

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО КОЭФФИЦИЕНТА СМЕШАННОГО U–Pu–Am ОКСИДНОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. С. В. Томилин, А. А. Елесин, Е. А. Ерин, В. Н. Момотов*, А. А. Лизин

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9
e-mail: momotov@niiar.ru

Поступила в редакