(2)gas}$ ,
- $E_i^{(12)} \equiv E_i^{(1)} + E_i^{(2)}$  – суммарное количество атомов элемента  $i$  в зерне и в подсистеме ПГ, приходящейся на одно зерно,
- $y_j(r)$  – концентрация молекул типа  $j$  в зерне,
- $Y_j^{(1)} = 4\pi \int_0^{R_{gr}} r^2 y_j(r) dr$  – количество молекул типа  $j$  в зерне,
- $Y_j^{(2)}$  – количество молекул типа  $j$  в подсистеме ПГ, приходящейся на одно зерно; для количества газообразных молекул типа  $j$  и для количества атомов элемента  $i$ , входящих в состав газообразных молекул, вводятся обозначения  $Y_j^{(2)gas}$  и  $E_i^{(2)gas}$  соответственно, причем  $E_i^{(2)gas} = \sum_{j \in gas} b_{ij} Y_j^{(2)gas}$ ,
- $\bar{Y}^{(2)gas}$  – суммарное количество газообразных молекул всех типов в подсистеме ПГ, приходящейся на одно зерно,  $\bar{Y}^{(2)gas} = \sum_j Y_j^{(2)gas}$ ,

- $\bar{Y}_{crit}^{(2)gas}$  – пороговое значения числа газообразных молекул в ПГ, после которого открывается сток в ПР,
- обозначения  $E_i^{(3)}$ ,  $Y_j^{(3)}$ ,  $E_i^{(3)gas}$ ,  $Y_j^{(3)gas}$ ,  $\bar{Y}^{(3)gas}$ ,  $\bar{Y}_{crit}^{(3)gas}$  имеют аналогичный смысл для ПР,
- $E_i^{(4)}$  – количество атомов химического элемента  $i$ , вышедших в зазор между топливом и оболочкой твэла.

Для описания процессов миграции необходимо ввести времена релаксации. Основные характерные времена процессов имеют следующие обозначения:

- $\tau^{dif}$  – для внутризеренной диффузии,
- $\tau^{eq}$  – для установления равновесия в подсистеме ПГ,
- $\tau^{2-3}$  – для переноса между ПГ и ПР,
- $\tau^{3-4}$  – для переноса между ПР и зазором между топливом и оболочкой.

Для обоснования применения термодинамических методов в модели рассмотрим характерные времена процессов. Для оценок возьмем температуру топлива 1400 К, тогда коэффициент диффузии имеет величину порядка  $10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с (рис. 2.1). Характерное время диффузии можно оценить согласно соотношению

$$\tau^{dif} = \frac{l_{dif}^2}{D}, \quad (2.1)$$

где  $l_{dif}$  – характерная длина диффузии, которая имеет величину порядка размеров зерна, т.е.  $\approx 1$  мкм. Таким образом,  $\tau^{dif}$  обратно пропорционально коэффициенту диффузии и обладает значениями порядка  $10^5$  с.

В процессах переноса ПД из подсистемы 2 в 3 и из 3 в 4 задействуется газовая фаза. Характерная длина диффузии, соответствующая длине каналов, может быть оценена размерами таблетки, т.е.  $\sim 1$  см. Для оценки величины коэффициента газовой диффузии используем коэффициент диффузии азота



при нормальных условиях, который имеет значение  $\sim 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с. Тогда, согласно соотношению (2.1), характерные времена  $\tau^{2-3}$ ,  $\tau^{3-4}$  имеют величины порядка 10 с.

Для оценки характерного времени установления равновесия в подсистемах ПГ и ПР  $\tau^{eq}$ , или по-иному времени релаксации в пузырьре, используем характерную длину диффузии, соответствующую размеру пузырьра. Для консервативной оценки используем размер зерна, т.е. величину порядка 1 мкм. Соответственно, при коэффициенте газовой диффузии порядка  $\sim 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/с характерное время  $\tau^{eq}$  будет иметь значение  $10^{-7}$  с.

Таким образом, ряд соотношений времен имеет вид

$$\tau^{eq} \ll \tau^{2-3}, \tau^{3-4} \ll \tau^{dif}. \quad (2.2)$$

Следовательно, в шкале времен процессов твердотельной диффузии и переноса процесс установления термодинамического равновесия в подсистеме ПГ можно считать мгновенным.

Стоит отметить, что оценки характерных времен, приведенные в работе [58], также служат в пользу корректности использования термодинамических методов в описании процессов в облученном нитридном топливе.

### ***2.1.2 Внутризеренный транспорт продуктов деления и азота***

На рис. 2.1 представлены доступные в литературе коэффициенты диффузии азота и ксенона в нитридном топливе. Из рисунка видно, что значения коэффициентов диффузии ксенона в UN в [59] занижены по сравнению с другими экспериментальными данными [60, 44] и расчетами [61], что, возможно, связано с облучением UN.

Анализ коэффициентов диффузии азота и ксенона в матрице нитридного топлива, согласно значениям из работы [44], показывает, что коэффициент диффузии азота больше коэффициента диффузии ксенона, и с ростом температуры коэффициент диффузии азота и ксенона сближаются по значению. Если при  $T = 1000$  К различие составляет один порядок, то при  $T = 2000$  К – в 1,5 раза. В модели, вследствие недостатка данных по

коэффициентам диффузии ПД в матрице нитридного топлива, принято, что коэффициенты диффузии ПД берутся равными коэффициенту диффузии ксенона.

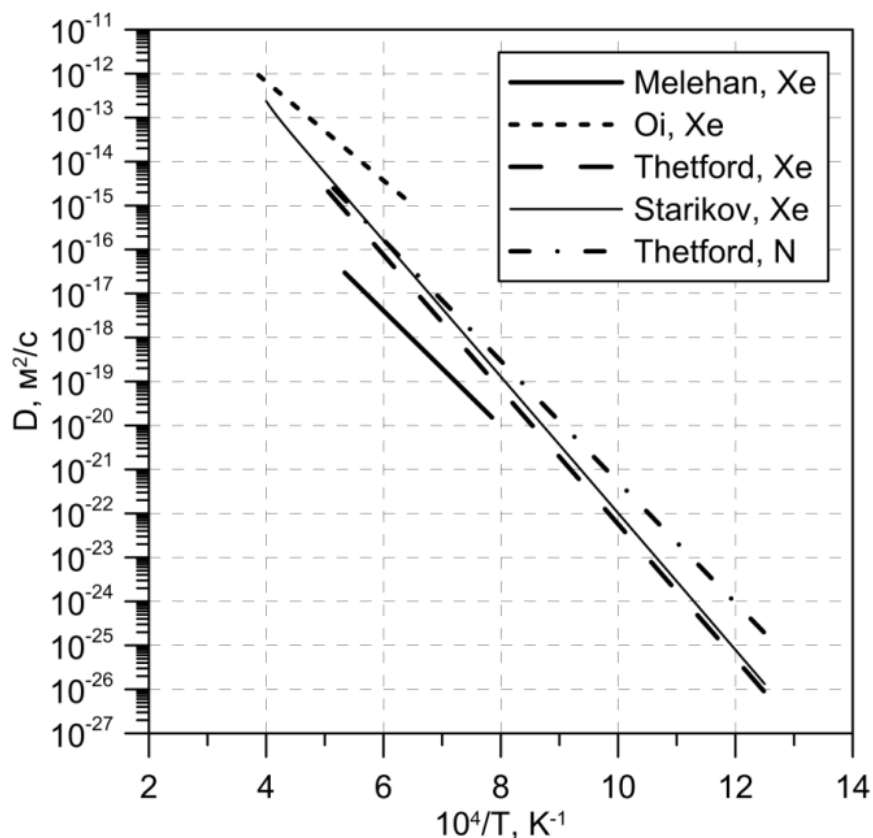


Рис. 2.1. Коэффициенты диффузии азота и ксенона в нитридном топливе: Melehan – коэффициент диффузии Xe в облученном UN [59], Oi – коэффициент диффузии Xe в UN [60], Thetford – коэффициент диффузии Xe в (U,Pu)N и коэффициент диффузии N в топливной матрице [44], Starikov – коэффициент диффузии Xe в UN<sub>1,001</sub> [61].

При таком поведении коэффициентов диффузии возникает необходимость построения и анализа двух моделей: модели диффузии с локальным равновесием и модели «быстрой» диффузии азота.

Согласно работе [58] время установления локального равновесия  $\tau^{loc eq}$  может быть оценено согласно формуле

$$\tau^{loc eq} = \sqrt[5]{\frac{10^6}{D^3 G^2}},$$

где  $G$  – скорость генерации элемента ПД, которую можно положить для оценки  $10^{19}$  ат/с·м<sup>3</sup>,  $D$  – коэффициент диффузии элемента ПД, который можно оценить как  $10^{-17}$  м<sup>2</sup>/с при 1400 К (рис. 2.1). Тогда  $\tau^{loc eq} \sim 10^3$  с, что является вполне приемлемым временем для установления локального равновесия в процессах твердотельной диффузии, где  $\tau^{dif} \sim 10^5$  с (2.1). Таким образом, предполагается, что часть ПД и азота находится в т.н. «связанном» состоянии, т.е. формируют молекулы нитридов ПД  $MeN_a$ , где  $Me = Mo, Ba, Sr, Zr, La, Ce, Nd, Nb$ , и не диффундируют. В процессе диффузии участвуют только те атомы химических элементов, которые, не входят в состав нитридов ПД, т.е. т.н. «несвязанные» элементы. Для расчета концентраций «связанных» и «несвязанных» элементов применяется термодинамический метод, согласно которому в локальной области рассчитывается равновесный состав. Разумеется, такой метод описания является модельным и не подразумевает фактического образования молекул нитридов ПД  $MeN_a$  в топливной матрице. Уравнение диффузии выглядит следующим образом

$$\frac{\partial e_i(r,t)}{\partial t} = D_i \Delta y_i(\mathbf{e}(r,t)) + s_i(t), \quad (2.3)$$

$D_i$  – коэффициент диффузии,  $\mathbf{e}(r,t)$  – векторное обозначение для концентраций атомов элементов азота и ПД,  $y_i$  – концентрация «несвязанных» элементов.

Приближение модели «быстрой» диффузии заключается в том, что азот находится в термодинамическом равновесии с ПД в каждый момент времени в системе, включающей матричный твердый раствор и подсистемы ПГ и ПР. Концентрация ПД в зерне находится из решения уравнения диффузии

$$\frac{\partial e_i(r,t)}{\partial t} = D_i \Delta e_i(r,t) + s_i(t), \quad (2.4)$$

где  $i$  соответствует элементам ПД.

Для постановки граничного условия задачи диффузии ПД по зерну используется квази-асимптотическое приближение [57], согласно которому граничные концентрации соответствуют равновесным концентрациям в системе, включающей матричный твердый раствор и подсистему ПГ. Для задачи «быстрой» диффузии

$$e_i(R_{gr}, t) \equiv e_i^{bnd}(t) = V_{gr}^{-1} E_i^{(1)tot eq} \left( \mathbf{Y}^{(1)tot eq} \left( E_N^{(12)}, E_O^{(12)}, E_C^{(12)}, E_1^{(12)}, \dots, E_{n_c-3}^{(12)}, V^{(2)}, T \right) \right), \quad (2.5)$$

где  $E_i^{(1)tot eq} = \sum_j b_{ij} Y_j^{(1)tot eq}$  – количество атомов элемента  $i$  в матричном твердом растворе, рассчитанное в результате термодинамического моделирования в системе зерна и подсистемы ПГ,  $V^{(2)}$  – объем газовой фазы в ПГ,  $R_{gr}$  – радиус зерна,  $V_{gr}$  – объем зерна,  $T$  – температура. Для задачи диффузии с локальным равновесием граничное условие записывается в виде:

$$y_i(\mathbf{e}(R_{gr}, t)) \equiv y_i^{bnd}(t) = V_{gr}^{-1} Y_i^{(1)tot eq} \left( E_O^{(12)}, E_C^{(12)}, E_1^{(12)}, \dots, E_{n_c-2}^{(12)}, V^{(2)}, T \right), \quad (2.6)$$

где  $Y_i^{(1)tot eq}$  – количество одноатомных молекул типа  $i$  в матричном твердом растворе, рассчитанное в результате термодинамического моделирования.

### 2.1.3 Межзеренный транспорт продуктов деления

Система феноменологических уравнений, описывающая перенос ПД в межзеренном пространстве, задается в виде [57]

$$\frac{dE_i^{(12)}}{dt} = -R_i^{(2)}(\mathbf{E}^{(12)}) + s_i(t), \quad (2.7)$$

$$\frac{dE_i^{(3)}}{dt} = R_i^{(2)}(\mathbf{E}^{(12)}) - R_i^{(3)}(\mathbf{E}^{(3)}), \quad (2.8)$$

$$\frac{dE_i^{(4)}}{dt} = R_i^{(3)}(\mathbf{E}^{(3)}), \quad (2.9)$$

здесь  $R_i^{(2)}$  обозначает скорость стока газа из ПГ в ПР,  $R_i^{(3)}$  – из ПР в зазор между топливом и оболочкой ТВЭЛ,  $\mathbf{E}^{(12)}$  и  $\mathbf{E}^{(3)}$  – векторные обозначения,  $s_i(t)$  – источник генерации ПД. Выражение для скорости стока следующее

$$R_i^{(k)}(\mathbf{E}^{(k)}) = \frac{E_i^{(k)gas}(\mathbf{Y}^{(k)gas}(\mathbf{E}^{(k)}))}{\tau^{(k)}} \delta^{(k)} \ln(\exp(\Delta^{(k)}(\mathbf{E}^{(k)})/\delta^{(k)}) + 1), \quad (2.10)$$

где  $\Delta^{(k)}(\mathbf{E}) = 1 - \bar{Y}_{crit}^{(k)gas} / \bar{Y}^{(k)gas}(\mathbf{Y}^{(k)gas}(\mathbf{E}))$ , здесь  $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{E}^{(12)})$  при  $k = 2$  и  $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{(3)}$  при  $k = 3$ ,  $\mathbf{Y}^{(3)gas}$  – векторное обозначение для количества газообразных молекул. Функция  $Y_i^{(k)gas}$  количества газовых молекул типа  $i$ , разумеется, зависит также от объема пузыря  $V^{(k)}$  и температуры  $T$ .

В выражении (2.10) параметры  $\tau^{(k)}$  и  $\delta^{(k)}$ ,  $k = 2, 3$ , задают поведение функции скорости стока. Параметр  $\delta^{(k)}$  отвечает за размытие порога,  $\tau^{(k)}$  – за величину стока в единицу времени (рис. 2.2).

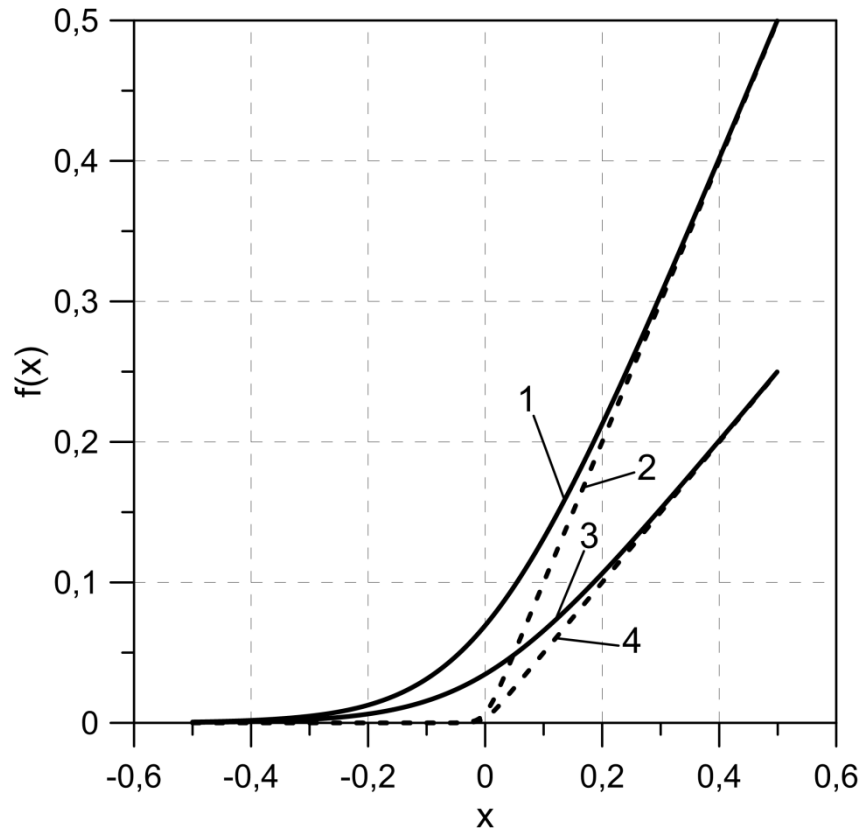


Рис. 2.2. Поведение функции  $f(x) = \delta \tau^{-1} \ln(e^{x/\delta} + 1)$  при 1)  $\delta = 0,1$ ,  $\tau = 1$ ;  
2)  $\delta = 0,01$ ,  $\tau = 1$ ; 3)  $\delta = 0,1$ ,  $\tau = 2$ ; 4)  $\delta = 0,01$ ,  $\tau = 2$ .

Важной деталью модели служит характер поведения примесей кислорода и углерода. Из-за недостаточной изученности термодинамических и диффузионных свойств этих элементов в матрице моонитрида урана и СНУП топлива, для кислорода и углерода используется модель «быстрой» диффузии, т.е. в системе, включающей матричный твердый раствор и подсистемы ПГ и ПР, достигается термодинамическое равновесие по этим элементам. Вследствие этого зависимость количества газообразных молекул типа  $i$  должна быть уточнена:  $Y_i^{(k)gas}(E_1, E_2, \dots, E_{n_e-2}, E_O^{(123)}, E_C^{(123)})$ , где  $E_i = E_i^{(12)}$  для  $k = 2$  и  $E_i = E_i^{(3)}$  для  $k = 3$ ,  $n_e$  – количество элементов,  $E_i^{(123)}$  – суммарное количество атомов элемента  $i$  в матричном твердом растворе и подсистемах ПГ и ПР. Система уравнений (2.7)–(2.9) должна быть дополнена

$$\frac{dE_i^{(123)}}{dt} = -R_i^{(3)}, \quad (2.11)$$

где  $i = C, O$ . Для примесей  $s_i(t) = 0$ , если отсутствуют внешние источники этих компонентов.

#### **2.1.4 Термодинамическая модель облученного нитридного топлива**

На основе анализа литературы (глава 1) был задан молекулярно-фазовый состав системы, который представлен в табл. 2.2. В табл. 2.2 также представлены ссылки на источники из литературы, откуда были взяты энергии Гиббса для перечисленных веществ.

Большинство термодинамических данных о соединениях, включающих азот, были взяты из базы данных ИВТАНТЕРМО для Windows [62] и [45], о соединениях, включающих кислород – из [62] и [63], о соединениях, включающих углерод – из работы [64], в которой проводилось термодинамическое моделирование смешанного карбидного топлива. В связи с отсутствием в литературных данных информации о химическом потенциале кислорода и углерода в моонитриде урана и СНУП топливе для этих компонентов было применено приближение идеального раствора.

Смесь газообразных веществ рассматривается в приближении идеального газа. Газовая фаза имеется в нескольких подсистемах: пузырь на грани (ПГ), пузырь на ребре (ПР) и зазор между топливом и оболочкой.

В систему включен растворенный в матрице нитридного топлива азот, химическое поведение которого будет описано в разделе 2.1.5.

Таблица 2.2. Молекулярно-фазовый состав системы.

Фаза	Молекулярный состав
Матричный твердый раствор	UN [45], PuN [45], UO <sub>2</sub> [62], UC [64], PuO <sub>2</sub> [62], PuC [64], PuC <sub>2</sub> [64], PuC <sub>3/2</sub> [64], Cs [62], I [62], Mo [62], Ru [62], Rh [62], Pd [62], Tc [62], Ba [62], Sr [62], Zr [62], La [62], Ce [62], Eu [62], Nd [62], Nb [62], Sb [62], Te [62], N [62], O [62], C [62], MoN <sub>1/2</sub> [62], BaN <sub>2/3</sub> [45], SrN <sub>2/3</sub> [45], ZrN [62], LaN [45], CeN [45], NdN [45], NbN [45], NbN <sub>1/2</sub> [45]
Металлическая	Mo [62], Tc [62], Ru [62], Rh [62], Pd [62]
Нитридная	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub> [45], Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub> [45]
Йодид цезия	CsI [62]
Теллуридная	BaTe [45], Cs <sub>2</sub> Te [65]
Интерметаллическая	Ru <sub>3</sub> U [45], Rh <sub>3</sub> U [45], Pd <sub>3</sub> U [45]
Полуторный нитрид	U <sub>2</sub> N <sub>3</sub> [66]
Оксиды	UO <sub>2</sub> [62], PuO <sub>2</sub> [62], MoO <sub>2</sub> [62], RuO <sub>2</sub> [63], PdO [62], RhO <sub>3/2</sub> [62], TcO <sub>2</sub> [62], BaO [62], SrO [62], ZrO <sub>2</sub> [62], LaO <sub>3/2</sub> [62], CeO <sub>2</sub> [62], CeO <sub>3/2</sub> [62], EuO [62], EuO <sub>3/2</sub> [62], NdO <sub>3/2</sub> [62], NbO [62], NbO <sub>2</sub> [62], SbO <sub>3/2</sub> [62], TeO <sub>2</sub> [62]
Серая	Cs <sub>2</sub> UO <sub>4</sub> [63], Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> [63], Cs <sub>2</sub> ZrO <sub>3</sub> [67], BaUO <sub>4</sub> [63], SrUO <sub>4</sub> [68], BaZrO <sub>3</sub> [62], SrZrO <sub>3</sub> [63], BaMoO <sub>4</sub> [63], SrMoO <sub>4</sub> [68]
Карбиды	UC [64], PuC <sub>2</sub> [64], Mo <sub>2</sub> C [62], BaC <sub>2</sub> [64], SrC <sub>2</sub> [64], ZrC [64], LaC <sub>2</sub> [64], CeC <sub>2</sub> [64], CeC [64], NdC <sub>2</sub> [64]
Полуторные карбиды	U <sub>2</sub> C <sub>3</sub> [64], Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> [64], Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub> [64]
Трехкомпонентные углеродные соединения	UMoC <sub>2</sub> [64], U <sub>2</sub> RuC <sub>2</sub> [64], UMoC <sub>1,7</sub> [64]

Продолжение табл. 2.2.

Газовая фаза	U[62], UN [65], UN <sub>2</sub> [65], UO [62], UO <sub>2</sub> [62], UO <sub>3</sub> [62], Pu [62], PuN [65], PuN <sub>2</sub> [65], PuO [62], PuO <sub>2</sub> [62], Cs [62], Cs <sub>2</sub> [62], CsI [62], Cs <sub>2</sub> I <sub>2</sub> [62], CsO [62], Cs <sub>2</sub> O [62], Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> [63], I <sub>2</sub> [62], Mo [62], MoN [62], MoO [62], MoO <sub>2</sub> [62], MoO <sub>3</sub> [62], Mo <sub>2</sub> O <sub>6</sub> [62], Mo <sub>3</sub> O <sub>9</sub> [62], Ru [62], RuO [63], RuO <sub>2</sub> [63], RuO <sub>3</sub> [63], RuO <sub>4</sub> [63], Pd [62], Rh [62], RhO <sub>2</sub> [62], Tc [62], Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [62], Ba [62], Ba <sub>2</sub> [62], Ba <sub>2</sub> O [63], BaO [62], Ba <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [63], BaMoO <sub>4</sub> [63], Sr [62], Sr <sub>2</sub> [62], SrO [62], Zr [62], ZrN [62], ZrO [62], ZrO <sub>2</sub> [62], La [62], LaN [65], La <sub>2</sub> O [62], LaO [62], Ce [62], CeN [65], CeO [62], Eu [62], EuO [62], Nd [62], NdN [65], NdO [62], Nb [62], NbO [62], Sb [62], Sb <sub>2</sub> [62], SbO [62], Te [62], Te <sub>2</sub> [62], TeO [62], TeO <sub>2</sub> [62], N <sub>2</sub> [62], N [62], O <sub>2</sub> [62], C [62], CO <sub>2</sub> [62], CO [62]
--------------	---

Термодинамическое моделирование равновесного состава необходимо на нескольких этапах описания процессов при облучении, в частности для расчета граничного условия задачи диффузии ПД по зерну и для определения количества твердых фаз в подсистемах ПГ и ПР на заданном временном шаге.

Термодинамическое моделирование производится путем решения системы уравнений закона действующих масс

$$A_i = K_i \prod_{j=1}^{n_e} (A_j)^{b_{ij}}, \quad (2.12)$$

где  $A_i$  – активность вещества  $i$ ,  $K_i$  – константа равновесия химической реакции

$$S_i = \sum_{j=1}^{n_e} b_{ij} S_j. \quad (2.13)$$

Коэффициенты  $b_{ij}$  образуют матрицу стехиометрических коэффициентов химических реакций образования соединений,  $n_e$  – количество базисных элементов, из которых формируются соединения.

Активность компонента твердого раствора задается выражением



$$A_i = \gamma_i x_i, \quad (2.14)$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента в твердом растворе,  $\gamma_i$  – коэффициент активности, при этом  $\gamma_i = 1$  для всех компонентов вторичных конденсированных фаз. В матричном твердом растворе для некоторых слабо растворимых ПД и их соединений с азотом вводятся коэффициенты активности  $\gamma_i > 1$ .

Коэффициент активности компонента в твердом растворе, в случае присутствия чистой металлической фазы этого компонента, пропорционален обратной величине максимальной растворимости. Для молибдена растворимость составляет 0,1 % масс. [44], что соответствует 0,26 % ат., т.е. порядка  $\sim 0,1$  % ат. Руководствуясь значением коэффициента активности Мо в оксидном топливе, а также на основе анализа термодинамического моделирования коэффициент активности был выбран  $\gamma_{\text{Мо}} = 10^6$ . Информация о растворимостях других ПД в литературе весьма ограничена, поэтому коэффициент активности  $\gamma = 10^6$  в матричном твердом растворе, как и для Мо, был взят для Ru, Rh, Pd, Tc, Ba, Sr, Te,  $\text{BaN}_{2/3}$ ,  $\text{SrN}_{2/3}$ . Коэффициенты активности для Cs –  $10^3$ , для  $\text{MoN}_{1/2}$  –  $10^{10}$ , Sb –  $10^4$ , для компонентов  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$ , UC,  $\text{PuC}_2$ ,  $\text{PuC}_{3/2}$ ,  $\text{PuC}$  –  $10^3$ . Для редкоземельных элементов и их соединений с азотом коэффициент активности  $\gamma = 1$ .

Активность компонента азота N в матричном твердом растворе определяется на основе вводимого азотного химического потенциала, который будет рассмотрен отдельно.

Для активности компонента газовой фазы применяется приближение идеального газа

$$A_i = \frac{x_i p}{p^0} = \frac{n_i R T}{V p^0}, \quad (2.15)$$

где первое выражение используется в случае условия постоянства давления  $p$ , второе – постоянства объема  $V$ ,  $x_i$  – мольная доля газовой компоненты  $i$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $p^0 = 1$  атм.

Константа химической реакции задается выражением

$$K_i = e^{-\Delta_f G_i^0 / RT}, \quad (2.16)$$

где  $\Delta_f G_i^0 = G_i^0 - \sum_{j=1}^{n_e} b_{ij} G_j^0$  – изменение энергии Гиббса образования вещества  $i$ .

### 2.1.5 Модель поведения азота в твердом растворе

Развитие методов многомасштабного моделирования [69, 70], а также квантово-механических и молекулярно-динамических методов, для описания нитрида урана [71, 72, 73, 74, 75] делают возможным вычисление макросвойств системы, описывающих химическое поведение облученного нитридного топлива. В частности, расчет химического потенциала растворенного в матрице нитридного топлива азота [61, 76] позволяет смоделировать поведение этого компонента при различных концентрациях и температурах.

Система уравнений термодинамического равновесия для концентраций пяти точечных дефектов имеет вид [61, 76]

$$\begin{aligned} [I_U][V_U] &= \exp(S_{FP}^U / k) \cdot \exp(-E_{FP}^U / kT) \\ [I_N][V_N] &= \exp(S_{FP}^N / k) \cdot \exp(-E_{FP}^N / kT) \\ [V_N][V_U] &= \exp(S_{SD} / k) \cdot \exp(-E_{SD} / kT), \\ \frac{[U_N][I_N]}{[I_U]} &= \exp(S_{As} / k) \cdot \exp(-E_{As} / kT) \\ x &= [I_N] - [I_U] + [V_U] - [V_N] - 2[U_N] \end{aligned} \quad (2.17)$$

где  $[def]$  – концентрация дефекта,  $S_{def}$  – вибрационная энтропия, которая может быть оценена как  $6k$  [77],  $E_{def}$  – энергия образования дефекта:  $FP$  – пара Френкеля,  $SD$  – дефект Шоттки,  $As$  – антисайт дефект,  $x$  – отклонение от стехиометрии в нитриде урана  $UN_{1+x}$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. При фиксированном отклонении от стехиометрии  $x$  система уравнений может быть решена в явном виде.

Давление азота связано с одной из искомой переменной  $[I_N]$  системы (2.17) через соотношение

$$p_{N_2(g)} = [I_N]^2 S_{N_2(g)} \exp(E_{N_2(g)} / kT). \quad (2.18)$$

Величины констант, фигурирующих в уравнениях (2.17)–(2.18), даны в Табл. 2.3.

Таблица 2.3. Константы, рассчитанные из первых принципов [61, 71, 76] и входящие в соотношения (2.17)–(2.18).

Соотношение констант	Величина, К
$E_{FP}^U / k$	82000
$E_{FP}^N / k$	55000
$E_{SD} / k$	53000
$E_{As} / k$	7000
$E_{N_2(g)} / k$	5500
$S_{N_2(g)}$	250000

На рис. 2.3 представлено сравнение расчетного давления (2.18) с экспериментальными данными [18, 31]. Сопоставление показывает отличие не более чем на один порядок при высоких температурах  $T > 2573$  К и не более чем на два порядка при  $T = 2000$  К. На график также нанесены значения давлений диссоциации UN, рассчитанные по корреляции (1.2) из [30]. В работе [30] не даны величины отклонений от стехиометрии, поэтому давление указано над областью  $x < 0$ . Можно видеть согласие давлений из [30] и [18] при различных температурах, причем в последней работе измерялось не только давление диссоциации UN, но и отклонение от стехиометрии.

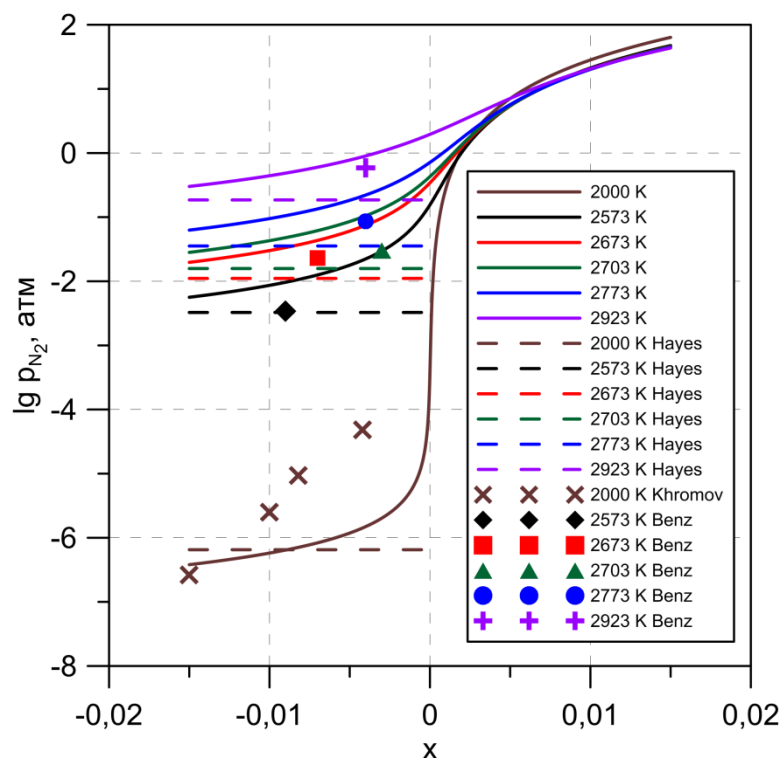


Рис. 2.3. Расчетное и экспериментальное равновесное давление азота над  $UN_{1+x}$  при различных температурах, Hayes – [30], Khromov – [31], Benz – [18].

В работе [32] предложена корреляция для давления азота над нестехиометрическим нитридом урана  $UN_{1+x}$  в области  $x < 0$

$$\lg p_{N_2(g)} = 10,2 - \frac{30460}{T} + 2\lg\left(-\frac{1+x}{x}\right), \quad (2.19)$$

где давление  $p_{N_2(g)}$  дано в единицах [Па]. На рис. 2.4 представлены давления (2.18) и (2.19) в сравнении.

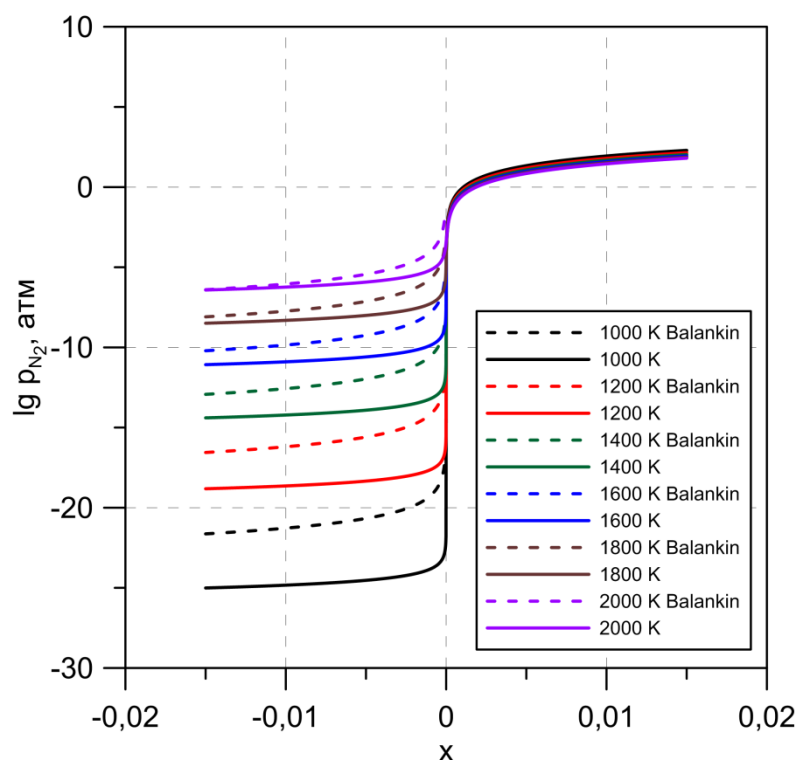


Рис. 2.4. Сравнение давлений азота над  $UN_{1+x}$ , полученных на основе квантово-механических и молекулярно-динамических методов, с давлением, рассчитанным по корреляции [32].

В работе [32] не указана температурная область, в которой работает корреляция, при этом основные исследования проводятся в высокотемпературной области  $T \approx 2000$  К, поэтому, возможно, что при низких температурах корреляция из [32] слабо описывает давление. При высоких температурах наблюдается разумное согласие между результатами.

По аналогии с оксидным топливом [78] в термодинамическую модель включен растворенный азот  $N(s)$  в матрице топлива. Давление  $p_{N_2(g)}$  связано с химическим потенциалом азота  $N(s)$  посредством соотношения

$$\Delta\mu_{N(s)} = \mu_{N(s)} - 0,5\mu_{N_2(g)}^0 = 0,5RT \ln\left(p_{N_2(g)}(x,T)/p_0\right), \quad (2.20)$$

где  $\mu_{N_2(g)}^0$  – химический потенциал чистого вещества  $N_2(g)$  в стандартном состоянии,  $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5$  Па. В модели действует предположение, что при заданной температуре величина химического потенциала при

фиксированном  $x$  в топливе с композицией  $(U,Pu)N_{1+x}$  равна величине химического потенциала в  $UN_{1+x}$ . Количество молей растворенного азота  $n_{N(s)}$  рассчитывается из соотношения

$$n_{N(s)} = x(n_{UN} + n_{PuN}). \quad (2.21)$$

В решение системы уравнений закона действующих масс для расчета равновесного молекулярно-фазового состава входит величина активности азота, которая связана с химическим потенциалом посредством выражения

$$\ln A_{N(s)}(x,T) = \frac{\Delta\mu_{N(s)}(x,T)}{RT}. \quad (2.22)$$

Для удобства численного решения уравнений закона действующих масс для логарифма активности была построена аппроксимация в зависимости от отклонения от стехиометрии  $x$  при различных  $T$ . С ростом температуры величина  $\ln A_{N(s)}(0,T)$  варьируется. Для этой функции была построена корреляция  $L(T) \equiv \ln A_{N(s)}(0,T)$  (Табл. 2.4). При этом сама функция  $\ln A_{N(s)}(x,T)$  достаточно корректно в области положительных отклонений от стехиометрии аппроксимируется логарифмической формой

$$f(x,T) = \ln(a(T)x + b(T)), \quad (2.23)$$

где  $b(T) \equiv e^{L(T)}$ . Оптимальные значения параметра  $a$  соответствуют минимальной величине среднего квадратичного отклонения  $R_{\min}$

$$R_{\min} = \sum_{i=1}^M (\ln A_{N(s)}(x_i,T) - f(x_i,T))^2 / M, \quad (2.24)$$

где  $M$  – количество узлов на отрезке  $x \in [0; 0,01]$ , на котором осуществлялся поиск корреляции при каждом фиксированном значении  $T$ ,  $T$  изменялась от 800 К до 2200 К с шагом  $\Delta T = 1$  К. Параметры корреляции для  $a(T)$  представлены в Табл. 2.4.

Таблица 2.4. Параметры аппроксимации  $L(T)$  и  $a(T)$  полиномом  $c_5T^5+c_4T^4+c_3T^3+c_2T^2+c_1T+c_0$ .

Коэффициенты	$L(T)$	$a(T)$
$c_0$	-1,079e+2	5,386e+3
$c_1$	2,157e-1	-1,161e+1
$c_2$	-2,079e-4	1,234e-2
$c_3$	1,101e-7	-6,965e-6
$c_4$	-3,039e-11	2,022e-9
$c_5$	3,417e-15	-2,383e-15

На рис. 2.5 представлено давление азота, которое непосредственно вычислено из системы уравнений (2.17)–(2.18), и давление, которое было аппроксимировано функцией вида (2.23). Видно, что введенная аппроксимация описывает давление  $N_2(g)$  с высокой точностью. При высоких температурах имеется незначительное расхождение аппроксимации от давления азота при малых отклонениях от стехиометрии  $x < 0,001$ .

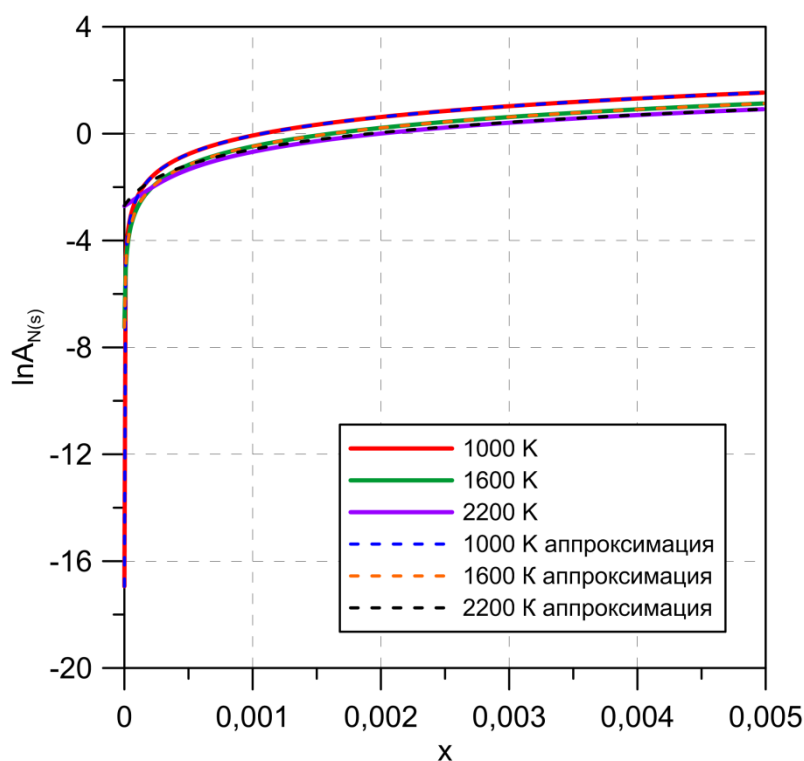


Рис. 2.5. Сравнение расчетного давления  $N_2(g)$  и аппроксимации.

Важно отметить, что при термодинамическом моделировании нитридного топлива с ПД при соответствующих нормальной эксплуатации топлива температурах не превышающих 2200 К, смешанный нитрид находится в гиперстехиометрическом состоянии, соответственно, при расчетах задействуется область  $x > 0$  логарифма химической активности растворенного азота. Область  $x < 0$  при моделировании включается в случае условий близких к условиям диссоциации нитрида урана и плутония.

### 2.1.6 Твердотельное распухание топлива

Часть ПД в процессе облучения топлива образует вторичные конденсированные фазы. Объем топливной матрицы смешанного нитрида вследствие распадов актинидов и выхода ПД из топлива уменьшается. Присутствие в матрице хорошо растворимых ПД, таких как цирконий, иттрий и лантаноиды практически не влияет на параметр решетки, соответственно, удельный объем практически не меняется. На основе этих эффектов можно получить формулу для расчета объемного распухания вследствие присутствия твердых фаз

$$\gamma(\%) = 100\% \times \Delta V / V, \quad (2.25)$$

$$\Delta V = \sum_{i \in p} x_i v_i + \left( \sum_{i \in ss} x_i v_{UN} - V \right), \quad v_i = M_i \rho_i^{-1}, \quad (2.26)$$

где  $V$  – первоначальный молярный объем топлива,  $x_i$ ,  $v_i$  – мольная доля и молярный объем компонента  $i$ ,  $M_i$ ,  $\rho_i$  – молярная масса и плотность,  $p$  – вещества, входящие в твердые вторичные фазы,  $ss$  – вещества, входящие в твердый раствор. Вследствие того, что параметр решетки не меняется с ростом выгорания, компонентам твердого раствора приписывается тот же молярный объем, что и для UN, при этом полагается, что  $v_{UN} = v_{PuN}$ .

Стоит заметить, что наиболее точные оценки распухания топлива должны включать сложный механизм учета взаимного расположения газовых пузырей и преципитатов. Тем не менее, суммарная величина



распуханий, вызванных твердыми включениями и газовыми пузырями, может рассматриваться как консервативная оценка.

## 2.2 Алгоритмы и численные методы

Численный расчет выхода ПД подразделяется на подзадачи внутриверенного и межверенного транспорта. Для того, чтобы выполнить расчет концентраций на временном шаге  $\tau$  в системе уравнений межверенного транспорта (2.7)–(2.9) необходимо знать  $Y^{(2)gas}$ . Следовательно, расчет правой части указанной системы уравнений включает задачу внутриверенного транспорта и нахождения количества атомов элементов, выходящих из зерна за временной интервал  $\tau$ . При этом для постановки граничного условия для задачи диффузии ПД по зерну используется термодинамическое моделирование равновесного состава, реализуемое в химическом программном модуле. Кроме того термодинамическое моделирование используется для определения молекулярно-фазового состава в пузырях, а также при решении задачи диффузии по зерну в случае модели с локальным равновесием.

### 2.2.1 Термодинамическое моделирование равновесного состава

Термодинамическое моделирование равновесного состава производится на основе решения системы уравнений закона действующих масс. Алгоритм нахождения равновесного состава в гетерогенной термодинамической системе представлен на рис. 2.5.

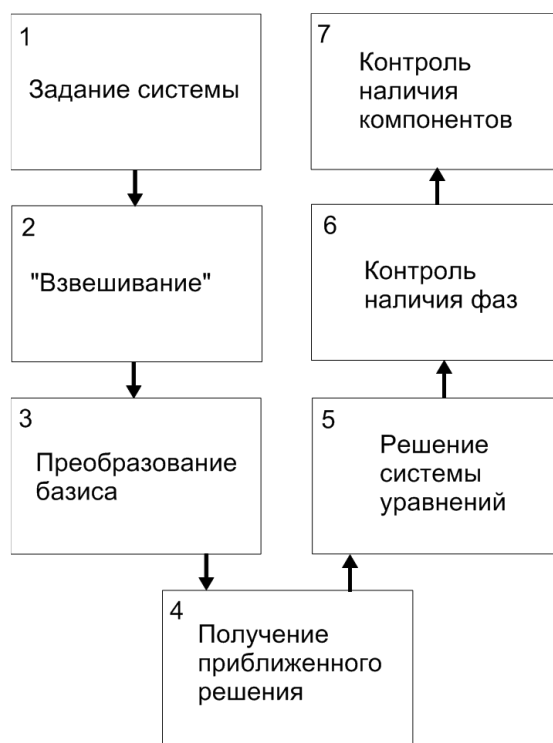


Рис. 2.5. Алгоритм нахождения равновесных концентраций.

Из включенного в термодинамический расчет списка элементов, веществ и фаз (табл. 2.2) не все компоненты могут присутствовать на момент начала расчета равновесного состава. На первом шаге задается актуальная система. Если суммарное по всем веществам количество молей элемента ниже величины  $10^{-13}(n_{\text{UN}} + n_{\text{PuN}})$ , то все вещества, содержащие этот элемент, переходят в разряд запрещенных. Таким образом, количество заданных элементов составляет  $n_{e \text{ act}} \leq n_e$ , количество веществ –  $n_{s \text{ act}} \leq n_s$ , количество реакций –  $n_{r \text{ act}} = n_{s \text{ act}} - n_{e \text{ act}} \leq n_r$ . Если количество молей некоторого вещества ниже заданного предела  $10^{-30}(n_{\text{UN}} + n_{\text{PuN}})$ , но при этом потенциально его наличие при равновесном состоянии системы возможно, веществу приписывается некоторое малое начальное число молей  $10^{-30}(n_{\text{UN}} + n_{\text{PuN}})$ , которое фактически не влияет на закон сохранения количества атомов элементов.

Вторым шагом производится «весовое» упорядочивание веществ. Первые позиции занимают вещества с максимальным числом молей в порядке убывания. На третьем шаге новым актуальным базисом системы  $\bar{\xi} = (\bar{\xi}_1, \dots, \bar{\xi}_{n_{e\ act}})^T$  выбирается  $n_{e\ act}$  наиболее «массивных» компонентов, при этом линейно зависимые компоненты не входят в базис.

На четвертом шаге производится последовательное решение уравнений закона действующих масс, представленных в виде

$$-\ln K_i + \sum_{j=1}^{n_{s\ act}} a_{ij} \ln(A_j(z)) = 0, \quad (2.27)$$

при фиксировании числа молей компонентов, не входящих в реакцию  $i$ . В уравнении (2.27)  $i = 1, \dots, n_{r\ act}$ , а матрица  $\mathbf{A} = \{a_{ij}\}$  определяется путем добавления единичной матрицы к стехиометрической матрице

$$a_{ij} = \begin{cases} -\tilde{b}_{ij}, & j = 1, \dots, n_{e\ act} \\ \delta_{ij-n_{e\ act}}, & j = n_{e\ act} + 1, \dots, n_{s\ act} \end{cases}, \quad (2.28)$$

где  $\tilde{\mathbf{B}} = \{\tilde{b}_{ij}\}$  – стехиометрическая матрица, построенная на основе актуального базиса. В уравнении (2.27) логарифмы констант равновесия

$$\ln K_i = -\frac{\sum_{j=1}^{n_{s\ act}} a_{ij} G_j^0}{RT} \quad (2.29)$$

в случае перехода к новому базису должны быть пересчитаны.

Решение уравнения (2.27) производится относительно координаты реакции  $z$  методом хорд и касательных. Для одной реакции  $i$  искомое равновесное значение числа молей  $N_j$  входящих в реакцию компонентов может быть выражено

$$N_j = N_j^0 + a_{ij} z, \quad (2.30)$$

где  $N_j^0$  – некоторое начальное значение числа молей вещества. Условие сходимости для уравнения (2.27) задается в виде

$$F_i < 10^{-6}, \quad (2.31)$$

где  $F_i \equiv -\ln K_i + \sum_{j=1}^{n_{s,act}} a_{ij} \ln(A_j(\mathbf{z}))$ .

Процедура последовательного решения уравнений закона действующих масс при фиксированных величинах числа молей не входящих в реакцию компонентов реализуется для того, чтобы получить начальное приближение для метода Ньютона для системы нелинейных уравнений. Решение системы уравнений методом Ньютона выполняется на пятом шаге

$$\begin{aligned} -\ln K_1 + \sum_{j=1}^{n_{s,act}} a_{1j} \ln(A_j(\mathbf{z})) &= 0 \\ \dots & \\ -\ln K_{n_{r,act}} + \sum_{j=1}^{n_{s,act}} a_{n_{r,act}j} \ln(A_j(\mathbf{z})) &= 0 \end{aligned} \quad (2.32)$$

где  $\mathbf{z}$  – векторное обозначение для координат реакций. Для случая системы уравнений

$$N_j = N_j^0 + \sum_{i=1}^{n_{r,act}} a_{ij} z_i. \quad (2.33)$$

Следующий этап алгоритма включает проверку наличия или исчезновения фаз и веществ. В случае достижения минимальных допустимых величин суммарного числа молей в фазе  $10^{-15}(n_{UN} + n_{PuN})$ , все компоненты фазы считаются запрещенными. Также проводится проверка на исчезновение небазисного компонента. Если количество молей ниже допустимого предела, то это вещество исключается из расчета. При исключении фаз или компонентов производится повторный итерационный цикл.

Сходимость итераций для системы нелинейных уравнений считается достигнутой, если

$$\max_{i=1, \dots, n_{r,act}} |F_i| < 10^{-6}. \quad (2.34)$$

Важной подзадачей поиска равновесного состава является нахождение частных производных равновесного числа молей компонентов  $N_j$  по числу молей атомов элементов  $N_k^{tot} : \partial N_j / \partial N_k^{tot}$ . Необходимость расчета указанных производных обуславливается численным решением задач внутривещного и межвещного транспорта, речь о которых идет в разделах 2.2.2 и 2.2.3. Линейная неоднородная система уравнений для нахождения этих частных производных строится на основе уравнений закона действующих масс и уравнений баланса. В выражении (2.27) для закона действующих масс при равновесии  $z = 0$ , а активности рассматриваются как функции от равновесного числа молей компонентов  $A_j(\mathbf{N}(\mathbf{N}^{tot}))$ . Дифференцирование уравнения закона действующих масс дает соотношение

$$\sum_{j=1}^{n_{s\ act}} a_{ij} \frac{1}{A_j} \frac{\partial A_j(\mathbf{N}(\mathbf{N}^{tot}))}{\partial \mathbf{N}} \frac{\partial \mathbf{N}}{\partial N_k^{tot}} = 0. \quad (2.35)$$

Причем вид активности для вещества  $j$  зависит от того, в какой фазе находится компонент. Для вещества в газовой фазе в случае постоянства объема активность зависит только от одной переменной

$$A_j(N_j) = \frac{N_j RT}{V p^0}, \quad (2.36)$$

тогда

$$\frac{\partial A_j(N_j)}{\partial N_j} = \frac{RT}{V p^0}. \quad (2.37)$$

Для вещества  $j$  в твердом растворе активность равна мольной доле

$$A_j(\mathbf{N}) = \frac{N_j}{\sum_{p=1}^{n_{ss}} N_p}, \quad (2.38)$$

где  $n_{ss}$  – количество компонентов в твердом растворе. Тогда производная будет иметь вид

$$\frac{\partial A_j(\mathbf{N})}{\partial N_l} = \left( \delta_{jl} \sum_{p=1}^{n_{ss}} N_p - N_j \right) / \left( \sum_{p=1}^{n_{ss}} N_p \right)^2 \quad (2.39)$$

И наконец, для азота, находящегося в матричном твердом растворе, удобней дифференцировать сразу логарифм активности

$$\frac{\partial \ln A_N(x)}{\partial N_N} = \frac{df(x)}{dx} \frac{1}{N_{UN} + N_{PuN}}, \quad (2.40)$$

где  $x = N_N / (N_{UN} + N_{PuN})$  – отклонение от стехиометрии, а  $f(x) = \ln(ax + b)$  – функция аппроксимации для  $\ln A_N(x)$ .

Дифференцирование уравнений баланса

$$N_i^{tot} = \sum_{j=1}^{n_s} b_{ij} N_j \quad (2.41)$$

дает следующее соотношение для частных производных

$$\delta_{ik} = \sum_{j=1}^{n_s} b_{ij} \frac{\partial N_j}{\partial N_k^{tot}}. \quad (2.42)$$

Решение замкнутой линейной системы уравнений (2.35), (2.42) позволяет найти частные производные  $\partial N_j / \partial N_k^{tot}$ , требуемые для построения якобианов задач внутризеренного и межзеренного переносов ПД.

### 2.2.2 Численные схемы решения задачи внутризеренного транспорта

Для внутризеренной диффузии ПД реализованы два подхода: модель быстрой диффузии и модель диффузии с локальным равновесием (см. раздел 2.1.2). Модель «быстрой» диффузии ПД включает уравнение (2.4), которое имеет конечно-разностную аппроксимацию

$$\begin{aligned} (\hat{e}_{i,1} - e_{i,1}) / \tau &= D_i (-Q_1 \hat{e}_{i,1} + Q_1 \hat{e}_{i,2}) + s_{i,1} \\ (\hat{e}_{i,n} - e_{i,n}) / \tau &= D_i (Q_{n-1} \hat{e}_{i,n-1} - (Q_{n-1} + Q_n) \hat{e}_{i,n} + Q_n \hat{e}_{i,n+1}) + s_{i,n} \\ (\hat{e}_{i,n_z} - e_{i,n_z}) / \tau &= D_i (Q_{n_z-1} \hat{e}_{i,n_z-1} - (Q_{n_z-1} + Q_{n_z}) \hat{e}_{i,n_z} + Q_{n_z} E_i^{bnd}) + s_{i,n_z} \end{aligned} \quad (2.43)$$

и решается методом прогонки. В (2.43)  $\tau$  – временной шаг,  $i$  – номер элемента,  $i \neq N$ ,  $n$  – номер ячейки,  $n_z$  – количество ячеек,  $e_{i,n}$  – концентрация атомов элемента  $i$  на предыдущем временном слое,  $\hat{e}_{i,n}$  – на следующем временном слое. Коэффициенты  $Q_n = r^2 \frac{1}{n+1/2} / \Delta V h_n$  строятся на основе дискретизации таблетки, при которой объемы слоев зерна  $\Delta V$  имеют одинаковые значения.

Уравнение (2.3) модели локального равновесия решается путем итерационного метода Ньютона. Конечно-разностная аппроксимация задается в виде

$$\begin{aligned} (\hat{e}_{i,1} - e_{i,1}) / \tau &= D_i (-Q_1 \hat{y}_{i,1} + Q_1 \hat{y}_{i,2}) + s_{i,1} \\ (\hat{e}_{i,n} - e_{i,n}) / \tau &= D_i (Q_{n-1} \hat{y}_{i,n-1} - (Q_{n-1} + Q_n) \hat{y}_{i,n} + Q_n \hat{y}_{i,n+1}) + s_{i,n} \\ (\hat{e}_{i,n_z} - e_{i,n_z}) / \tau &= D_i (Q_{n_z-1} \hat{y}_{i,n_z-1} - (Q_{n_z-1} + Q_{n_z}) \hat{y}_{i,n_z} + Q_{n_z} Y_i^{bnd}) + s_{i,n_z} \end{aligned} \quad (2.44)$$

где  $\hat{y}_{i,n}$  – равновесная концентрация одноатомных молекул типа  $i$  на следующем временном слое,  $\hat{y}_{i,n}$  является функцией от концентраций атомов элементов  $\hat{y}_{i,n}(\hat{\mathbf{e}}_n)$  в ячейке  $n$ .

Итерационная процедура задается в виде

$$\hat{\mathbf{e}}^{(s+1)} = \hat{\mathbf{e}}^{(s)} - \left( \mathbf{I} - \tau \frac{\partial \mathbf{F}(\hat{\mathbf{e}})}{\partial \hat{\mathbf{e}}} \right)_{\hat{\mathbf{e}}=\hat{\mathbf{e}}^{(s)}}^{-1} \left( \hat{\mathbf{e}}^{(s)} - \mathbf{e} - \tau \mathbf{F}(\hat{\mathbf{e}}^{(s)}) \right), \quad (2.45)$$

где  $\mathbf{e}$  – векторное обозначение для  $\{e_{i,n}\}$ ,  $s$  – номер итерации,  $\mathbf{I}$  – единичная матрица,  $\mathbf{F}$  – правая часть уравнения (2.44). Элементы матрицы якобиана имеют вид

$$\frac{\partial F_{i,n}}{\partial e_{j,m}} = D_i \left( Q_{n-1} \frac{\partial \hat{y}_{i,n-1}}{\partial \mathbf{e}_{n-1}} \frac{\partial \mathbf{e}_{n-1}}{\partial e_{j,m}} - (Q_{n-1} + Q_{n+1}) \frac{\partial \hat{y}_{i,n}}{\partial \mathbf{e}_n} \frac{\partial \mathbf{e}_n}{\partial e_{j,m}} + Q_n \frac{\partial \hat{y}_{i,n+1}}{\partial \mathbf{e}_{n+1}} \frac{\partial \mathbf{e}_{n+1}}{\partial e_{j,m}} \right). \quad (2.46)$$

Частные производные равновесной концентрации одноатомной молекулы  $i$   $\partial \hat{y}_{i,n} / \partial e_{j,n}$  находятся на основе процедуры, изложенной в разделе 2.2.1.

Производные  $\partial e_{i,n} / \partial e_{j,m} = \delta_{ij} \delta_{nm}$ . Таким образом,  $\partial F_{i,n} / \partial e_{j,m} \neq 0$  только при  $m = n+1, n, n-1$ .

### 2.2.3 Численные схемы решения задачи межзеренного транспорта

Для решения системы уравнений межзеренного транспорта газообразных ПД (2.7)–(2.9) используется итерационная процедура аналогичная (2.45)

$$\mathbf{E}^{(s+1)} = \mathbf{E}^{(s)} - \left( \mathbf{I} - \tau \frac{\partial \mathbf{R}(\mathbf{E})}{\partial \mathbf{E}} \right)_{\mathbf{E}=\mathbf{E}^{(s)}} \left( \mathbf{E}^{(s)} - \mathbf{E}_0 - \tau \mathbf{F}(\mathbf{E}^{(s)}) \right), \quad (2.47)$$

где  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{R}$  – обозначение для групп величин  $\{\mathbf{E}^{(2)}, \mathbf{E}^{(3)}\}$  и  $\{\mathbf{R}^{(2)}, \mathbf{R}^{(3)}\}$  соответственно,  $\mathbf{E}_0$  – начальное значение. Частная производная правой части  $\mathbf{R}(\mathbf{E})$  представима в виде

$$\frac{\partial \mathbf{R}^{(k)}}{\partial \mathbf{E}} = \frac{\delta^{(k)}}{\tau^{(k)}} \left( \frac{\partial \mathbf{E}^{(k)gas}}{\partial \mathbf{E}} \ln \left( e^{\Delta^{(k)}/\delta^{(k)}} + 1 \right) + \frac{\mathbf{E}^{(k)gas} \exp(\Delta^{(k)}/\delta^{(k)}) (\partial \Delta^{(k)}/\partial \mathbf{E})}{\delta^{(k)} (\exp(\Delta^{(k)}/\delta^{(k)}) + 1)} \right), \quad (2.48)$$

где  $k = 2, 3$ . Производная  $\partial \Delta^{(k)}/\partial \mathbf{E}$  равна

$$\frac{\partial \Delta^{(k)}}{\partial \mathbf{E}} = \frac{\bar{Y}_{crit}^{(k)gas}}{(\bar{Y}^{(k)gas})^2} \frac{\partial \bar{Y}^{(k)gas}}{\partial \mathbf{Y}^{(k)gas}} \frac{\partial \mathbf{Y}^{(k)gas}}{\partial \mathbf{E}}, \quad (2.49)$$

а производная  $\partial \mathbf{E}^{(k)gas}/\partial \mathbf{E}$  может быть найдена

$$\frac{\partial \mathbf{E}_i^{(2)gas}}{\partial E_j^{(12)}} = \sum_k b_{ki} \frac{\partial Y_i^{(2)gas}}{\partial E_j^{(12)}}, \quad \frac{\partial \mathbf{E}_i^{(3)gas}}{\partial E_j^{(3)}} = \sum_k b_{ki} \frac{\partial Y_i^{(3)gas}}{\partial E_j^{(3)}}. \quad (2.50)$$

Таким образом, задача сводится к поиску производных числа газообразных молекул по числу атомов элементов  $\partial Y_i^{(2)gas}/\partial E_j^{(12)}$ ,  $\partial Y_i^{(3)gas}/\partial E_j^{(3)}$ . Вторая группа производных  $\partial Y_i^{(3)gas}/\partial E_j^{(3)}$  находится в результате расчета равновесного молекулярного состава  $Y_i^{(3)gas}$  в ПР по процедуре, изложенной в разделе 2.2.1. Первая группа производных  $\partial Y_i^{(2)gas}/\partial E_j^{(12)}$  может быть представлена



$$\frac{\partial Y_i^{(2)gas}(\mathbf{E}^{(2)}(\mathbf{E}^{(12)}))}{\partial E_j^{(12)}} = \sum_k \frac{\partial Y_i^{(2)gas}}{\partial E_k^{(2)}} \left( \delta_{kj} - \frac{\partial E_k^{(1)}}{\partial E_j^{(12)}} \right), \quad (2.51)$$

где подчеркнuto, что количество молекул в ПГ  $Y_i^{(2)gas}$  зависит явно только от элементного состава в подсистеме ПГ –  $\mathbf{E}^{(2)}$ . В (2.51) использовано соотношение  $\mathbf{E}^{(2)} = \mathbf{E}^{(12)} - \mathbf{E}^{(1)}$ .

Вид частной производной  $\partial E_k^{(1)} / \partial E_j^{(12)}$  зависит от модели диффузии ПД по зерну. В случае «быстрой» диффузии азота

$$\frac{\partial E_k^{(1)}(e_k^{bnd})}{\partial E_j^{(12)}} = \frac{\partial E_k^{(1)}}{\partial e_k^{bnd}} \frac{\partial e_k^{bnd}}{\partial E_j^{(12)}}, \quad (2.52)$$

где  $k \neq N$ ,  $e_k^{bnd} \equiv e_k(R_{gr})$  – граничное условие для задачи диффузии ПД,

$$e_k^{bnd} = E_k^{(1)tot eq} / V_{gr}, \quad \text{согласно} \quad (2.5). \quad \text{Производная}$$

$$\partial E_k^{(1)tot eq} / \partial E_j^{(12)} = \sum_i b_{ik} \partial Y_i^{(1)tot eq} / \partial E_j^{(12)} \quad \text{рассчитывается} \quad \text{после}$$

термодинамического моделирования в системе зерна и ПГ и нахождения равновесного состава  $Y_i^{(1)tot eq}$ , по процедуре, рассмотренной в разделе 2.2.1.

Производная  $\partial E_k^{(1)} / \partial e_k^{bnd}$  представима в виде

$$\frac{\partial E_k^{(1)}}{\partial e_k^{bnd}} = \sum_n \frac{\partial e_{k,n}}{\partial e_k^{bnd}}, \quad (2.53)$$

где  $n$  – номер ячейки,  $\partial e_{k,n} / \partial e_k^{bnd}$  находятся при решении линейной системы уравнений, получаемой из дифференцирования конечно-разностной аппроксимации (2.43) задачи диффузии ПД по  $e_k^{bnd}$ .

В случае модели с локальным равновесием количество атомов элемента  $k$  в зерне  $E_k^{(1)}$  зависит от граничного условия всех одноатомных молекул  $\mathbf{y}^{bnd}$  (2.6), тогда

$$\frac{\partial E_k^{(1)}(\mathbf{y}^{bnd})}{\partial E_j^{(12)}} = \sum_p \frac{\partial E_k^{(1)}}{\partial y_p^{bnd}} \frac{\partial y_p^{bnd}}{\partial E_j^{(12)}}, \quad (2.54)$$

где производная  $\partial y_p^{bnd} / \partial E_j^{(12)} = V_{gr}^{-1} \partial Y_p^{(1)tot eq} / \partial E_j^{(12)}$  находится после расчета равновесия. Производная по граничному условию равна

$$\frac{\partial E_k^{(1)}}{\partial y_p^{bnd}} = \sum_n \frac{\partial e_{k,n}}{\partial y_p^{bnd}}. \quad (2.55)$$

Значения  $\partial e_{k,n} / \partial y_p^{bnd}$  могут быть найдены путем дифференцирования уравнения (2.44) по  $y_p^{bnd}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{e}_{i,1}}{\partial y_p^{bnd}} &= \tau D_i \left( -Q_1 \frac{\partial \hat{y}_{i,1}}{\partial \mathbf{e}_1} \frac{\partial \mathbf{e}_1}{\partial y_p^{bnd}} + Q_1 \frac{\hat{y}_{i,2}}{\partial \mathbf{e}_2} \frac{\partial \mathbf{e}_2}{\partial y_p^{bnd}} \right) \\ \frac{\partial \hat{e}_{i,n}}{\partial y_p^{bnd}} &= \tau D_i \left( Q_{n-1} \frac{\partial \hat{y}_{i,n-1}}{\partial \mathbf{e}_{n-1}} \frac{\partial \mathbf{e}_{n-1}}{\partial y_p^{bnd}} - (Q_{n-1} + Q_n) \frac{\partial \hat{y}_{i,n}}{\partial \mathbf{e}_n} \frac{\partial \mathbf{e}_n}{\partial y_p^{bnd}} + Q_n \frac{\partial \hat{y}_{i,n+1}}{\partial \mathbf{e}_{n+1}} \frac{\partial \mathbf{e}_{n+1}}{\partial y_p^{bnd}} \right), \quad (2.56) \\ \frac{\partial \hat{e}_{i,n_z}}{\partial y_p^{bnd}} &= \tau D_i \left( Q_{n_z-1} \frac{\partial \hat{y}_{i,n_z-1}}{\partial \mathbf{e}_{n_z-1}} \frac{\partial \mathbf{e}_{n_z-1}}{\partial y_p^{bnd}} - (Q_{n_z-1} + Q_{n_z}) \frac{\partial \hat{y}_{i,n_z}}{\partial \mathbf{e}_{n_z}} \frac{\partial \mathbf{e}_{n_z}}{\partial y_p^{bnd}} + Q_{n_z} \delta_{ip} \right) \end{aligned}$$

где производные  $\partial \hat{y}_{i,n} / \partial \mathbf{e}_{j,n}$  известны из термодинамического моделирования равновесного состава в ячейке зерна, производимого при решении задачи диффузии с локальным равновесием (2.44).

Следует отметить, что на практике слагаемое  $\partial E_k^{(1)} / \partial E_j^{(12)}$  из (2.51) не привносит существенного вклада в скорость сходимости итерационного процесса и поэтому может быть опущено. Решение и анализ модельной задачи транспорта продуктов деления выполнены в работе [79].

## 2.3 Выводы к главе 2

В главе 2 была обсуждена постановка задачи описания поведения ПД в нитридном топливе. Представлена термодинамическая система разработанной модели облученного нитридного топлива, расширенная вследствие добавления соединений, содержащих кислород и углерод, которые рассматриваются как примеси в топливе. Подробно рассмотрены математические методы решения задач диффузии ПД, переноса ПД и

термодинамического моделирования, а также описана численная реализация и алгоритмы.

Важным аспектом термодинамической модели является включение растворенного азота в матрице смешанного нитридного топлива в качестве компонента системы с рассчитанным на основе квантово-механических и молекулярно-динамических методов химическим потенциалом. Было показано, что расчетные значения равновесного давления азота над  $UN_{1+x}$  согласуются с экспериментальными данными, а также с предложенными в литературе корреляционными формулами.

## Глава 3 Тестирование химического модуля

### 3.1 Тестирование фазового состава

В главе 2 был описан химический модуль, предназначенный для термодинамического моделирования равновесного состава. В свою очередь, как было отмечено, результаты расчета равновесного состава используются для постановки граничных условий задачи диффузии ПД. Корректность работы химического модуля должна быть обоснована. В особенности важно исследовать те ситуации, когда при заданных условиях происходит исчезновение той или иной твердой фазы, изначально определенной в термодинамике системы.

Для проверки фазового состава был рассмотрен набор термодинамических систем, представленных в первой и второй колонке табл. 3.1. Помимо перечисленных фаз в системы также входил твердый раствор UN с соответствующими ПД, включенными в расчет. В случае одновременного присутствия  $Ba_3N_2$  и  $Sr_3N_2$  в системе, эти компоненты рассматривались в приближении идеального раствора, аналогично для  $BaTe$  и  $Cs_2Te$ . Концентрации ПД соответствовали выгоранию 10 % тяж. ат. при облучении быстрыми нейтронами [40]. Количество UN бралось 1 моль, N – 0,1 моля, Ba – 0,0081 молей, Sr – 0,0118 молей, Cs – 0,0188 молей, Te – 0,0035 молей. Для расчета была взята температура  $T = 1200$  К.

Для проверки рассчитываемого химическим модулем фазового состава был реализован алгоритм перебора различных конфигураций термодинамической системы и сравнения их энергий Гиббса. При этом искомая конфигурация соответствует минимальной энергии Гиббса. Перебор осуществляется путем пошагового прироста компонента  $M_aK_b$  на  $\Delta n$ , где  $M = Ba, Sr, Cs$  и  $K = N, Te$ . Величина  $\Delta n$  выбирается как общий делитель количества молей  $n_N, n_{Ba}, n_{Sr}, n_{Cs}, n_{Te}$ . Чем меньше задание значения  $\Delta n$ , тем точнее найденная конфигурация с минимальной энергией Гиббса.

Абсолютная погрешность для числа молей компонента составляет  $\Delta n$ . Число приростов при переборе количеств компонента  $M_a K_b$  не может превышать  $\min(n_M/\Delta n/a, n_K/\Delta n/b)$ , где в  $n_M$  и  $n_K$  должен быть учтен вычет количества молей, идущих на формирование других веществ, содержащих эти элементы М и К. Для нахождения количества молей ПД, остающихся в твердом растворе, используется уравнение баланса.

В табл. 3.1 в третьей и четвертой колонках представлены рассчитанные значения числа молей вторичных фаз в химическом модуле и путем перебора. Перебор осуществлялся при  $\Delta n = 10^{-5}$  молей. В таблице также приведена энергия Гиббса конфигураций. Из табл. 3.1 видно, что результаты, получаемые в двух подходах, согласуются друг с другом. При добавлении в систему фазы  $U_2N_3$  не образуются нитриды бария и стронция, что показывают расчеты, выполненные как при помощи химического модуля, так и методом перебора ( $\Delta n = 10^{-4}$ ).

Таблица 3.1. Сравнение фазового состава, рассчитываемого в химическом модуле и перебором, для различных термодинамических систем,  $T = 1200$  К.

Элементный состав	Состав вторичных фаз	Число молей	
		Химический модуль	Перебор
U, N, Ba, Te	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00000	0,00073
	BaTe	0,00350	0,00350
	$G_{min}R^{-1}T^{-1}$	-42,30088	-42,30166
U, N, Ba, Sr, Te	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00064	0,00102
	Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00343	0,00368
	BaTe	0,00350	0,00350
	$G_{min}R^{-1}T^{-1}$	-42,49576	-42,49644
U, N, Cs, Ba, Te	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00032	0,00124
	BaTe	0,00235	0,00189
	Cs <sub>2</sub> Te	0,0015	0,00161
	$G_{min}R^{-1}T^{-1}$	-42,64634	-42,64734
U, N, Cs, Sr, Te	Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00341	0,00366
	Cs <sub>2</sub> Te	0,00350	0,00350
	$G_{min}R^{-1}T^{-1}$	-42,69968	-42,69997
U, N, Cs, Ba, Sr, Te	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00099	0,00157
	Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00344	0,00368
	BaTe	0,00205	0,00164
	Cs <sub>2</sub> Te	0,00145	0,00186
	$G_{min}R^{-1}T^{-1}$	-42,84193	-42,84281
U, N, Cs, Ba, Sr, Te	Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00000	0,0000
	Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0,00000	0,0000
	BaTe	0,00234	0,0023
	Cs <sub>2</sub> Te	0,00116	0,0012
	U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	0,09988	0,0999
	$G_{min}R^{-1}T^{-1}$	-43,46799	-43,46800

## 3.2 Сравнение молекулярно-фазового состава с литературными данными

### 3.2.1 Термодинамическое моделирование без примесей

В исследовании было проведено термодинамическое моделирование нитридного топлива в рамках разработанной модели, результаты сравнивались с аналогичными расчетами из литературы.

В работах [49, 52] проводился расчет облученного топлива  $(U_{0,8}, Pu_{0,2})N$  с ПД при постоянном давлении в газовой фазе равном 1 атм. Подробности о составах термодинамических систем в работах даны в Главе 1.

Наработка ПД в [49] рассчитывалась при помощи программы ORIGEN [80]. В [52] использовались данные из [40]. В настоящей работе накопление ПД рассчитывалась при помощи программного кода BONUS [81, 82]. Для расчета наработки ПД в BONUS было взято топливо  $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$  с актинидным составом:  $^{238}U$  и  $^{239}Pu$ . Количественное сравнение элементного состава, используемого в данной работе, с составом из [52] представлено в Табл. 3.2.

Таблица 3.2. Элементный состав термодинамической системы при различных выгораниях.

Элемент	20 ГВт·сут/т		40 ГВт·сут/т		80 ГВт·сут/т	
	BONUS	[52]	BONUS	[52]	BONUS	[52]
Xe	0,2836	0,2489	0,5675	0,4992	1,1364	1,0026
Zr	0,1531	0,1431	0,3064	0,2831	0,6136	0,5644
Cs	0,2573	0,2203	0,5149	0,4383	1,0310	0,8628
Ba	0,0923	0,0721	0,1847	0,1458	0,3699	0,3061
Sr	0,0258	0,0268	0,0516	0,0512	0,1032	0,0987
La	0,2134	0,0633	0,4270	0,1262	0,8551	0,2516
Ce	0,1258	0,1427	0,2517	0,2643	0,5040	0,4957
Nd	0,1986	0,1649	0,3975	0,3487	0,7960	0,7285
Nb	0,0004	0,0036	0,0008	0,0036	0,0017	0,0036
Mo	0,1846	0,1625	0,3695	0,3344	0,7399	0,6765
Tc	0,0521	0,0457	0,1042	0,0902	0,2088	0,1748
Ru	0,1722	0,1900	0,3445	0,3607	0,6899	0,6920
Rh	0,0597	0,0477	0,1194	0,0996	0,2392	0,1984
Pd	0,1396	0,1055	0,2793	0,2276	0,5594	0,4926
I	0,0264	0,0206	0,0529	0,0388	0,1059	0,0717
Te	0,0863	0,0358	0,1728	0,0714	0,3460	0,1441
Pu	18,364	18,419	17,7886	17,9795	16,6348	17,1858
U	74,029	74,082	72,5279	72,5609	69,5198	69,4621

В целом расчет наработки ПД посредством BONUS коррелирует с результатами, использованными в [52]. Наибольшие различия в накоплении наблюдаются для La, Te, а также чуть меньше для I.

Как было отмечено во введении, твердый раствор (U,Pu)N содержит редкоземельные элементы, которые хорошо растворимы в матрице. Термодинамическое моделирование нитридов редкоземельных элементов показывает высокое химическое сродство с азотом, поэтому массовые доли твердого раствора, рассчитываемые в различных работах по моделированию равновесного состава, хорошо согласуются между собой.



Вследствие того, что практически весь молибден и технеций идут на образование металлической фазы в широком диапазоне температур, согласие результатов зависит от расчета наработки ПД. Согласно рис. 3.1 и 3.2, где представлены массовые доли компонентов по отношению к массе топлива, есть незначительное различие в вычисляемых наработках в программном модуле BONUS и в ORIGEN, используемом в [49]. Чуть больше разница между концентрациями, найденными посредством BONUS, и концентрациями, использованными для термодинамического моделирования в [52]. В целом достигается достаточно разумное согласие по образованию составляющих металлической фазы – Мо и Тс.

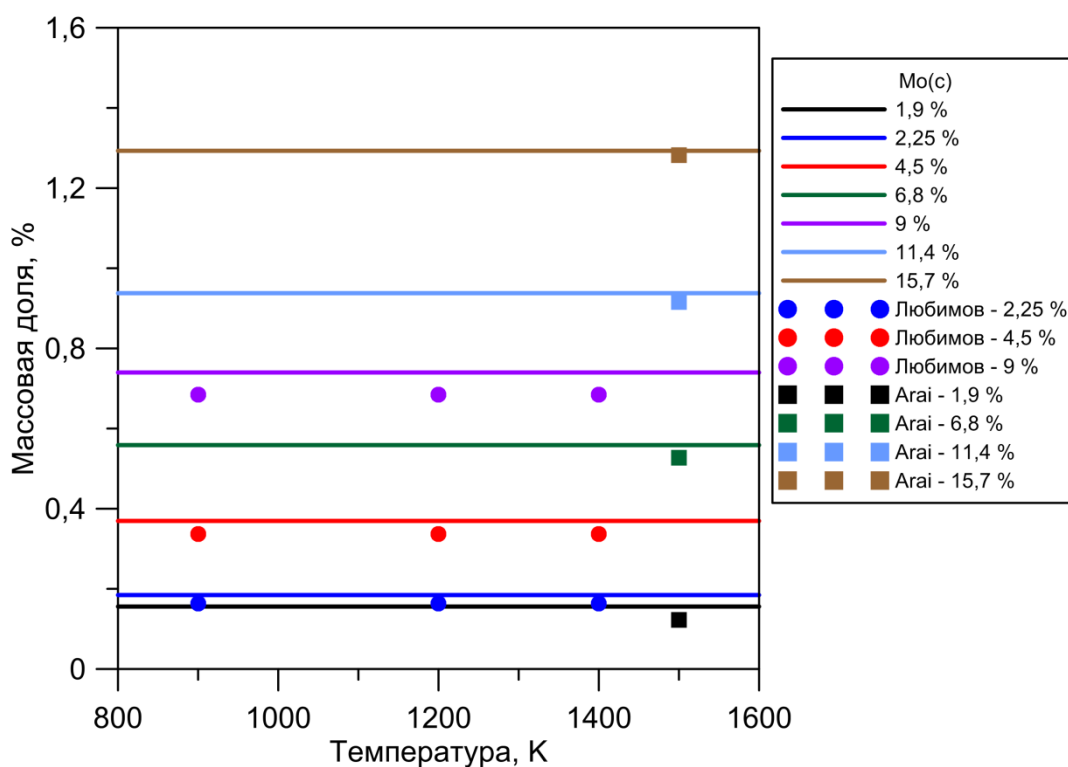


Рис. 3.1. Поведение молибдена в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами: Arai – [49], Любимов – [52].

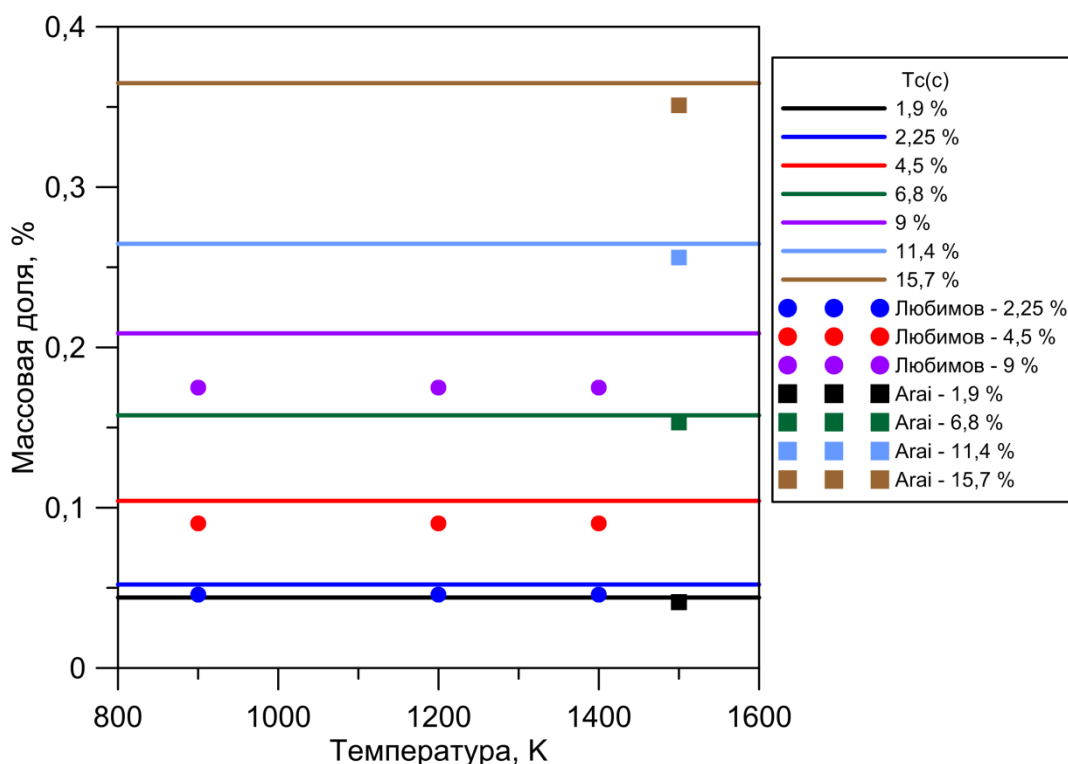


Рис. 3.2. Поведение технеция в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами: Arai – [49], Любимов – [52].

На массовую долю формируемых интерметаллических компонентов  $Rh_3U$  и  $Pd_3U$ , равно как и металлических, фактически не влияет температура в рассматриваемом диапазоне. В расчете с использованием химического модуля наблюдается незначительный переход родия из интерметаллической фазы в металлическую, что приводит к небольшому снижению массовой доли компонента  $Rh_3U$ . В целом практически полное количество элементов Rh и Pd идет на образование интерметаллической фазы, следовательно, соответствие результатов, как и для Mo и Tc, будет определяться входными концентрациями этих ПД. Из рис. 3.3 видно, что достаточно точное совпадение наблюдается для  $Rh_3U$ , тогда как для  $Pd_3U$  результаты несколько отличаются, что говорит о разнице в расчетах генерации Pd, где BONUS дает немного завышенные концентрации по сравнению с [52] (Табл. 3.2).

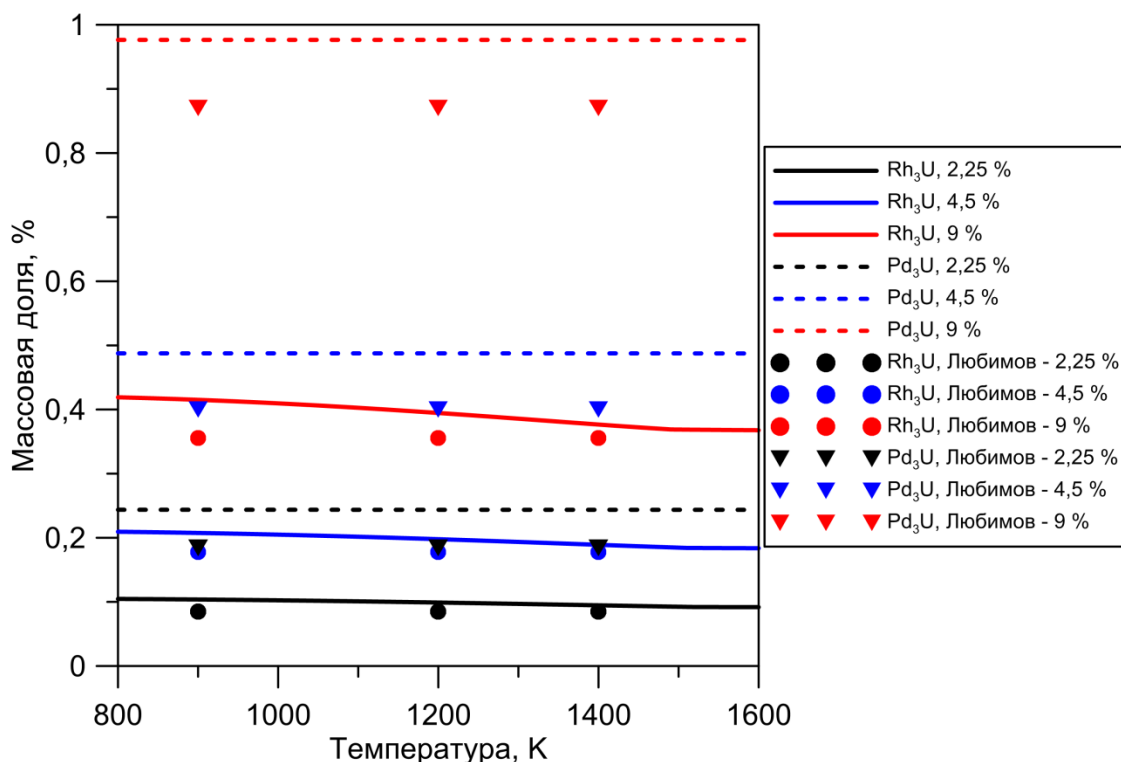


Рис. 3.3 Поведение  $Rh_3U$  и  $Pd_3U$  в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами [52].

Рутений в большей степени входит в состав металлической фазы (рис. 3.4). Как показывают расчеты с использованием химического модуля и [52], содержание рутения в интерметаллической фазе либо незначительно, либо нулевое. Тем не менее, как видно из рис. 3.4, наблюдается расхождение результатов по расчетному содержанию рутения в металлической фазе, при низких температурах. Это связано с введением в термодинамическую систему в работе [52] компонента  $CeRu_2$ . Данный интерметаллид занимает существенную долю в [52] до  $\approx 1\%$  масс. при низких температурах, что приводит к снижению содержания Ru в металлической фазе. С повышением температуры  $CeRu_2$  формируется только при больших выгораниях. Химический модуль, в систему которого не был включен  $CeRu_2$ , т.к. термодинамические данные не были найдены в открытой литературе, дает результат, согласно которому Ru занимает примерно одну и ту же массовую

долю с ростом температуры. В точках, где компонент  $\text{CeRu}_2$  в [52] не образуется, наблюдается согласие результатов.

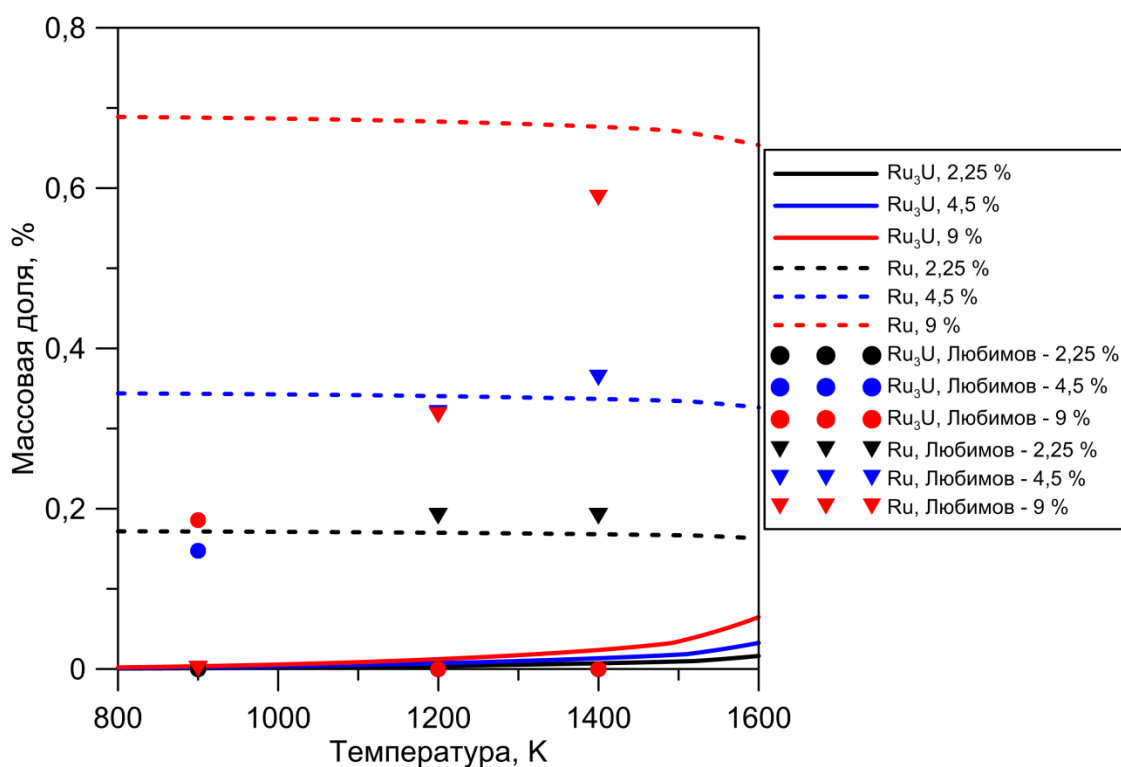


Рис. 3.4. Поведение  $\text{Ru}_3\text{U}$  и  $\text{Ru}$  в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами [52].

В термодинамической системе в работе [49]  $\text{Ru}$  не был включен в металлическую фазу. Кроме того, все интерметаллиды были объединены в один класс, и им были приписаны одинаковые энергии Гиббса. На рис. 3.5 показано сравнение массовой доли интерметаллической фазы из работы [49] в сравнении с суммарной массовой долей  $\text{Ru}_3\text{U}$ ,  $\text{Pd}_3\text{U}$  и  $\text{Rh}_3\text{U}$ , полученной в расчетах с химическим модулем.

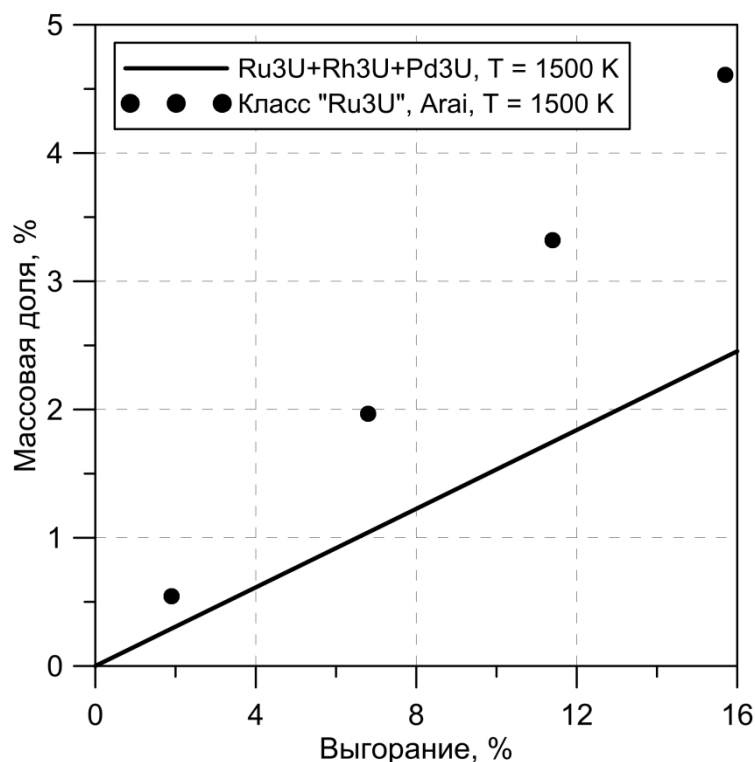


Рис. 3.5. Поведение интерметаллической фазы в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами [49].

Таким образом, видно увеличенное содержание интерметаллической фазы в [49] по сравнению с расчетами с химическим модулем, что объясняется рядом причин. Во-первых, в [49] используется несколько грубое описание поведения рассматриваемых компонентов, не учитывающее индивидуальные термодинамические свойства отдельных элементов группы благородных металлов. Во-вторых, в статье [49] были представлены количества молей твердых преципитатов, и массовая доля была вычислена на основе этих данных, не включая массу газовых компонентов. В-третьих, имеет место возможное различие в расчете наработки химических элементов.

Поведение цезия, как летучего элемента, во многом определяется термодинамическими условиями, в рамках которых производится моделирование. Так, при постоянном давлении цезий с ростом температуры активно переходит в газовую фазу, при этом количество фазы CsI снижается (рис. 3.6).

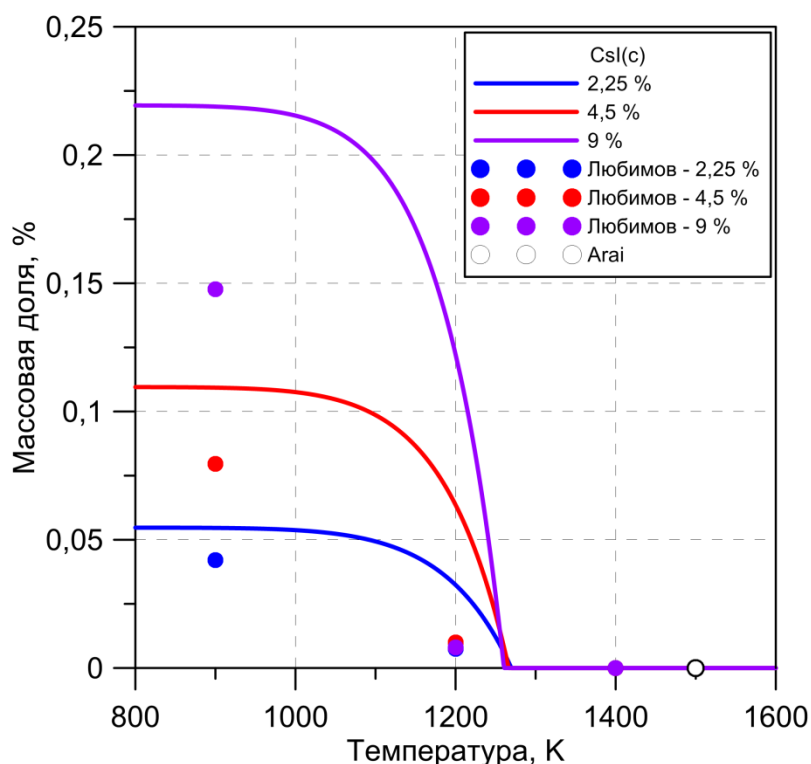


Рис. 3.6. Поведение фазы CsI в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами: Любимов – [52], Arai – [49].

Практически весь йод идет на образование CsI при низких температурах, поэтому расхождение в результатах объясняется исключительно разницей в наработке ПД (рис. 3.6). Полное исчезновение компонента CsI происходит приблизительно при температуре 1250 К, как показывают расчеты с использованием химического модуля, что коррелирует с расчетами [52], а также с расчетами [49], где при  $T = 1500$  К компонент CsI отсутствует (рис. 3.6). Кроме того, не наблюдается формирование конденсированного цезия в рассматриваемом диапазоне температур в [52]. Доля цезия, не входящая в состав CsI и Cs<sub>2</sub>Te, находится в газовой фазе. Тем не менее, этим соображениям противоречит результат [49], где формируется Cs(l). Причем массовая доля этого компонента приблизительно равна массовой доле газообразного цезия, получающегося в расчетах с химическим модулем (рис. 3.7).

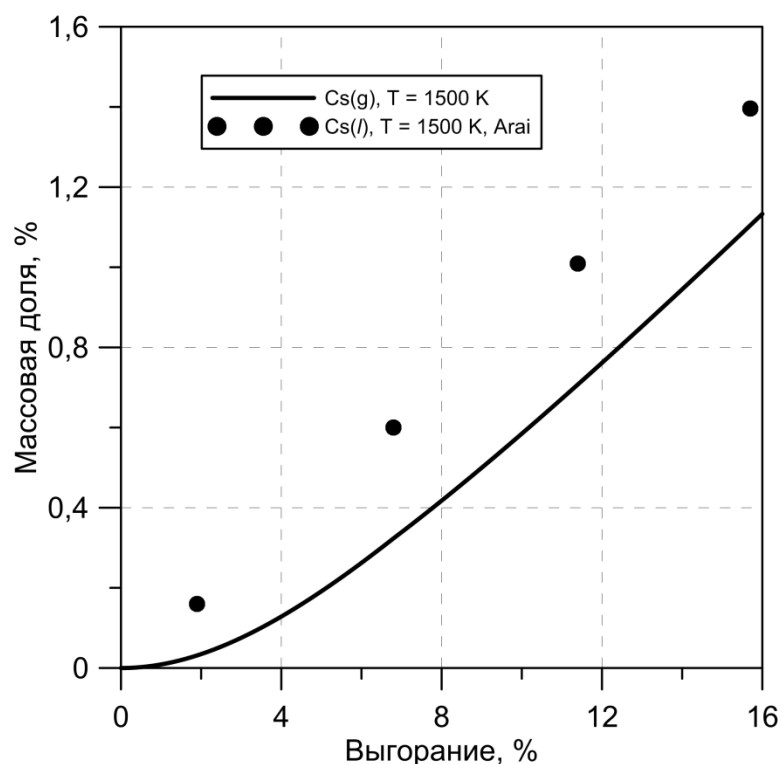


Рис. 3.7. Сравнение массовой доли  $Cs(g)$ , получающейся в расчетах с химическим модулем, с массовой долей  $Cs(l)$  [49].

Как показывают расчеты с химическим модулем, цезий частично идет на образование соединения  $Cs_2Te$ . Стоит заметить, что в расчетах [52] этот компонент не образуется в исследуемом диапазоне температур при различных выгораниях, тогда как в [49] этот компонент формируется (рис. 3.8).

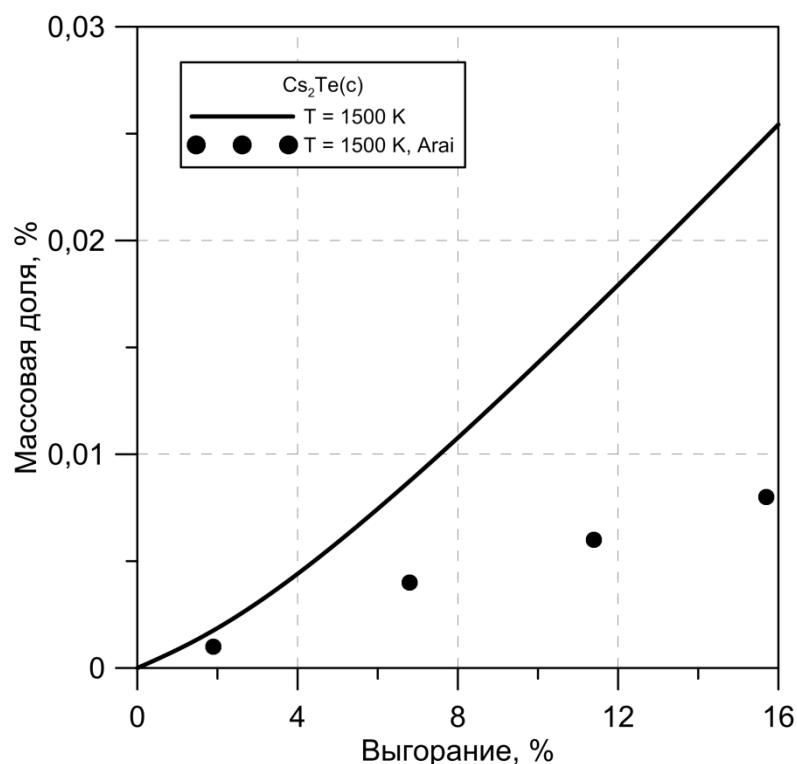


Рис. 3.8. Поведение фазы  $\text{Cs}_2\text{Te}$  в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами [49].

Из рис. 3.8 видно, что по сравнению с расчетами с химическим модулем массовая доля  $\text{Cs}_2\text{Te}$  в [49] занижена, т.к. используемые термодинамические данные для  $\text{Cs}_2\text{Te}$  в [49] содержат увеличенные значения для энергии Гиббса по сравнению с базой данных, использованной в химическом модуле (рис. 3.9). При этом значительная часть элемента Cs в [49] идет на формирование  $\text{Cs}(l)$  (рис. 3.7).



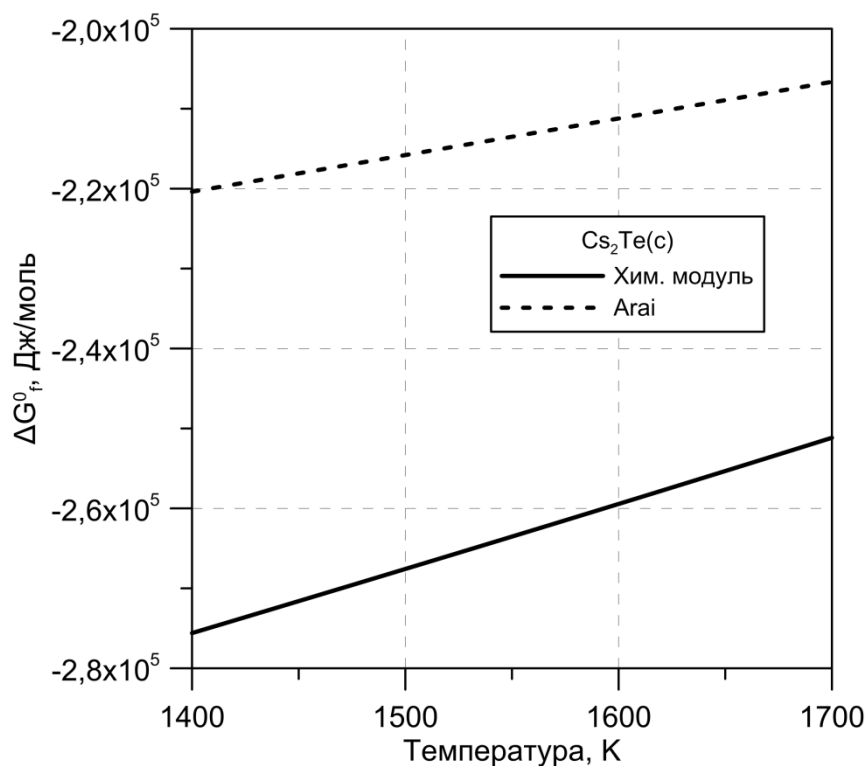


Рис. 3.9. Сравнение энергий Гиббса для вещества  $\text{Cs}_2\text{Te}$ , использованных в термодинамической системе химического модуля и в [49].

На основе работ [44, 49] (рис. 1.9) можно заключить, что теллуридное соединение,  $\text{BaTe}$ , достаточно устойчиво при повышенных температурах. Данный факт подтверждается и расчетами с химическим модулем. Тем не менее, в работе [52] прослеживается обратная тенденция, где  $\text{BaTe}$  распадается при температурах 1400 К и выше (рис. 3.10).

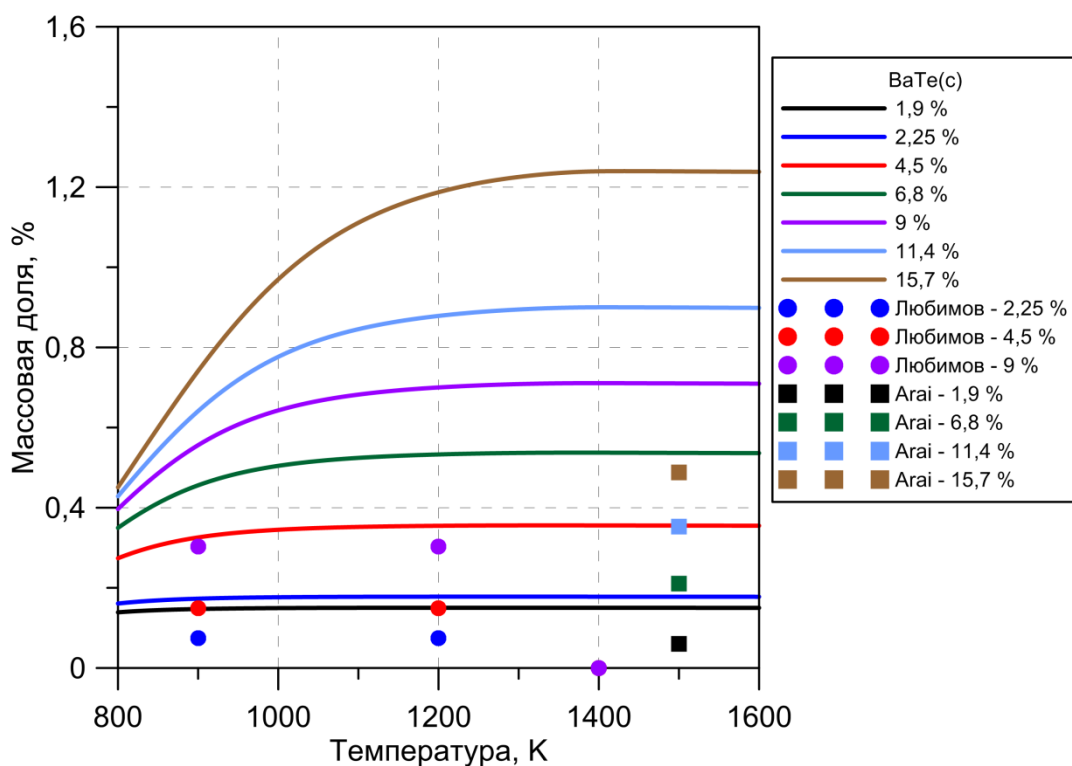


Рис. 3.10. Поведение BaTe в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами: Любимов – [52], Arai – [49].

Как было отмечено, коэффициент наработки химического элемента теллура в БОНУСе несколько больше, что приводит к повышенному содержанию BaTe по сравнению с работами [49] и [52] (рис. 3.10). Это отражается на снижении количества  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  (рис. 3.11) по отношению к [52] вследствие перераспределения элемента бария в сторону компонента BaTe. Расчеты при одинаковых концентрациях ПД показывают, что результаты для  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  согласуются с высокой точностью [61].

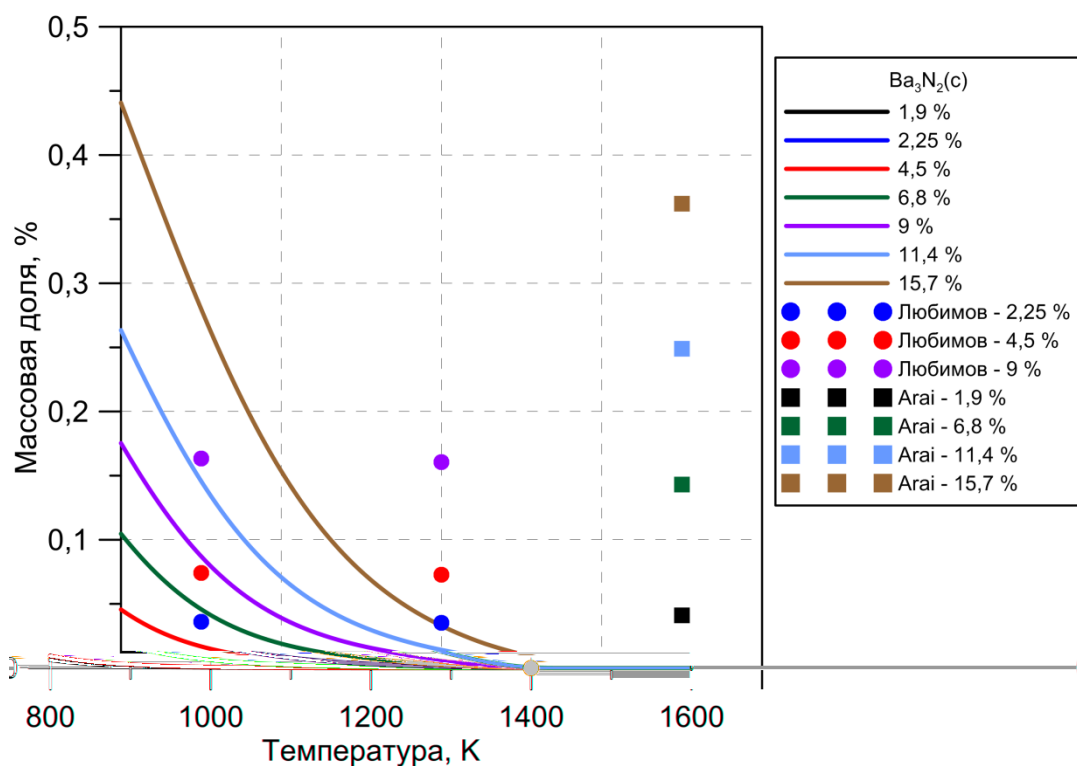


Рис. 3.11. Поведение  $Ba_3N_2$  в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами: Любимов – [52], Arai – [49].

Наработка элемента Sr имеет схожие величины в BONUS и в [52], поэтому массовая доля  $Sr_3N_2$ , рассчитываемая в химическом модуле и в [52], согласуются (рис. 3.12).

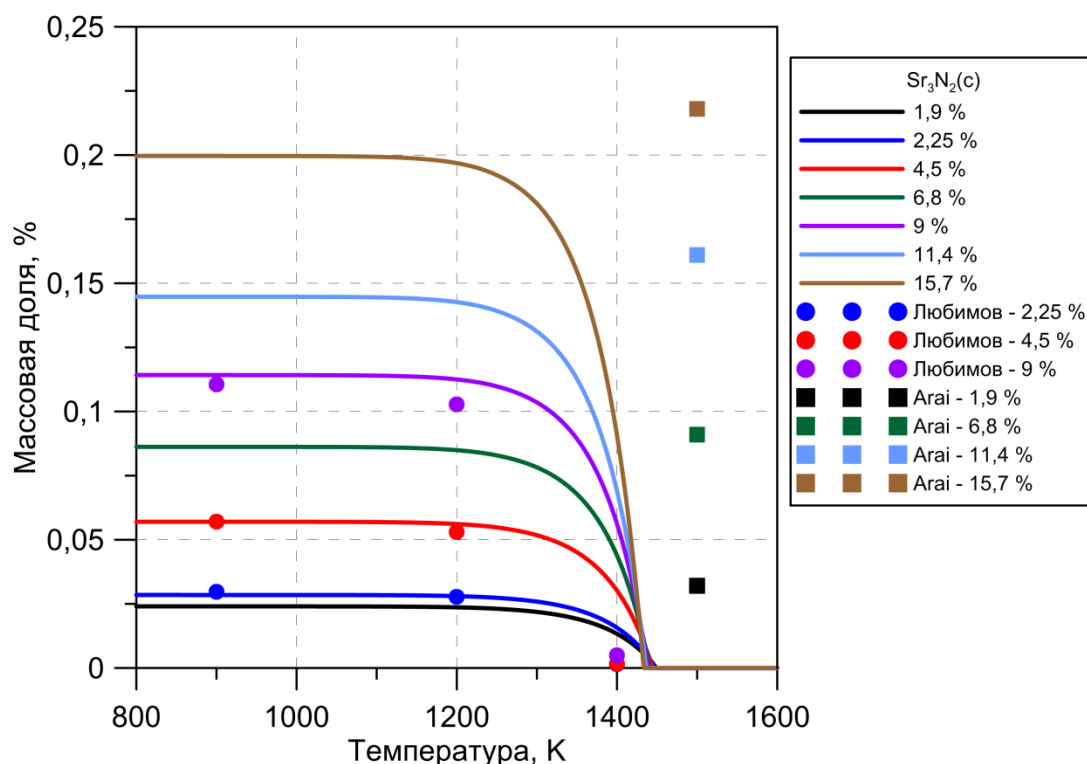


Рис. 3.12. Поведение  $Sr_3N_2$  в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами: Любимов – [52], Arai – [49].

Тем не менее, результаты работы [49] имеют противоположный характер, т.к. показывают значительную массовую долю нитридных компонентов  $Ba_3N_2$  и  $Sr_3N_2$  при температуре 1500 К (рис. 3.11, 3.12). Согласно термодинамическим данным, представленным в статье [49], на основе которых выполнялось моделирование, энергия Гиббса для  $Sr_3N_2$  имеет существенно заниженное значение по сравнению с энергией Гиббса, используемой в химическом модуле (рис. 3.13). Это приводит к тому, что в модели [49] формирование соединения  $Sr_3N_2$  гораздо более энергетически выгодно, чем в модели химического модуля. С другой стороны, поведение  $Ba_3N_2$  в работе [49] остается неясным, т.к. энергия Гиббса чуть больше той, которая принята в химическом модуле, т.е. формирование  $Ba_3N_2$  должно происходить в незначительных количествах либо отсутствовать вовсе при температуре 1500 К.

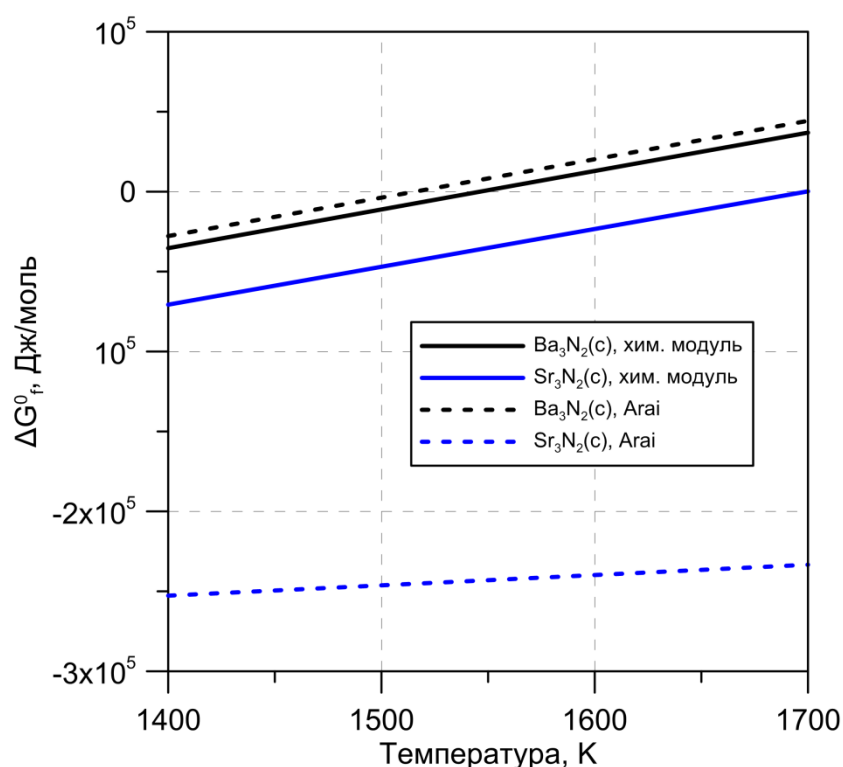


Рис. 3.13. Сравнение энергий Гиббса для веществ  $Ba_3N_2$  и  $Sr_3N_2$ , использованных в термодинамической системе химического модуля и в [49].

Результаты термодинамического моделирования по формированию фазы полупрозрачного нитрида  $U_2N_3$  показывают разумное согласие с работой [52] (рис. 3.14). При всех выгораниях распад фазы наблюдается приблизительно при температуре 1500 К, что коррелирует с расчетами [49], где фаза  $U_2N_3$  при данной температуре не формируется. Полное отсутствие полупрозрачного нитрида в [49] объясняется значительным поглощением азота компонентами  $Ba_3N_2$  и  $Sr_3N_2$ , а также дополнительным введением в систему БГ для поддержания постоянства давления, что приводит к снижению химической активности газообразного азота. Соответственно, азоту в [49] более энергетически выгодно находится в газовой фазе и не образовывать  $U_2N_3$  при  $T = 1500$  К.

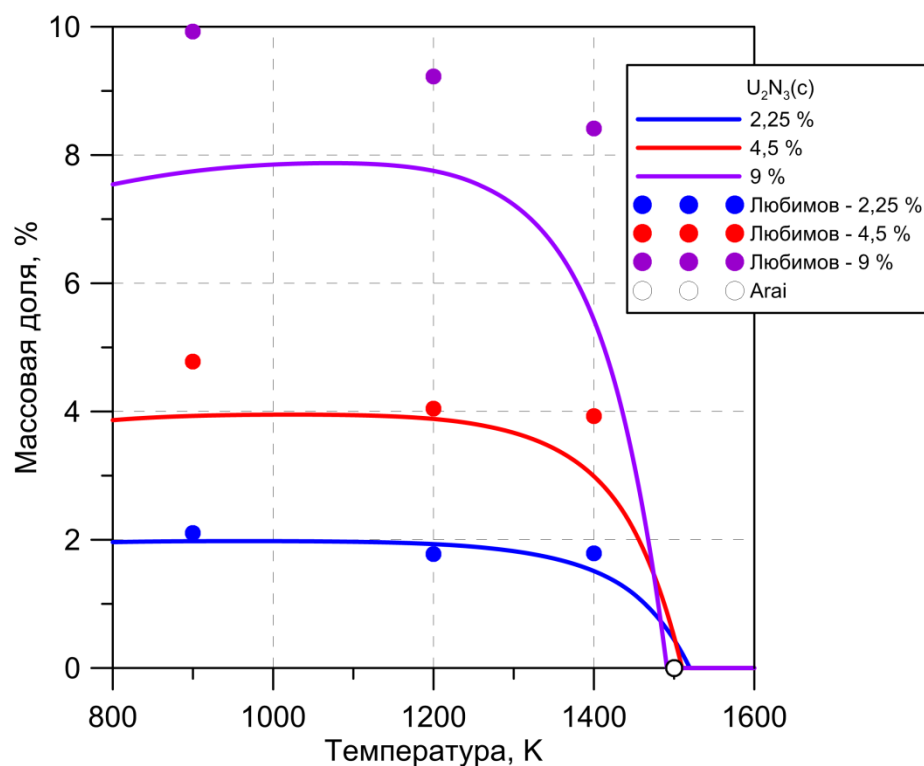


Рис. 3.14. Поведение  $U_2N_3$  в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с расчетами: Любимов – [52], Arai – [49].

Рост температуры приводит к разрушению фазы  $U_2N_3$ , при этом большая часть азота идет на формирование UN (рис. 3.15). Содержание PuN не меняется с увеличением температуры (рис. 3.15).

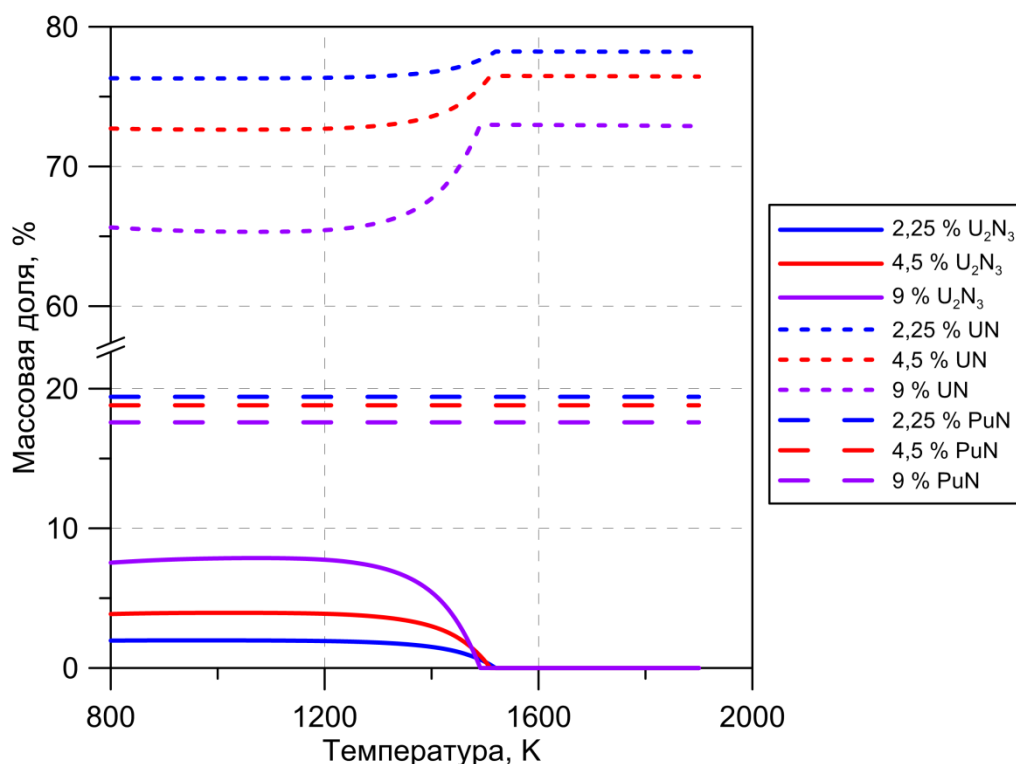


Рис. 3.15. Распад фазы  $U_2N_3$  и рост UN с увеличением температуры.

Количество компонента PuN остается неизменным.

Увеличение температуры приводит также к росту отклонения от стехиометрии (рис. 3.16). При этом при  $T \approx 1500$  К, когда фаза  $U_2N_3$  распадается, рост отклонения от стехиометрии останавливается и остается приблизительно на уровне  $\approx 10^{-3}$ . В этом случае давление азота в системе близко к давлению над нестехиометрическим мононитридом урана, которое определяется соотношением (2.18). На рис. 3.17 изображено равновесное давление азота, рассчитанное в термодинамическом моделировании, кроме того в области температур  $T > 1500$  К обозначены давления над  $UN_{1,0011}$  и  $UN_{1,0009}$ , т.е. для  $x \approx 10^{-3}$ . Незначительная разница в результатах связана с тем, что в системе присутствуют плутоний и ПД. На рис. 3.17 также построен график экспериментальной корреляции давлений диссоциации  $U_2N_3$  [33]. Вследствие того, что при температуре  $T < 1500$  К в системе находятся как UN так и  $U_2N_3$ , давление в системе в большей степени определяется химической реакцией распада  $U_2N_3$



для которой

$$p_{\text{N}_2(\text{g})}(T) = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta_r G}{RT}\right), \quad \Delta_r G = 4\Delta_f G_{\text{UN}} + \Delta_f G_{\text{N}_2(\text{g})} - 2\Delta_f G_{\text{U}_2\text{N}_3}.$$

Разница между рассчитанным и экспериментальным давлением (рис. 3.17) в области температур  $T < 1500$  К объясняется как неточностью используемых данных по энергиям Гиббса, так и наличием ПД и плутония в системе.

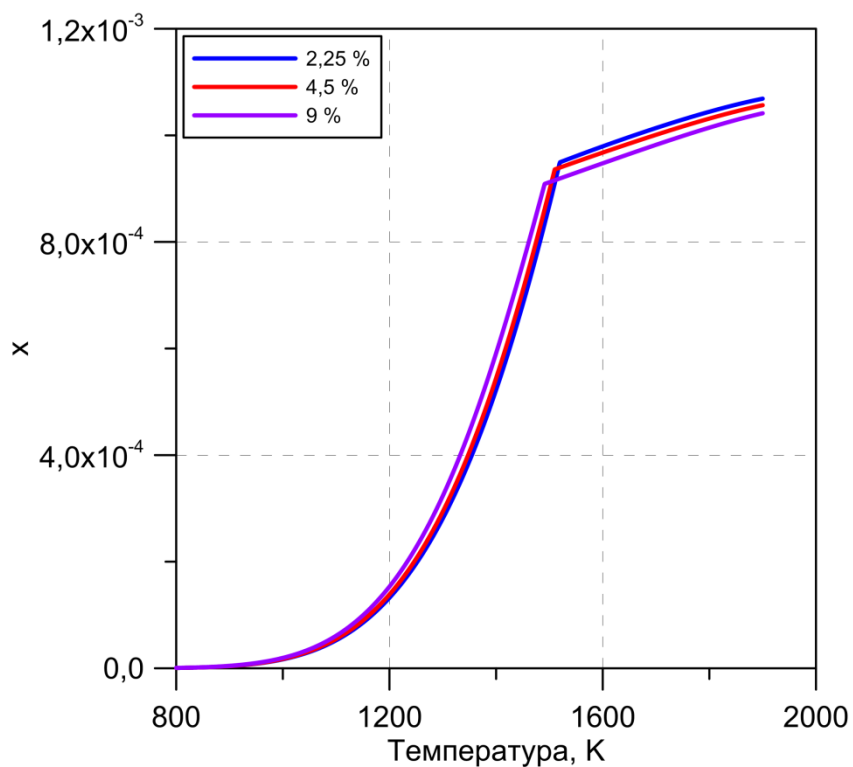


Рис. 3.16. Поведение отклонения от стехиометрии  $x$  в термодинамическом моделировании равновесного состава.



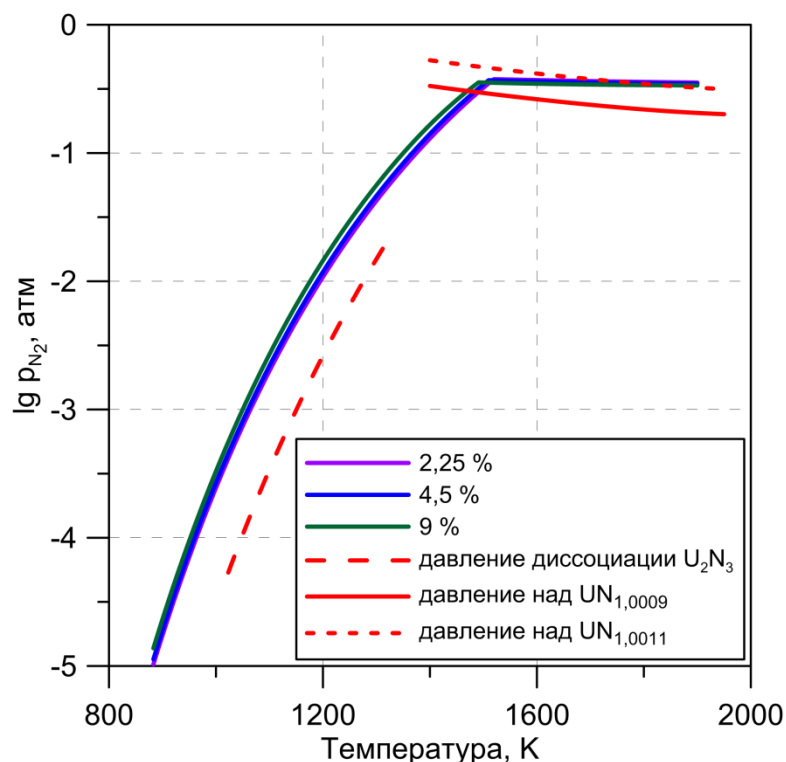


Рис. 3.17. Давление азота в термодинамическом моделировании равновесного состава. Также на графике представлено экспериментальное давление диссоциации  $U_2N_3$  [33] и равновесное давление над  $UN_{1+x}$  (2.18).

Как показывает термодинамическое моделирование, топливо находится в гиперстехиометрическом состоянии в рассматриваемом диапазоне температур с максимальным отклонением от стехиометрии порядка  $x = 10^{-3}$ . С точки зрения фазовой диаграммы данный результат вполне разумен, т.к. область гомогенности для мононитрида урана достаточно узка. Кроме того, это коррелирует с экспериментальными оценками максимального значения отклонения от стехиометрии, согласно которым  $x < 0,005$  [18]. При этом наблюдается различие с результатами, полученными в работе [83], где при выгорании 10 % тяж. ат. соотношение N/M оценивается как 1,047. Завышенное значение в [83] объясняется тем, что в работе не было рассмотрено химическое поведение N(s) в матрице топлива.

Результаты расчетов по вычислению равновесного состава также согласуются с работой [84], в которой производилось термодинамическое

моделирование СНУП топлива с ПД с использованием программы HSC-7.1 Chemistry в целях изучения этапов переработки отработавшего ядерного топлива. Согласно работе, при температурах 1000 К и выше топливо представляет собой гомогенный твердый раствор нитридов большинства ПД в матрице  $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$ . В виде отдельных фаз находятся металлическая фаза, интерметаллическая фаза, фаза BaTe. С понижением температуры происходит выделение дополнительных фаз из твердого раствора.

На основе информации об образовании вторичных конденсированных фаз можно определить твердотельное распухание топлива. На рис. 3.18 представлено относительное увеличение объема топлива при различных температурах в случае равновесных расчетов при постоянном давлении равном  $p = 1$  атм. На рис. 3.18 также для сравнения приведены оценки твердотельного распухания из [49] – 0,5 % изменения объема на 1 % тяж. ат. выгорания, из [44] – 0,53 % на 1 % тяж. ат., а также приведена консервативная оценка, используемая в коде FRAPCON-EP [85].

Из рис. 3.18 видно, что при повышении температуры твердотельное распухание топлива уменьшается вследствие того, что часть конденсированных фаз испаряется. При низкой температуре ( $T = 1000$  К), когда в полной мере присутствуют все вторичные фазы, распухание коррелирует с оценками из [44, 49] и составляет порядка 0,4 % объемного распухания на 1 % тяж. ат. выгорания. Оценка распухания в [49] немного выше, т.к. была сделана на основе термодинамического моделирования, в котором, как было показано, значительную долю составляли такие фазы, как  $Ba_3N_2$ ,  $Sr_3N_2$ , Cs(c), интерметаллическая фаза, что ведет к большему увеличению объема по сравнению с расчетами с химическим модулем, где эти фазы либо не образуются, либо образуются в меньшем количестве.

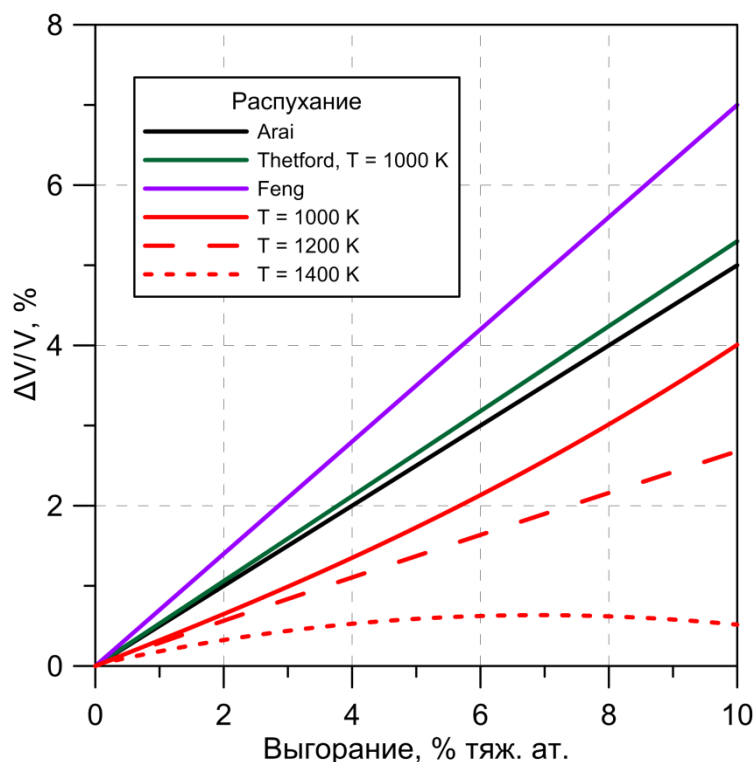


Рис. 3.18. Относительное изменение объема топлива вследствие твердых вторичных фаз в термодинамическом моделировании равновесного состава в сравнении с оценками: Arai – [49], Thetford – [44]; Feng – консервативная оценка, используемая в коде FRAPCON-EP [85].

### 3.2.2 Термодинамическое моделирование с примесью кислорода

Прежде чем перейти к анализу кислородосодержащих компонентов системы, следует отметить, что массовая доля металлических и интерметаллических компонентов практически не меняется с добавлением примеси кислорода. Кроме того несущественно влияние примесей на нитриды лантаноидов, циркония и плутония, растворенных в матрице топлива. Детальный анализ сравнения результатов расчетов в химическом модуле с литературными данными по этим веществам был проведен в разделе 3.2.1, где рассматривалось термодинамическое моделирование без примесей. Наличие кислорода сказывается на окисляемых в рассматриваемых условиях химических компонентах: уране, барию,

стронции. Это в свою очередь косвенно способно затронуть поведение фаз, включающих такие химические элементы, как теллур и цезий.

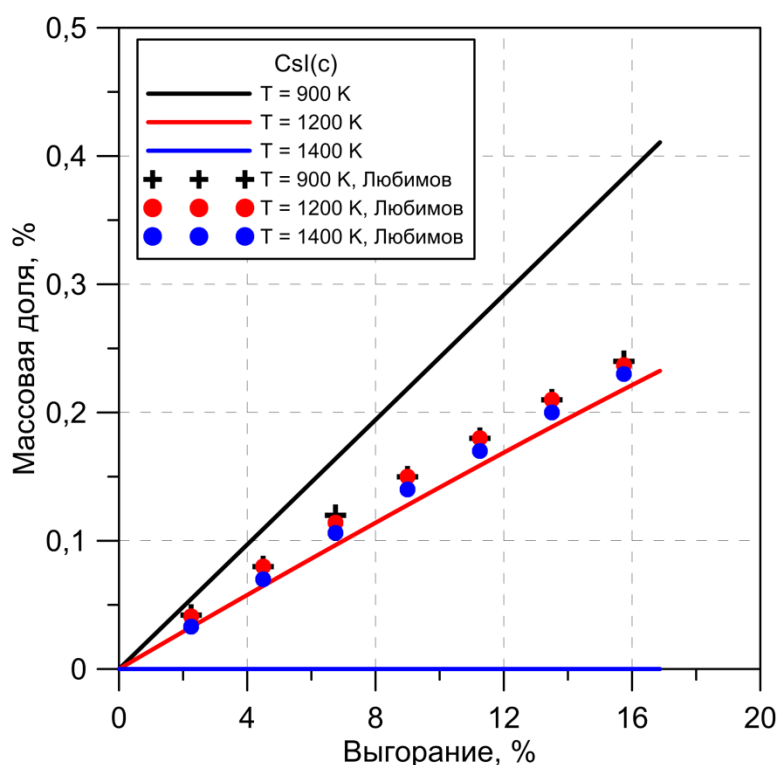


Рис. 3.19. Поведение CsI в термодинамическом моделировании равновесного состава топлива с примесью кислорода в сравнении с расчетами [20].

Следует отметить, что термодинамическое моделирование в работе [20] производилось при постоянном объеме газовой фазы. Вследствие того, что в статье нет количественных данных о термодинамических условиях моделирования, в настоящей работе был проведен расчет при постоянном давлении, равном 1 атм. Различие в этих двух подходах в большей степени способно сказаться на летучих элементах, в частности Cs. Соответственно, имеет место различие в поведении фаз, включающих этот элемент, в том числе фазы CsI (рис. 3.19). Кроме того, по этой же причине есть различие в количестве формируемой фазы  $U_2N_3$  (рис. 3.20). Как видно из рис. 3.19, 3.20 увеличение температуры в расчетах при постоянном объеме газовой фазы

незначительно сказывается на характере поведения этих компонентов, тогда как в случае постоянства давления наблюдается частичный распад фаз.

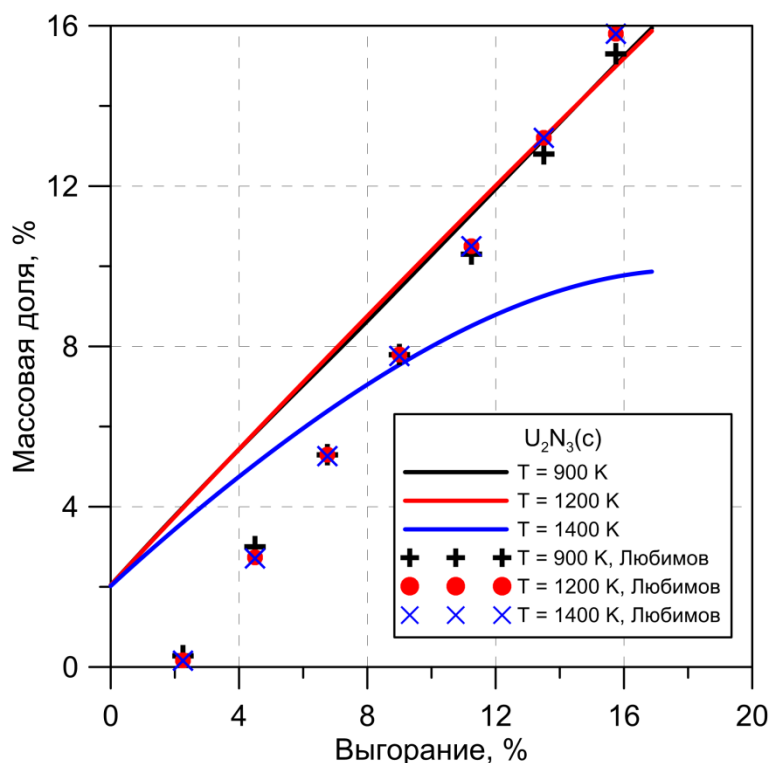


Рис. 3.20. Поведение  $U_2N_3$  в термодинамическом моделировании равновесного состава топлива с примесью кислорода в сравнении с расчетами [20].

При добавления кислорода в термодинамическую систему вторичная нитридная фаза, состоящая из  $Ba_3N_2$  и  $Sr_3N_2$ , не образуется. Вместо этого образуются оксиды, содержащие элементы Ba и Sr. Расчеты поведения компонентов BaO и SrO с ростом выгорания представлены на рис. 3.21, 3.22 в сравнении с [20].

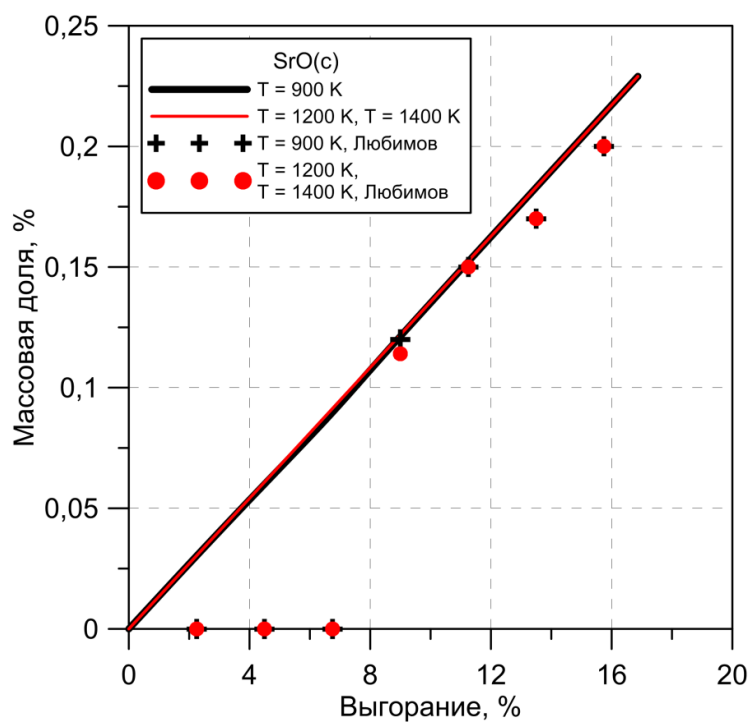


Рис. 3.21. Поведение SrO в термодинамическом моделировании равновесного состава топлива с примесью кислорода в сравнении с расчетами [20].

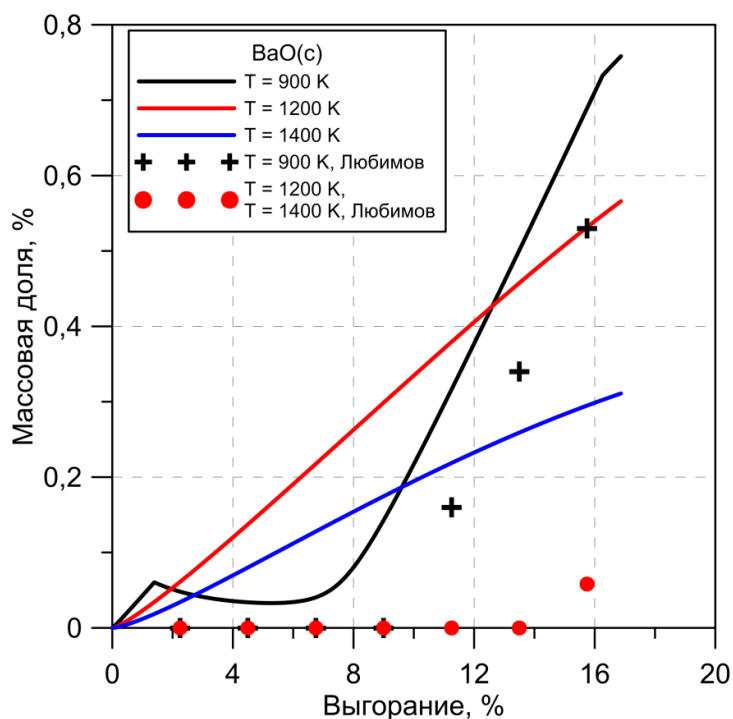


Рис. 3.22. Поведение BaO в термодинамическом моделировании равновесного состава топлива с примесью кислорода в сравнении с расчетами [20].

Результаты расчетов массовой доли SrO достаточно точно коррелируют с [20], за исключением малых выгораний, где согласно работе [20], стронций идет на образования компонента SrPuO<sub>3</sub>, который не включен в термодинамическую систему химического модуля. Изменение температуры практически не сказывается на поведении SrO.

Напротив, рост температуры приводит к снижению содержания BaO. Это показывают как расчеты с химическим модулем, так и расчеты [20]. Причем в [20] при температурах выше  $T = 1200$  К компонент BaO возникает только при больших выгораниях  $> 15$  %.

На распределение бария в значительной степени влияет формирование теллурида бария и трехкомпонентные химические вещества: в системе химического модуля – BaZrO<sub>3</sub>, в [20] – BaUO<sub>3</sub>. Образование трехкомпонентных соединений носит «куполообразный» характер с ростом выгорания (рис. 3.23), что обеспечивается переходом бария в BaO (рис. 3.22) и BaTe (рис. 3.24) при высоких выгораниях. При этом химический модуль дает результат, согласно которому при температурах выше  $T = 1200$  К трехкомпонентные вещества не образуются. Также следует заметить, что увеличенный коэффициент наработки теллура в БОНУС по сравнению с [20], приводит к большей массовой доле BaTe (рис. 3.24) и Cs<sub>2</sub>Te (рис. 3.25) по сравнению с [20]. В то время как вследствие пониженной концентрации Te в [20] происходит деградация фазы Cs<sub>2</sub>Te при росте BaTe.

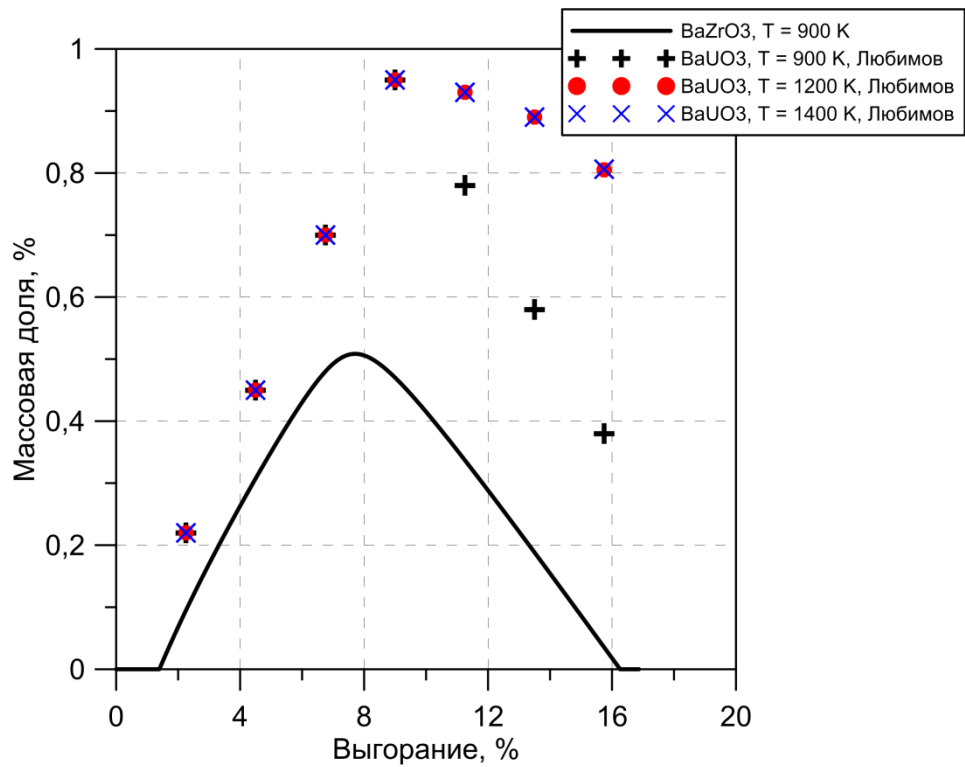


Рис. 3.23. Поведение трехкомпонентных веществ в расчете с химическим модулем и в [20].

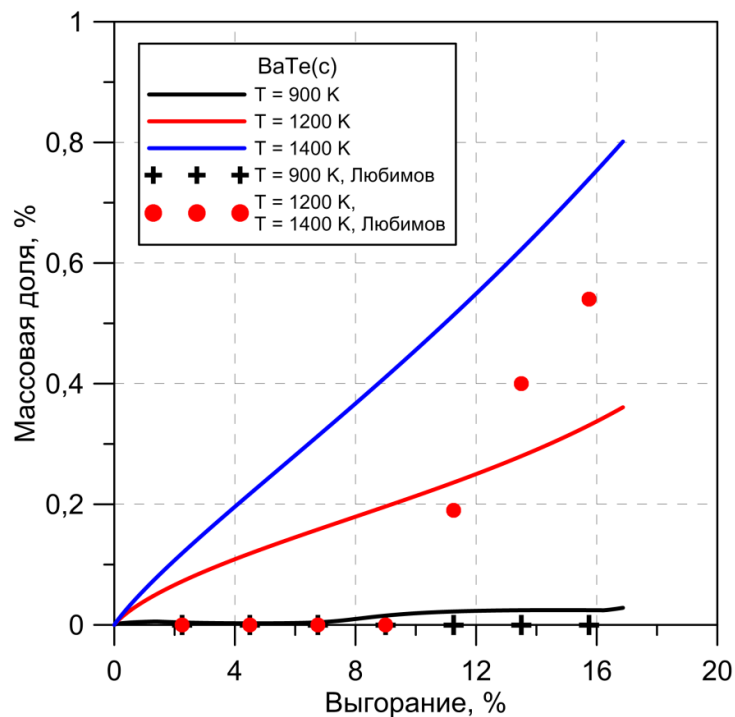


Рис. 3.24. Поведение BaTe в термодинамическом моделировании равновесного состава топлива с примесью кислорода в сравнении с расчетами [20].



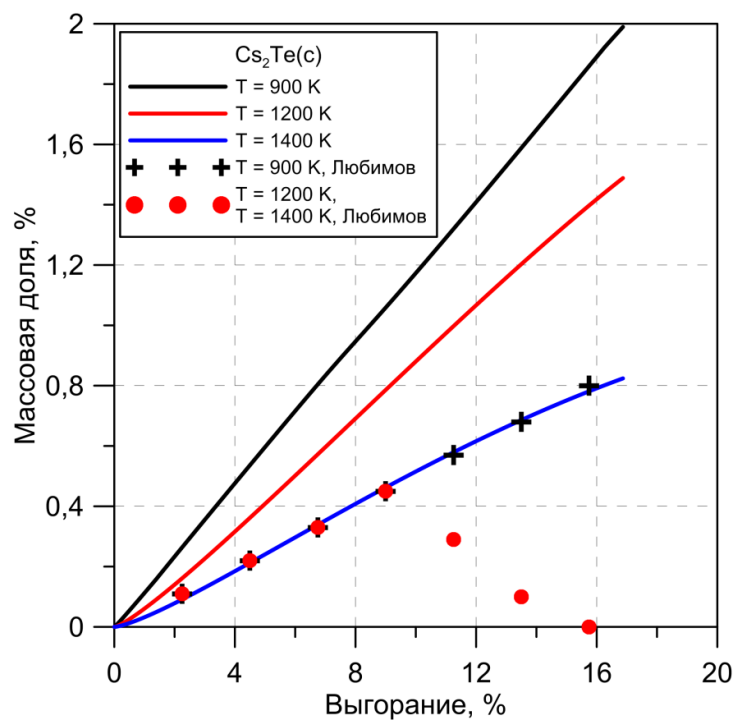


Рис. 3.25. Поведение  $\text{Cs}_2\text{Te}$  в термодинамическом моделировании равновесного состава топлива с примесью кислорода в сравнении с расчетами [20].

Накопление кислорода в оксидах и в трехкомпонентных веществах с ростом выгорания приводит к снижению массовой доли оксида урана (рис. 3.26). Как было отмечено в описании термодинамической системы,  $\text{UO}_2$  входит в состав как топливной матрицы, так и вторичной оксидной фазы, поэтому для сравнения с [20] массовые доли  $\text{UO}_2$  в этих двух фазах были просуммированы.

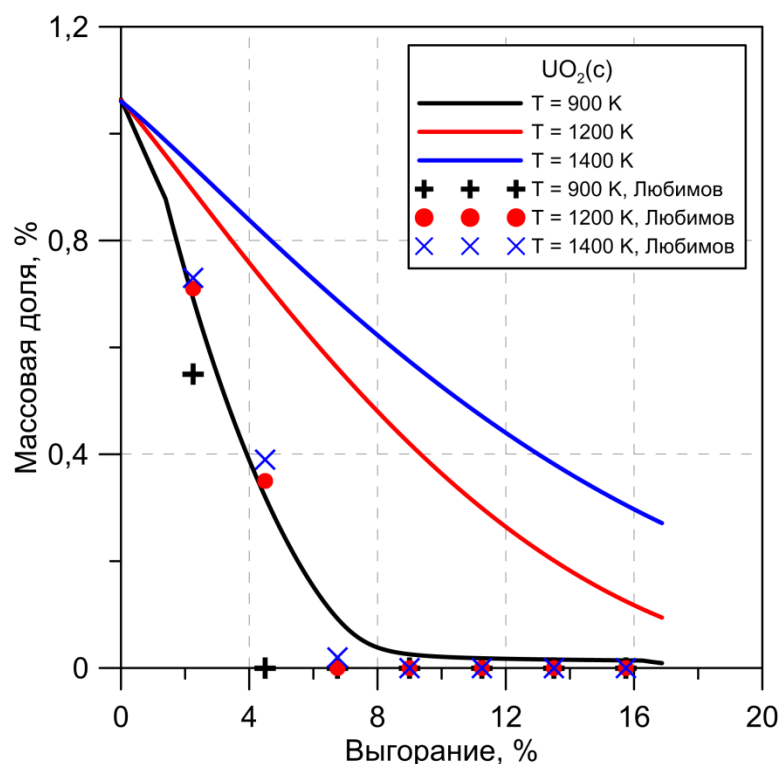


Рис. 3.26. Поведение  $UO_2$  в термодинамическом моделировании равновесного состава топлива с примесью кислорода в сравнении с расчетами [20].

В целом, влияние кислорода на фазовый состав значительно. Выявлен ряд закономерностей, которые подтверждаются расчетами из литературы [20]. Во-первых, присутствие кислорода приводит к увеличенному содержанию  $U_2N_3$ , т.к. кислород активно связывает ПД, не оставляя им шанса образовывать нитридные соединения. Во-вторых, наблюдается рост массовых долей оксидов  $BaO$  и  $SrO$ , которые достигают своих максимальных значений при больших выгораниях. Связывание бария кислородом приводит к снижению количества компонента  $BaTe$ , что ведет к увеличенному содержанию вещества  $Cs_2Te$  по сравнению с термодинамической системой без примеси кислорода. В-третьих, имеется тенденция образования компонента  $UO_2$  при низких выгораниях при всех температурах в рассматриваемом диапазоне с последующим распадом этого вещества с ростом выгорания. В-четвертых, характер образования трехкомпонентных

кислородных соединений носит «куполообразный» характер с максимальными значениями массовой доли при 8 – 12 % тяж. ат.

Следует отметить, что результаты расчетов, проводимые с использованием химического модуля, коррелируют с работой [86], где осуществлялось термодинамическое моделирование СНУП топлива без примесей и с примесями кислорода и углерода. В исследовании [86] рассматривалось топливо (U,Pu)N с массовой долей Pu 13,4 %. Конденсированные компоненты разделялись на 2 раствора, рассматриваемых в идеальном приближении, и отдельные фазы для оставшихся компонентов. В один раствор входили соединения с азотом, йодом, бромом и кислородом. В другой раствор были поставлены соединения с углеродом и теллуром и остальные компоненты. Полуторный нитрид урана рассматривался в формах  $UN_{1,466}$ ,  $UN_{1,54}$  и  $UN_{1,73}$ . Расчеты проводились при постоянном объеме. Результаты моделирования показали, что с ростом выгорания элемент урана частично переходит из соединения UN в  $UN_{1,466}$ ,  $UN_{1,54}$ ,  $UN_{1,73}$ , увеличивая тем самым долю содержания последних. Добавление примесей кислорода и углерода, 0,15 % масс. и 0,1 % масс. соответственно, приводит к увеличению содержания компонентов  $UN_{1,466}$ ,  $UN_{1,54}$ ,  $UN_{1,73}$  в исходном топливе. Большая часть плутония остается в форме PuN, причем присутствие примесей слабо влияет на поведение нитрида плутония. Все эти выводы работы [86] полностью согласуются с результатами расчетов, проводимых с химическим модулем.

Возможность описания поведения растворенного азота в матрице нитридного топлива позволяет проследить влияние примеси кислорода на отклонение от стехиометрии, а также на фазовый состав азотосодержащих компонентов. Для исследования этого эффекта было выполнено термодинамическое моделирование равновесного состояния при концентрациях ПД, соответствующих 9 % тяж. ат. без примеси и с примесью кислорода при количественном содержании  $O/(Pu+U) = 0,02$ . Как было отмечено выше, кислород интенсивно связывает такие химические элементы

как Ba и Sr, что приводит к разрушению фазы, состоящей из  $Ba_3N_2$  и  $Sr_3N_2$ . Высвобождающийся азот идет на образование фазы  $U_2N_3$ , увеличивая тем самым ее содержание по сравнению с моделированием ситуации без кислорода (рис. 3.27), а также приводит к росту отклонения от стехиометрии при высоких температурах, при которых фаза  $U_2N_3$  распадается (рис. 3.28). Кроме того, часть азота при высоких температурах, при которых фаза  $U_2N_3$  отсутствует, переходит в газовую фазу, что приводит к повышенному парциальному давлению азота по сравнению с ситуацией без примеси кислорода (рис. 3.29).

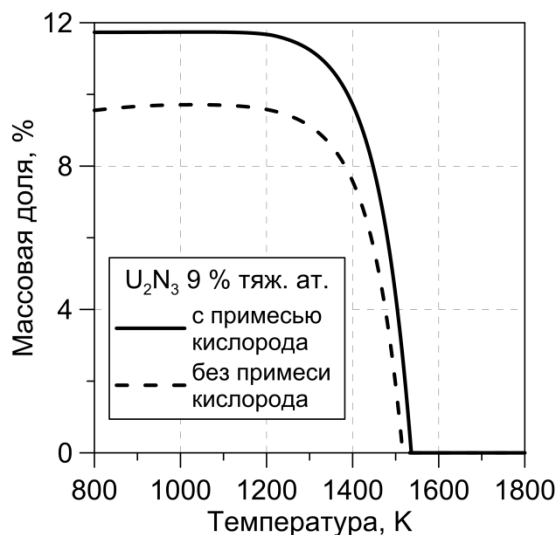


Рис. 3.27. Сравнение содержания фазы  $U_2N_3$  при моделировании системы с примесью кислорода и без.

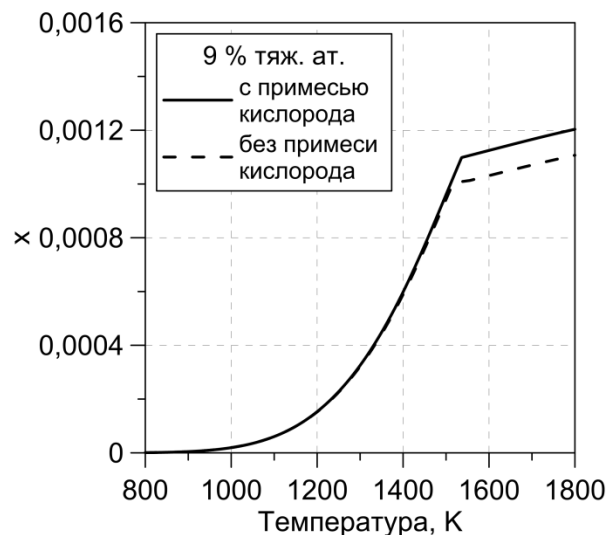


Рис. 3.28. Сравнение отклонения от стехиометрии при моделировании системы с примесью кислорода и без.

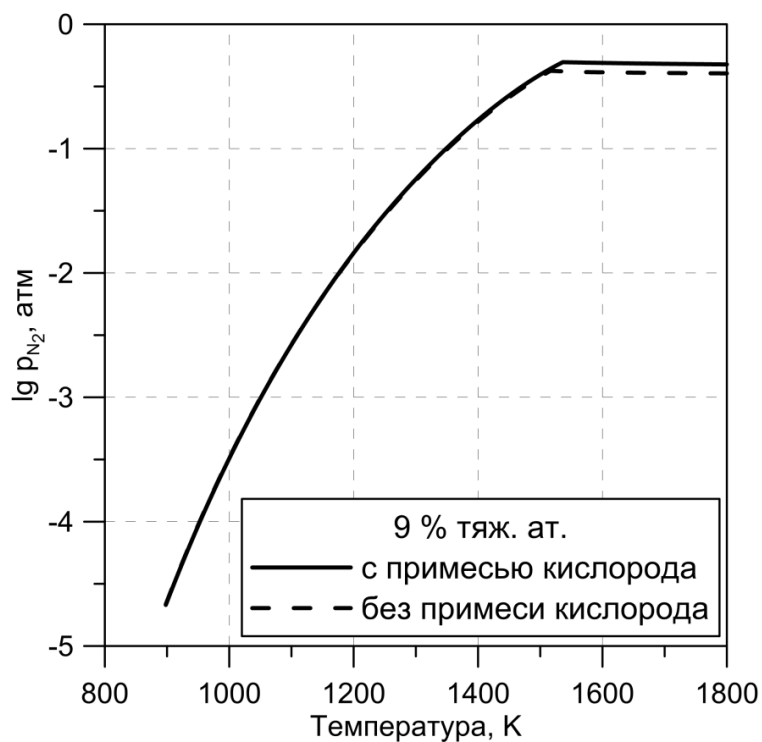


Рис. 3.29. Парциальное давление азота при моделировании с учетом примеси кислорода и без.

### ***3.2.3 Термодинамическое моделирование с примесью кислорода и углерода***

Углерод менее химически активный элемент по сравнению с кислородом. Соответственно, углерод не вносит существенных изменений в формирование фазового состава термодинамической системы. Как показывают расчеты с химическим модулем, при тех малых концентрациях  $< 0,01$  % масс. [9, 10], что приблизительно соответствует композиции  $(U_{0,8},Pu_{0,2})N_{0,978}O_{0,02}C_{0,002}$ , углерод достаточно хорошо растворим в матрице нитрида урана и плутония топлива. Расчеты показывают, что вплоть до температур 2000 К при малых концентрациях углерод остается в матрице топлива в атомарной форме С. Остальная малая часть углерода входит в состав соединений карбидов урана и плутония, что согласуется с результатами работы [86], где отмечается, что карбиды урана и плутония образуются в незначительных количествах.

### **3.3 Тестирование моделей диффузии азота**

Коэффициент диффузии азота в нитридном топливе не имеет столь значительного отличия от коэффициентов диффузии ПД, как это имеет место для кислорода в оксидном топливе. Это послужило причиной разработки двух моделей описания диффузии азота в нитридном топливе (раздел 2.1.2): модель «быстрой» диффузии азота и модель диффузии с локальным равновесием. Соответственно, необходимо провести тестирование моделей диффузии и сравнить результаты по выходу азота из твердого раствора. На рис. 3.30 представлены расчеты с применением двух различных моделей при разных температурах. Из графика видно, что при низких температурах, порядка  $T = 1000$  К, различие по содержанию азота в твердом растворе практически не наблюдается. При более высокой температуре,  $T = 1400$  К, различие незначительно. Ввиду большей эффективности в процессе

вычисления по модели «быстрой» диффузии, это приближение было использовано как основное.

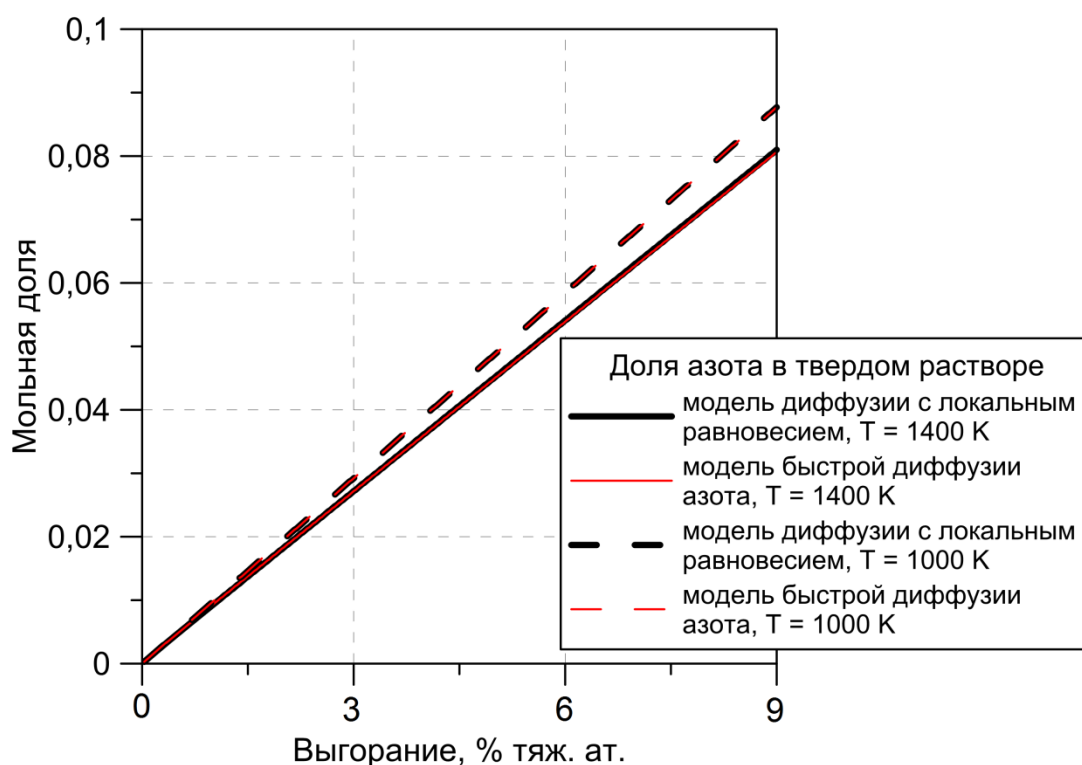


Рис. 3.30. Содержание в твердом растворе азота, высвободившегося в результате деления актинидов, рассчитанное по двум моделям диффузии.

### 3.4 Выводы к главе 3

В главе 3 проведено исследование термодинамического поведения облученного СНУП топлива в случае равновесного состояния. Сравнение с работами по термодинамическому моделированию нитридного топлива с ПД [20, 49, 52, 84, 86] показали разумное согласие результатов этих работ по молекулярно-фазовому составу и твердотельному распуханию с результатами расчетов с использованием построенного химического модуля как без примесей кислорода и углерода, так и с примесями. Кроме того, построенная модель дает возможность рассчитывать отклонение от стехиометрии при различных давлениях азота и температурах. Вычисляемые

величины  $x$  коррелируют с экспериментальными оценками по максимально возможным значениям отклонений от стехиометрии. Модель также корректно описывает давление азота в многофазной системе, что подтверждается согласием с экспериментальными данными по давлению диссоциации  $U_2N_3$ .

Сравнение вычисленного количества азота в твердом растворе в рамках модели «быстрой» диффузии и диффузии с локальным равновесием показало незначительное различие результатов. Это дает возможность взять за основу модель «быстрой» диффузии вследствие ее большей эффективности в скорости компьютерного вычислительного процесса.



## **Глава 4 Расчет экспериментов BORA-BORA**

Мировой опыт по облучению СНУП топлива составляет порядка 1500 твэлов, при этом ~ 1300 твэлов были облучены в реакторе БР-10 [87, 88]. Зарубежная программа, проводимая в США, была направлена на исследование возможности использования нитрида урана как топлива для космических ядерных реакторов [89]. Одним из результатов испытаний было получение эмпирических корреляций для распухания топлива [90] и газовыделения [91].

Европейский опыт ограничивается облучением порядка 30 твэлов в исследовательских реакторах и в реакторе «Феникс». В Японии проводились эксперименты над несколькими твэлами, в частности некоторые облучались в реакторе JOYO [92].

В России организована обширная программа по облучению твэлов со СНУП топливом в реакторе БОР-60 и БН-600 [88]. Облучение твэлов в реакторе БОР-60 в рамках проекта BORA-BORA сопровождалось подробными послереакторными исследованиями. В частности, изучалось распределение ПД по таблетке топлива, что не изучалось либо не опубликовалось в других зарубежных и отечественных программах.

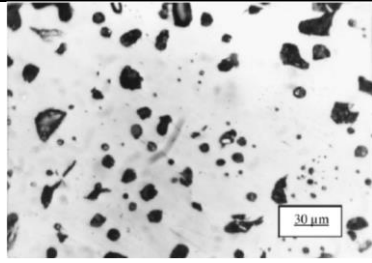
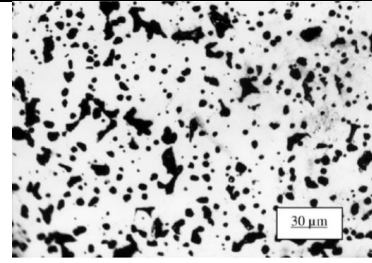
### **4.1 Характеристика топлива и условия облучения в экспериментах BORA-BORA**

Эксперименты BORA-BORA проводились в БР БОР-60 [9, 10]. Исследовалось поведение двух видов нитридного топлива с различным содержанием плутония,  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$  и  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$ , в процессе эксплуатации. Основные характеристики топлив представлены в табл. 4.1. Цель экспериментов заключалась в изучении возможности достижения наибольшего выгорания при сохранении герметичности твэлов с гелиевым подслоем. Так как работа проводилась, в том числе, в рамках программы эффективных путей утилизации плутония, исследовалось также поведение

топлива с увеличенным содержанием Pu в топливе. Топливо облучалось при различной линейной мощности от 42 кВт/м до 55 кВт/м, что соответствует мощности проектируемых БР.

Таблеточное топливо сердечников создавалось из порошков нитрида урана и плутония путем прессования при давлении 140 – 200 МПа. Порошки изготавливались в камерах, заполненных аргоном, методом гидрирования сплава отвального урана и оружейного плутония, после чего производилось нитрирование химически чистым азотом. В изготавливаемом порошке наблюдалось повышенное содержание азота, что связано с небольшим количеством возникшего полуторного нитрида  $U_2N_3$ . Массовая доля примесей в виде углерода и кислорода составила не более 0,01 % и 0,15 % соответственно.

Таблица 4.1. Характеристика топлив  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$  и  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$  в экспериментах BORA-BORA.

Параметры топлива	$(U_{0,55}Pu_{0,45})N$		$(U_{0,4}Pu_{0,6})N$	
	ТВЭЛ 1	ТВЭЛ 2	ТВЭЛ 3	ТВЭЛ 4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	12,7	12,15	12,1	12,16
Плотность, % от теоретической	85	84,8	84,4	85
Пористость по микроструктуре, %	15	15	15	15
Диаметр таблетки, мм	5,9 <sup>-0,1</sup>	5,9 <sup>-0,1</sup>	5,9 <sup>-0,1</sup>	5,9 <sup>-0,1</sup>
Высота топливного столба, мм	451	452	449	450
Средний размер зерна, мкм	30-35	30-35	30-35	30-35
Содержание Pu, U и примесей, % по массе	Pu 42	Pu 41,8	Pu 56,5	Pu 56,5
	Pu+U 93,8	Pu+U 93,7	Pu+U 94,15	Pu+U 94,15
	O 0,1	O 0,15	O <0,15	O <0,15
	C 0,01	C 0,01	C <0,01	C <0,01
Микроструктура топлива (×400)				

Конструкция твэла изображена на рис. 4.1. Размер топливного сердечника составлял 450 мм, сверху и снизу располагались торцевые экраны, представляющие собой набор таблеток из моонитрида отвального урана. Оболочка толщиной 0,4 мм и диаметром 6,9 мм изготавливалась из 20%-ой холоднодеформированной стали ЧС-68. Твэлы размещались в разборной ТВС, включающей 19 твэлов с шагом 7,95 мм.

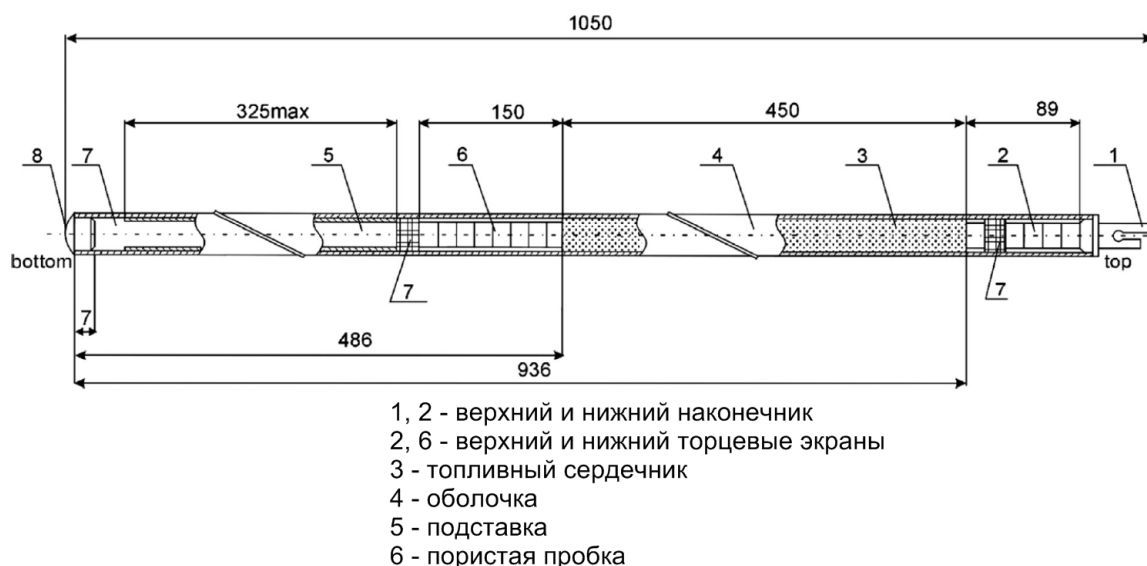


Рис. 4.1. ТВЭЛ разборной ТВС реактора БОР-60.

Параметры облучения четырех ТВЭЛов представлены в табл. 4.2. Облучение производилось в два этапа: до 514 эфф. суток, после чего ТВЭЛы 1 и 3 извлекались для проведения промежуточной инспекции, и далее от 514 эфф. суток до 900 эфф. суток.

Детальный анализ после облучения был проведен для ТВЭЛов 2 и 4 с достигнутым выгоранием 9,4 и 12,1 % соответственно. ТВЭЛы сохранили целостность и герметичность, не наблюдалось наличие повреждения и деформации оболочек и наконечников, сварных швов. Методом  $\gamma$ -сканирования было получено распределение изотопов ПД  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$  по высоте ТВЭЛа. Были измерены выход газообразных ПД из топлива в зазор, распухание топлива, а также распределение пористости по радиусу таблетки. Распределение по радиусу таблетки урана плутония и продуктов деления Mo, Cs, Nd, Xe, Zr и Pd исследовалось методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.

Таблица 4.2. Параметры облучения твэлов в экспериментах BORA-BORA.

Топливо	$(U_{0,55}Pu_{0,45})N$		$(U_{0,4}Pu_{0,6})N$	
	1	2	1	2
Этап облучения	1	2	1	2
Номер твэла	1	2	3	4
Длительность облучения, эфф. сут.	514	900	514	900
Максимальное выгорание, % тяж. ат.	5,4	9,4	7,0	12,1
Среднее выгорание, % тяж. ат.	4,7	8,2	6,1	10,6
Максимальная линейная мощность, кВт/м	41,9	41,9*	54,5	54,5*
Максимальная температура оболочки, К	861	840	860	877
Повреждающая доза, сна	23	43	23	43

\* На втором этапе облучения максимальная линейная мощность была меньше, чем на первом этапе облучения.

#### 4.2 Расчеты распределения ПД по радиусу таблетки

Расчеты проводились при физических параметрах таблетки, актинидном составе, температуре в топливе и давлении под оболочкой соответствующих сценариям облучения в эксперименте BORA-BORA.

Корректное сравнение рассчитанного поведения ПД с экспериментальными данными возможно при правильном вычислении количественного содержания ПД в топливе, что обеспечивается надежным описанием выгорания. На рис. 4.2 представлено сравнение рассчитанных и экспериментальных максимальных выгораний, которые достигаются в центральной части твэлов. Выгорание описывается с точностью до 4 %.

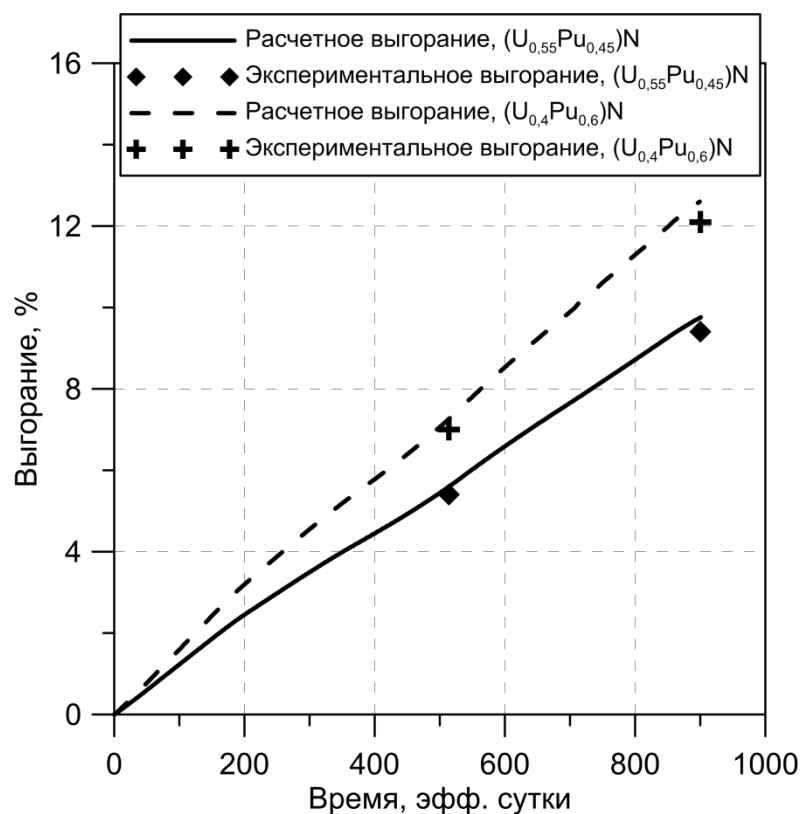


Рис. 4.2. Сравнение расчетного и экспериментального выгораний для топлив  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$  и  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$ .

На рис. 4.3, 4.4 представлены экспериментальные и рассчитанные усредненные по радиальным слоям таблетки распределения урана и плутония для двух видов топлива  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$  и  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$ .

В профиле, полученном с использованием электронного микроскопа для U и Pu, в большей степени преобладают скачки вниз от среднего значения. Это связано с наличием пор и трещин, возможно, также с наличием вторичных фаз, где массовая доля этих элементов ниже. В случае трещин концентрация урана и плутония падает практически до нуля, как можно видеть, например, на рис. 4.3 при значениях радиуса  $-0,4$  и  $0$  отн. ед.

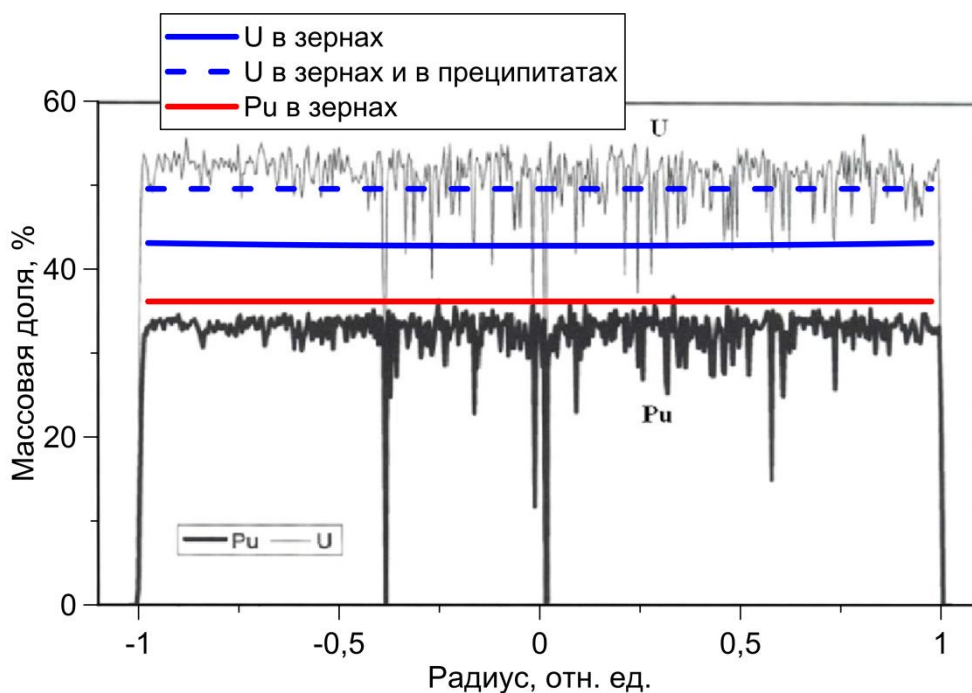


Рис. 4.3. Распределение U и Pu по радиусу таблетки для топлива  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$ .

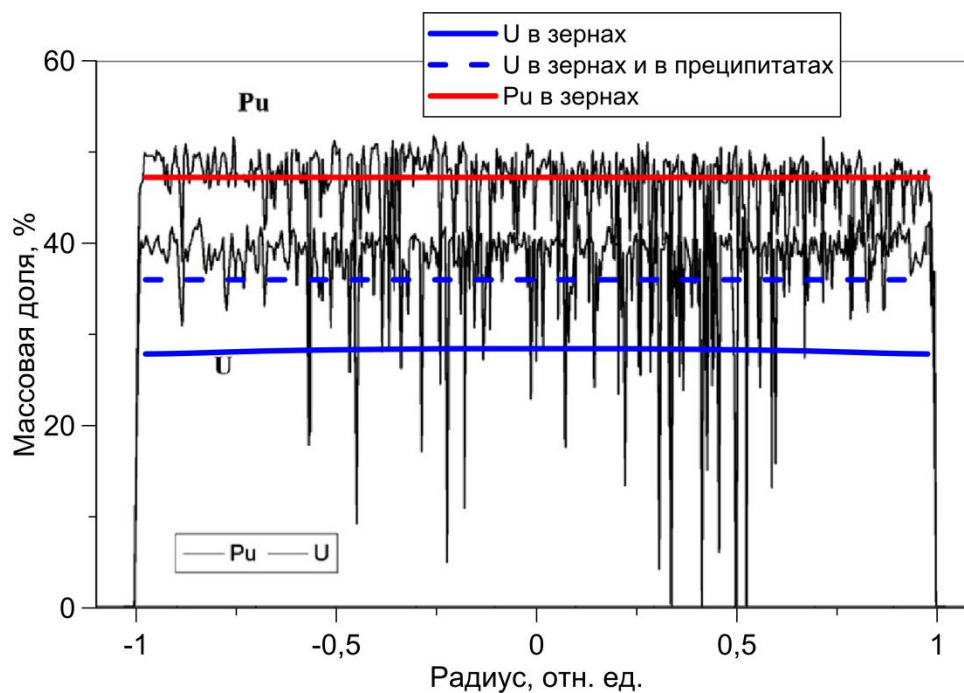


Рис. 4.4. Распределение U и Pu по радиусу таблетки для топлива  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$ .

Согласно модели, уран может находиться как в интерметаллической фазе, так и в фазе полуторного нитрида. Для оценки массовой доли урана в интерметаллической фазе рассмотрим соединение  $Ru_3U$ , где массовая доля урана составляет  $\approx 44\%$ , примерно такая же величина соответствует соединениям  $Rh_3U$  и  $Pd_3U$ . Тогда профиль урана, определенный с использованием электронного микроскопа со значительными флуктуациями от  $30\%$  до  $50\%$  масс. для  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$  и  $\sim 20\%$  до  $45\%$  масс. для  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$ , не позволяет с достаточной уверенностью утверждать о наличии или отсутствии интерметаллической фазы. Аналогично для  $U_2N_3$ . В чистых фазах  $U_2N_3$  и  $UN$  массовая доля урана в  $U_2N_3$  на  $\approx 2\%$  меньше, чем массовая доля урана в  $UN$ . Если допустить присутствие плутония в этих фазах, также не следует ожидать значительного изменения массовой доли урана при переходе от одной фазы к другой. Тогда, ровно как и для интерметаллической фазы, полученный экспериментальный профиль распределения урана не позволяет наверняка сделать вывод о наличии или отсутствии фазы полуторного нитрида.

Вычисленный профиль урана, где в расчет массовой доли в радиальной ячейке входил уран, находящийся как в зерне, так и во вторичных фазах, на  $2 - 3\%$  масс. ниже экспериментального для двух видов топлива. Кроме того, на рис. 4.3, 4.4 изображена массовая доля урана, находящегося только в матрице, т.е. в зернах. Видно, что в этом случае профиль ниже на  $8 - 9\%$  масс.

В разработанной модели плутоний не входит в состав конденсированных фаз, а также практически не участвует в процессах переноса. Таким образом, рассчитанный профиль плутония определяется степенью выгорания топлива. Такое моделирование плутония с точностью до  $7\%$  масс. описывает экспериментальное распределение плутония по радиусу таблетки.

Профили ПД, измеренные экспериментально и рассчитанные разработанным кодом, представлены на рис. 4.5 – 4.10.



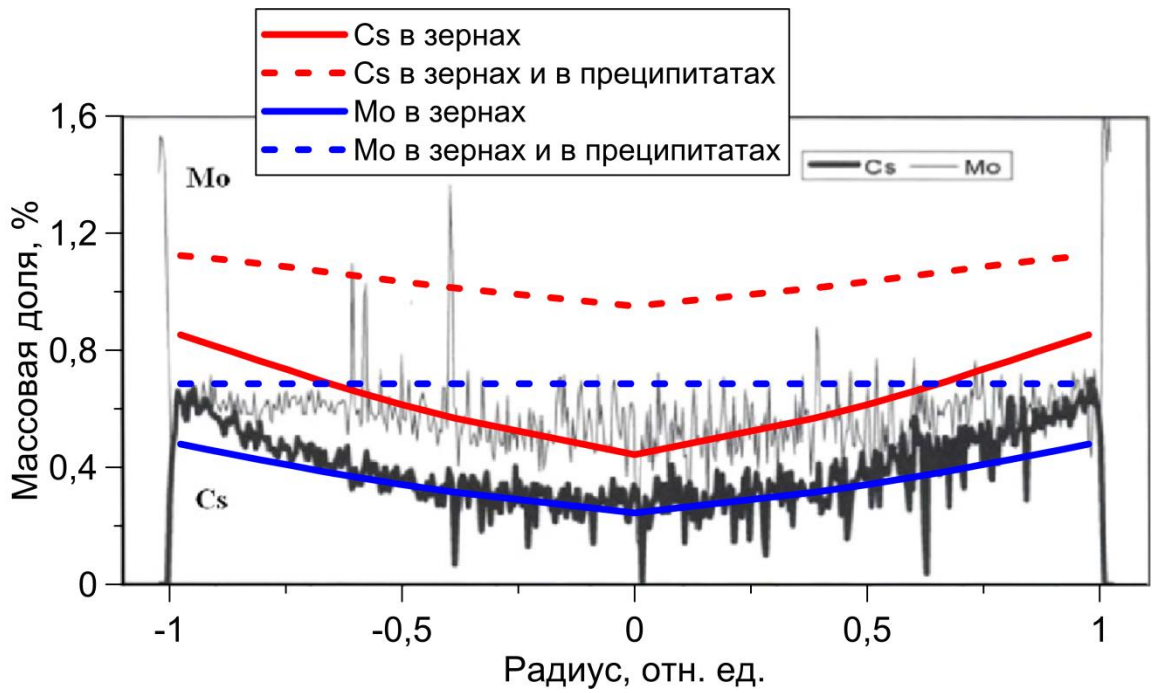


Рис. 4.5. Распределение Cs и Mo по радиусу таблетки для топлива  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$ .

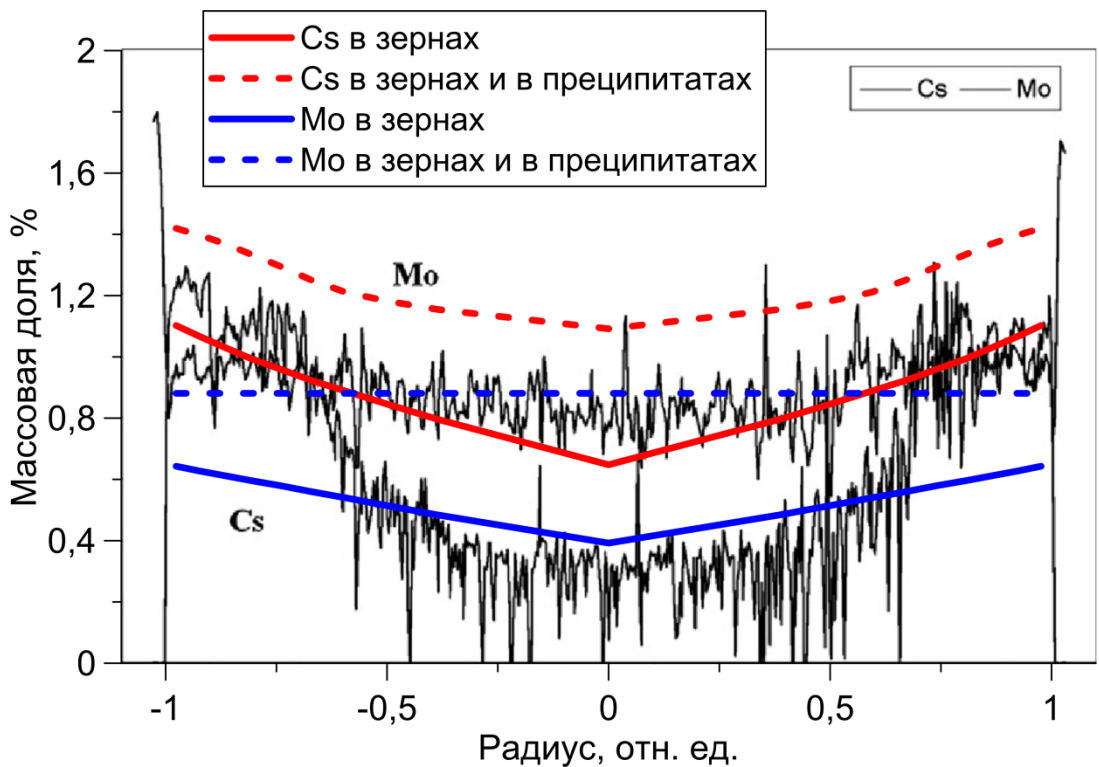


Рис. 4.6. Распределение Cs и Mo по радиусу таблетки для топлива  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$ .

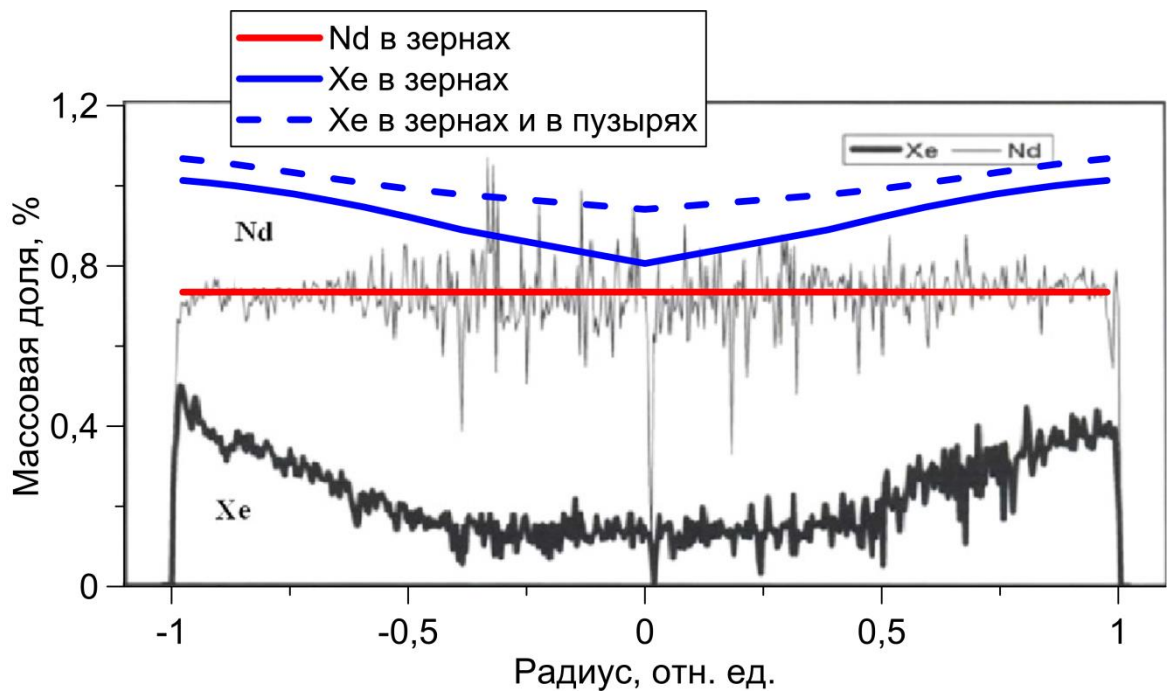


Рис. 4.7 Распределение Nd и Xe по радиусу таблетки для топлива  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$ .

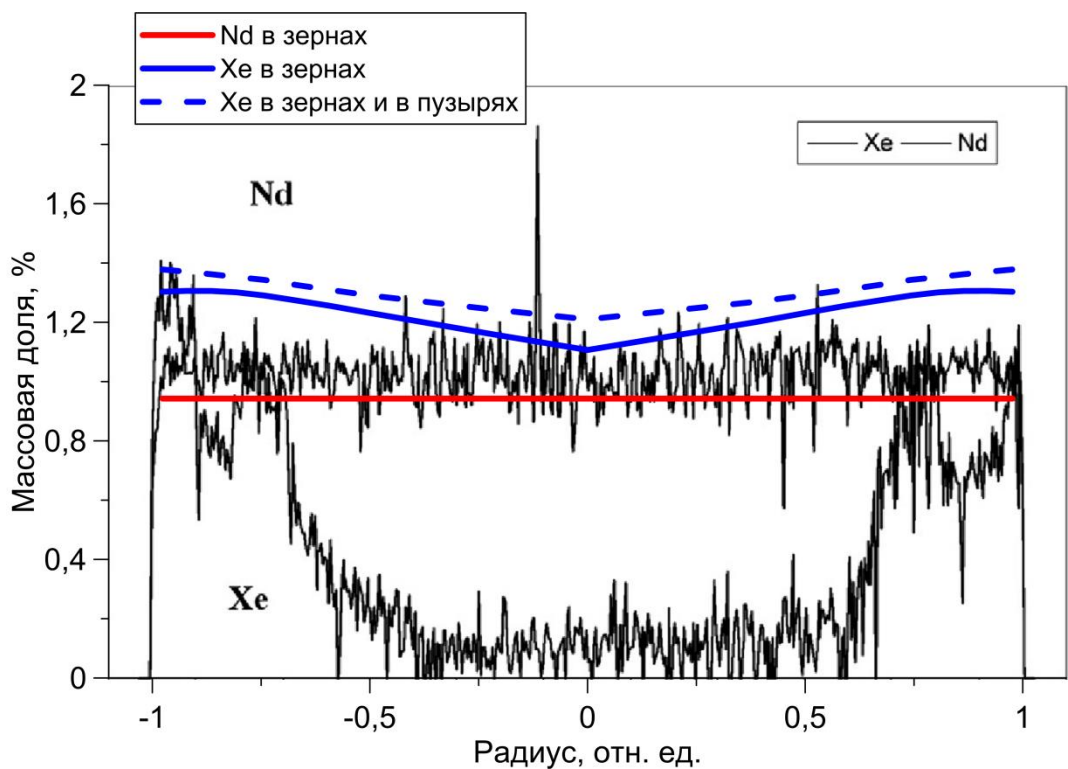


Рис. 4.8 Распределение Nd и Xe по радиусу таблетки для топлива  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$ .

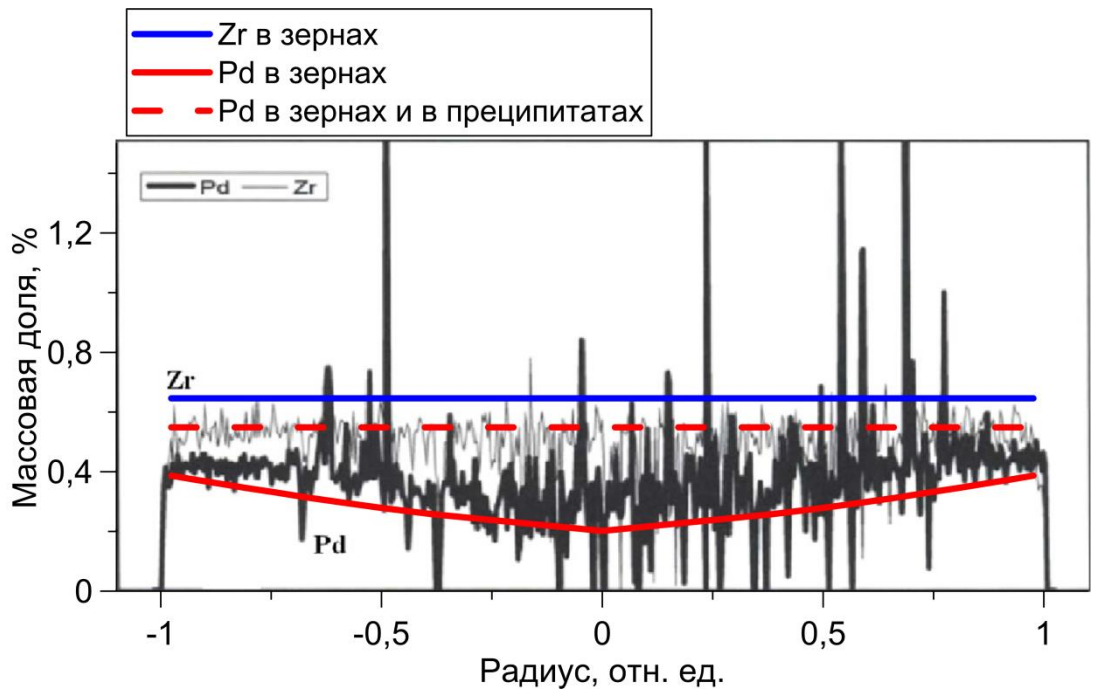


Рис. 4.9. Распределение Zr и Pd по радиусу таблетки для топлива  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$ .

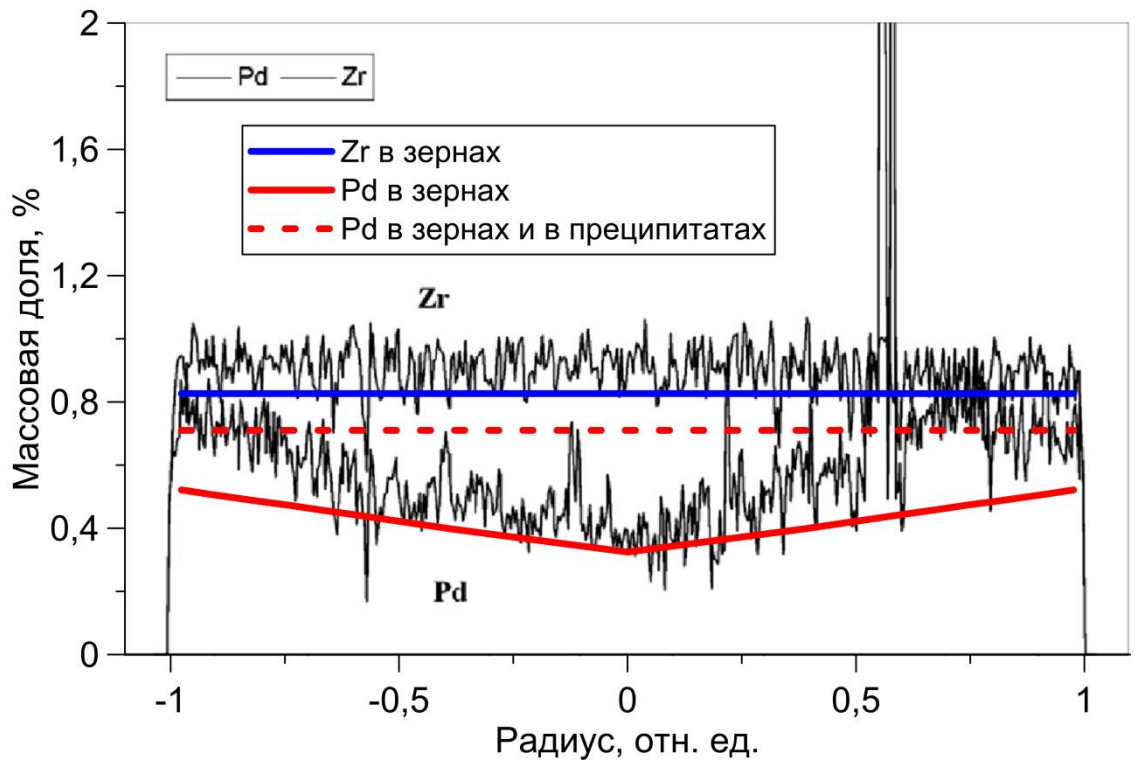


Рис. 4.10. Распределение Zr и Pd по радиусу таблетки для топлива  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$ .

По характеру рассматриваемые ПД можно разделить на три группы: летучие (Xe, Cs), обладающие высокой транспортной способностью, металлические (Pd, Mo), входящие в состав твердых вторичных фаз, а также высоко растворимые в матрице топлива (Zr, Nd).

Следует отметить, что экспериментальные профили для Xe и Cs в топливе  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$  имеют особенность изменения характера для радиусов от 0,75 отн. ед. после крутого подъема: в случае Cs – выход на константу, в случае Xe – наличие впадины. Для топлива  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$  такая особенность не наблюдается, и профили более пологие. Хотя общий тренд возрастания концентрации Xe и Cs при приближении к краю в моделировании воспроизводится, не удастся описать поведение экспериментальных профилей для  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$  вблизи края таблетки. Кроме того, количественно моделирование дает завышенные результаты, причем для Xe завышение больше, чем для Cs.

Тенденция роста массовой доли к краю таблетки, а также пики, выходящие за пределы графика, в экспериментальных профилях для Pd и Mo говорят о локальности измеряемых массовых долей. Массовая доля Pd в соединении  $Pd_3U$  составляет  $\approx 57\%$ . Интерметаллическая фаза, помимо Pd, также способна содержать Ru и Rh, что приводит к снижению массовой доли Pd. Тем не менее, процент содержания Pd в преципитатах существенный и лежит вне области построения графика от 0 до 1,5 % либо от 0 до 2 % масс. Химический элемент Pd может содержаться также и в металлической фазе, где доля содержания Pd способна быть выше 2 % масс. Таким образом, по характеру экспериментального профиля можно судить о наличии вторичных фаз, содержащих Pd.

Для топлива  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$  профиль Mo во внутренних частях таблетки тоже имеет пики, как и Pd, хотя и величина пика ниже и лежит в пределах области построения графика. Согласно модели, Mo, помимо матрицы топлива, способен содержаться в металлической фазе. Измеренный профиль для Mo с некоторой вероятностью дает возможность утверждать, что

массовая доля Мо во вторичных фазах не высокая и сами эти вторичные фазы встречаются реже, чем, например, вторичные фазы, содержащие Pd. На графиках профилей Мо можно заметить, что на краях таблеток имеется повышенное содержание данного элемента.

Химические элементы Мо и Pd в большей части остаются в топливе, поэтому смоделированный профиль, включающий массовую долю рассматриваемых ПД, находящихся как в матрице, так и во вторичных фазах, имеет форму горизонтальной прямой. При этом количественно профиль определяется наработкой этих ПД. При приближении к центру таблетки температура растет, что приводит к формированию вторичных фаз, включающих Мо и Pd, в большей степени, чем на краю таблетки, где температура ниже. Соответственно, в центральной части содержание Мо и Pd в матрице топлива, или по-иному, в зернах, ниже, чем на краю таблетки. Рассчитанный профиль химических элементов Мо и Pd, находящихся в зернах, коррелирует с экспериментальными данными, как по форме, так и по значению. Количественно в топливе  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$  профиль Pd описывается с точностью до 20 % масс., в  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$  до  $\approx 30$  % масс. Описание профиля Мо производится с большей погрешностью. Таким образом, моделирование объясняет характер профилей Мо и Pd, вследствие формирования вторичных фаз, а также удовлетворительно описывает профиль количественно, занижая величину массовой доли по сравнению с экспериментальным значением для Мо и Pd для двух видов топлива.

Химические элементы Zr и Nd, согласно модели, обладают слабыми транспортными свойствами и не образуют вторичные фазы. Фактически полностью эти ПД остаются в матрице топлива. В этом случае профиль распределения по таблетке определяется наработкой ПД. Описание профилей Zr и Nd для двух видов топлива производится моделью с точностью до 10 %.

### 4.3 Выводы к главе 4

В главе 4 проведено сравнение расчетных данных по разработанной модели с экспериментом BORA-BORA по облучению смешанного нитридного топлива в реакторе БОР-60. В эксперименте облучались два типа СНУП топлива  $(U_{0,4}Pu_{0,6})N$  и  $(U_{0,55}Pu_{0,45})N$ . Сравнение показывает достаточно корректное согласие по распределению урана, плутония и продуктов деления Nd, Mo, Zr и Pd по радиусу таблетки с наибольшим выгоранием для двух видов топлива. В большей степени расхождение наблюдается для ПД с высокой миграционной способностью, Cs и Xe.

### Заключение

В результате выполнения диссертационной работы была поставлена и решена задача описания поведения ПД в выгорающем СНУП топливе. Разработанные пути и методы решения включали создание математической и физико-химической моделей, основанные на построении корректной термодинамической системы. Для этого была проанализирована существующая литература по поведению ПД в нитридном топливе, по образуемому молекулярно-фазовому составу, был проведен поиск данных по коэффициентам диффузии и активности ПД в нитридном топливе. В рамках работ по развитию модели был апробирован и включен в модель потенциал азота, рассчитанный на основе квантово-механических и молекулярно-динамических методов. Разработанная модель термодинамической системы была имплементирована в код и тщательно протестирована. Было проведено сравнение с существующими литературными данными по расчету равновесного молекулярно-фазового состава, рассчитанного кодами SOLGASMIX-PV, АСТРА-4 и HSC-7.1 Chemistry. Сравнение показывает корректность работы построенной модели и адекватное описание термодинамических процессов.

Объединение термодинамической и кинетической моделей в рамках механистического подхода дало возможность рассчитывать такие процессы, как миграцию ПД по зерну и в межзеренной пористости, формирование преципитатов в пузырьках на зернах, выход ПД для нитридного топлива. Синтез термодинамической, кинетической модели и модели генерации ПД позволил описывать процесс облучения топлива, включая распределение ПД по таблетке. Соответствующие величины были рассчитаны в рамках созданной модели и сравнены с экспериментальными данными. На текущий момент опубликованных данных по облучению нитридного топлива с достаточным количеством промеренных параметров крайне мало. При этом эксперимент BORA-BORA имеет набор измерений, по которым можно произвести проверку расчетных данных. Сравнение показало согласие экспериментальных и расчетных данных и корректность работы построенной модели и созданного кода.

### **Список литературы**

1. Адамов Е.О., Орлов В.В., Рачков В.И. и др. Ядерная энергетика с естественной безопасностью: смена устаревшей парадигмы, критерии. Известия Российской Академии Наук. Энергетика № 1 (2015) 13–39.
2. Адамов Е.О., Джалавян А.В., Лопаткин А.В. и др. Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в перспективе до 2100 г. Атомная энергия 112 (2012) 319–330.
3. Большов Л.А., Мосунова Н.А., Стрижов В.Ф. и др. Расчетные коды нового поколения для новой технологической платформы ядерной энергетики. Атомная энергетика 120 (2016) 303–312.
4. Поплавский В.М., Забудько Л.М., Шкабура И.А. и др. Топливо для перспективных быстрых натриевых реакторов – текущее состояние и планы. Атомная энергия 108 (2010) 212–217.

5. Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М. и др. Перспективы использования нитридного топлива в быстрых реакторах с замкнутым топливным циклом. Атомная энергия 117 (2014) 69–75.
6. Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Прошкин А.А. Мононитридное топливо для быстрых реакторов. Атомная энергия 95 (2003) 208–211.
7. Елисеев В.А., Забудько Л.М., Малышева И.В. и др. Нитридное топливо для перспективного быстрого натриевого реактора типа БН-1200. Атомная энергия 114 (2013) 266–271.
8. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. Москва: Техносфера, 2013.
9. Рогозкин Б.Д., Степеннова Н.М., Федоров Ю.Е. и др. Результаты испытаний смешанного мононитридного топлива  $U_{0,55}Pu_{0,45}N$  и  $U_{0,4}Pu_{0,6}N$  в реакторе BOR-60 до выгораний 12% тяж. ат. Атомная Энергия 110 (2011) 332–346.
10. Rogozkin B.D., Stepennova N.M., Fedorov Yu. Ye., et al. Results of irradiation of  $(U_{0.55}Pu_{0.45})N$  and  $(U_{0.4}Pu_{0.6})N$  fuels in BOR-60 up to ~ 12 at.% burn-up. J. Nucl. Mater. 440 (2013) 445–456.
11. Забудько Л.М., Мамаев Л.И., Труфанов А.А. Анализ расчетных и экспериментальных данных с целью возможного определения причин разгерметизации твэлов с нитридным топливом реактора БР-10. Сб. докл. седьмой Росс. конф. по реакторному материаловедению. Димитровград, 8–12 сентября 2003. С.102.
12. Крюков Ф.Н., Никитин О.Н., Кузьмин С.В. и др. Состояние нитридного топлива после облучения в быстрых реакторах. Атомная энергия 112 (2012) 336–340.
13. Глазов А.Г., Леонов В.Н., Орлов В.В. и др. Реактор БРЕСТ и пристанционный ядерный топливный цикл. Атомная Энергия 103 (2007) 15–21.



14. Uno M., Nishi T., Takano M. Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Nitrides. *Comprehensive Nuclear Materials*, v. 2, pp. 61–85 Amsterdam: Elsevier, 2012.
15. Matzke H. J. *Science of Advanced LMFBR Fuels*. North Holland: Amsterdam, 1986.
16. Tagawa H. Phase relations and thermodynamic properties of the uranium-nitrogen system. *Journal of Nuclear Materials* 51 (1974) 78–89.
17. Alexander C.A., Ogden J.S., Pardue W.M. Volatilization characteristics of uranium mononitride. *Journal of Nuclear Materials* 31 (1969) 13–24.
18. Benz R., Hutchinson W.B. U + N<sub>2</sub> reaction layer growth. *Journal of Nuclear Materials* 36 (1970) 135–146.
19. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Ленинград: Химия, 1983.
20. Любимов Д.Ю., Дерябин И.А., Булатов Г.С. и др. Термодинамическое моделирование фазового состава смешанного уран-плутониевого мононитрида с примесью кислорода при облучении быстрыми нейтронами выгораний в 140 ГВт сут/т и температуре 900–1400 К. *Атомная энергия* 118 (2015) 24–29.
21. Wriedt H. A. The N-Pu (Nitrogen-Plutonium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 10 (1989) 593–602.
22. Olson W.M., Mulford R.N.R. The decomposition pressure and melting point of uranium mononitride. *The Journal of Physical Chemistry* 67 (1963) 952–954.
23. Bugl J., Bauer A.A. Phase relations in the system uranium-nitrogen. *Journal of the American Ceramic Society* 47 (1964) 425–429.
24. Sano T., Katsura M., Kai H. *Thermodynamics of Nuclear Materials* (IAEA, Vienna, 1968) p. 301.
25. Vozzela P.A., DeCrescenter M.A. *Thermodynamic Properties of Uranium Mononitride*, Pratt and Whitney Aircraft Co., PWAC-479 UNCLAS, 1965.
26. Inouye H., Leitnaker J.M. Equilibrium nitrogen pressure and thermodynamic properties of UN. *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1968) 6–9.

27. Gingerich K.A. Vaporization of uranium mononitride and heat of sublimation of uranium. *The Journal of Chemical Physics* 51 (1969) 4433.
28. Ikeda Y., Tamaki M., Matsumoto G. Vaporization of uranium-carbon-nitrogen system. *Journal of Nuclear Materials* 59 (1976) 103–111.
29. Prins G., Cordfunke E.H.P. Investigation on uranium carbonitrides. *Journal of Nuclear Materials* 89 (1980) 221–228.
30. Hayes S.L., Thomas J.K., Peddicord K.L. Material property correlations for uranium mononitride. IV. Thermodynamic properties. *Journal of Nuclear Materials* 171 (1990) 300–318.
31. Khromov Yu. F., Lyutikov R.A. Certain thermodynamic properties of uranium nitride  $UN_y$ . *Atomic Energy* 49 (1980) 448–452.
32. Balankin S.A., Loshmanov L.P., Skorov D.M., et al. Thermodynamic stability of uranium mononitride. *Atomic Energy* 44 (1978) 374–376.
33. Tagawa H. Equilibrium nitrogen pressures and thermodynamic properties of uranium sesquinitride. *Journal of Nuclear Materials* 41 (1971) 313–319.
34. Gross P., Hayman C., Clayton H. *Thermodynamics of Nuclear Materials* (IAEA, Vienna, 1962) p. 653.
35. Lapat P.E., Holden R.B. *Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology*, ed. J.T. Waber, P. Chiotti, W.N. Miner (Edwards Bros. Inc., Ann Arbor, Mich., 1964) p. 225.
36. Bugl J., Bauer A.A. *Compounds of Interest in Nuclear Research Technology*, ed. J.T. Waber, P. Chiotti, W.N. Miner (Edwards Bros. Inc., Ann Arbor, Mich., 1964) p. 215.
37. Katsura M., Sano T. The uranium-nitrogen system. *Journal of Nuclear Science and Technology* 4 (1967) 283–288.
38. Muller F., Ragoss H. *Thermodynamic of Nuclear Materials* (IAEA, Vienna, 1968) p. 257.
39. Lunev A.V., Mikhalechik V.V., Tenishev A.V., et al. Kinetic and microstructural studies of thermal decomposition in uranium mononitride compacts subjected to

- heating in high-purity helium. *Journal of Nuclear Materials* 475 (2016) 266–273.
40. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И. и др. *Высокотемпературное ядерное топливо*. Москва: Атомиздат 1978.
41. Arai Y. Nitride fuels. *Comprehensive Nuclear Materials*, v. 3, pp. 41-54. Amsterdam: Elsevier 2012.
42. Benedict U. The solubility of solid fission products in carbides and nitrides of uranium and plutonium, Part I: Literature review on experimental results, Euratom Report EUR-5766 e, 1977; Part II: Solubility rules based on lattice parameter differences, Euratom Report EUR-5766 EN, 1977.
43. Benedict U. Solid solubility of fission-product and other transition elements in carbides and nitrides of uranium and plutonium. *Proceedings of Thermodynamics of Nuclear Materials* 1 (1979) 453.
44. Thetford R., Mignanelli M. The chemistry and physics of modelling nitride fuels for transmutation. *Journal of Nuclear Materials* 320 (2003) 44–53.
45. Barin I. *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. 3-rd Edition, 1995.
46. Куликов И.С. *Термодинамика карбидов и нитридов*, Челябинск: Металлургия, 1988.
47. Chandrasekhariah M.S. Oxygen potential and the chemical state of the fission products ruthenium, rhodium and palladium in irradiated oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials* 130 (1985) 366–374.
48. Giacchetti G., Sari C., Walker C.T. Actinides and Fission Products Distribution in Fast Breeder Nitride Fuel. *Nuclear Technology* 28 (1976) 216–225.
49. Arai Y., Maeda A., Shiozawa K., et al. Chemical forms of solid fission products in the irradiated uranium–plutonium mixed nitride fuel, *Journal of Nuclear Materials* 210 (1994) 161–166.
50. Arai Y., Morihira M., Ohmichi T. The effect of oxygen impurity on the characteristics of uranium and uranium-plutonium mixed nitride fuels. *Journal of Nuclear Materials* 202 (1993) 70–78.

51. Любимов Д.Ю., Гущин К.И., Гедговд К.Н. и др. Влияния продуктов деления на химический и фазовый составы монокристалла урана. *Материаловедение* № 2 (2004) 8–13.
52. Любимов Д.Ю., Андросов А.В., Булатов Г.С. и др. Термодинамическое моделирование фазового состава смешанного уран–плутониевого монокристалла при облучении быстрыми нейтронами до выгорания 80 ГВт·сут/т и температуре 900–1400 К. *Атомная энергия* 114 (2013) 198–202.
53. Schram R.P.C., Konings R.J.M. Proceedings of Technical Committee Meeting on Advances in Pellet Technology for Improved Performance at High Burn-up, IAEA-TEC-DEC-1036, Tokyo, October, 1996, p. 245–253.
54. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. Влияние продуктов деления на химический и фазовый составы карбонитрида урана. *Материаловедение* № 10 (2006) 34–37.
55. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. Влияние продуктов деления на химический и фазовый составы уран-плутониевого карбонитрида в зависимости от выгорания. *Материаловедение* № 7 (2007) 11–13.
56. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. Термодинамический анализ химического и фазового составов облученного быстрыми нейтронами уран-плутониевого карбонитрида в зависимости от температуры и выгорания. *Материаловедение* №5 (2008) 2–6.
57. Veshchunov M.S., Dubourg R., Ozrin V.D., et al. Mechanistic modeling of uranium fuel evolution and fission product migration during irradiation and heating. *Journal of Nuclear Materials* 362 (2007) 327–335.
58. Иванов А.С., Русинкевич А.А., Белов Г.В. и др. Анализ области применимости термодинамических расчетов при проектировании ТВЭЛов с нитридным топливом. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов* 2 (2015) 106–113.
59. Melehan J.B., Gates J.E. US Report BMI-1701, 1964.
60. Oi N. Xe-133 diffusion in UN single crystals. *Z. Naturforsch A* 21 (1966) 863–864.

61. Starikov S.V., Kuksin A.Yu., Smirnova D.E., Dolgodvorov A.P., Ozrin V.D., "Multiscale modeling of uranium mononitride: point defects diffusion, self-diffusion, phase composition", Defect and Diffusion Forum (Defect and Diffusion Phenomena in Materials for Nuclear Technologies), 375 (2017) 101.
62. Yungman V.S., Iorish V.S., Belov G.V., et al. IVTANTHERMO for Windows, database on thermodynamic properties of individual substances and thermodynamic modeling software, 1992–2001 Glushko Thermocenter of RAS, Version 3.0.
63. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. Chemical interactions in water-cooled nuclear fuel: a thermochemical approach. Journal of Nuclear Materials 152 (1988) 301–309.
64. Agarwal R., Venugopal V. Chemical states of fission products in irradiated  $(U_{0.3}Pu_{0.7})C_{1+x}$  fuel at high burn-ups. Journal of Nuclear Materials 359 (2006) 122–131.
65. Cordfunke E.H.P., Konings R.J.M. Thermochemical data for reactor materials and fission products, North-Holland, 1990.
66. Chevalier P.-Y., Fischer E., Cheynet B. Thermodynamic modelling of the N–U system. Journal of Nuclear Materials 280 (2000) 136–150.
67. Ball R.G.J., Bowsher B.R., Cordfunke E.H.P., et al. Thermochemistry of selected fission product compounds. Journal of Nuclear Materials 201 (1993) 81–91.
68. Barin I., Kancke O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, 1977.
69. Veshchunov M.S., Boldyrev A.V., Kuznetsov A.V., et al. Development of the advanced mechanistic fuel performance and safety code using the multiscale approach. Nuclear Engineering and Design 295 (2015) 116–126.
70. Klipfel M., Di Marcello V., Schubert A., et al. Towards a multiscale approach for assessing fission product behaviour in UN. Journal of Nuclear Materials 442 (2013) 253–261.

71. Kuksin A. Yu., Starikov S.V., Smirnova D.E., et al. The diffusion of point defects in uranium mononitride: Combination of DFT and atomistic simulation with novel potential. *Journal of Alloys and Compounds* 658 (2016) 385–394.
72. Tseplyaev V.I., Starikov S.V. The atomistic simulation of pressure-induced phase transition in uranium mononitride. *Journal of Nuclear Materials* 480 (2016) 7–14.
73. Kotomin E.A. First-principles modelling of radiation defects in advanced nuclear fuels. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2671–2675.
74. Kotomin E.A. Implementing first principles calculations of defect migration in a fuel performance code for UN simulations. *Journal of Nuclear Materials* 393 (2009) 292–299.
75. Klipfel M., Van Uffelen P. *Ab initio* modelling of volatile fission products in uranium mononitride. *Journal of Nuclear Materials* 422 (2012) 137–142.
76. Starikov S.V., Kuksin A.Yu., Smirnova D.E., et al. Multiscale computer modeling of nuclear fuel properties at radiation and thermal impacts. In: *International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17)*, Yekaterinburg, 26-29 June 2017, Report № 234.
77. Mehrer H. *Diffusion in Solids*, Springer, Berlin Heidelberg New York. 2007.
78. Ozrin V.D. A model for evolution of oxygen potential and stoichiometry deviation in irradiated  $\text{UO}_2$  fuel, *J. Nucl. Mater.* 419 (2011) 371–377.
79. Долгодворов А.П. Особенность теоретического описания выхода продуктов деления из нитридного топлива. *Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»*, 2016, том 5, № 5, с. 439–444.
80. Croff A.G. US Report ORNL-5621 (1980).
81. Аввакумов А.В., Киселев А.Е., Митенкова Е.Ф., и др. Верификация модуля БОНУС в составе интегрального кода СОКРАТ. *Атомная энергия* 106 (2009) 250–256.

82. Киселев А.Е., Тарасов В.И., Цаун С.В. Верификация обновленного модуля расчета наработки продуктов деления в составе отраслевого кода СОКРАТ. Атомная энергия 113 (2012) 349–351.
83. Bradbury M.H., Matzke H. Self-diffusion of plutonium in high burn-up simulated (U,Pu)(C,N) and (U,Pu)N. Journal of Nuclear Materials 91 (1980) 13–22.
84. Потапов А.М. Термодинамическое моделирование состава нитридного ОЯТ. В сборнике тезисов «XII Забабахинские научные чтения», РФЯЦ-ВНИИТФ, 2–6 июня, 2014, Снежинск.
85. Feng B., Karahan A., Kazimi M.S. Steady-state fuel behavior modeling of nitride fuel in FRAPCON-EP. Journal of Nuclear Materials 427 (2012) 30–38.
86. Русинкевич А.А., Иванов А.С., Белов Г.В., и др. Некоторые особенности термодинамики нитридного уран-плутониевого топлива при выгорании. Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов вып. 2 (2015) 114–121.
87. Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М и др. Перспективы использования нитридного топлива в быстрых реакторах с замкнутым топливным циклом. Атомная энергия 117 (2014) 69–75.
88. Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М и др. Программа и некоторые результаты реакторных испытаний смешанного нитридного топлива быстрых реакторов. Атомная энергия 118 (2015) 75–79.
89. Matthews R.B., Chidester K.M., Hoth C.W. et al. Fabrication and testing of uranium nitride fuel for space power reactors. Journal of Nuclear Materials 151 (1988) 334–344.
90. Ross S.B., El-Genk M.S., Matthews R.B. Uranium nitride fuel swelling correlation. Journal of Nuclear Materials 170 (1990) 169–177.
91. Storms E.K., An equation which describes fission gas release from UN reactor fuel. Journal of Nuclear Materials 158 (1988) 119–129.

92. Tanaka K., Maeda K., Katsuyama K., et al. Fission gas release and swelling in uranium-plutonium mixed nitride fuels. *Journal of Nuclear Materials* 327 (2004) 77–87.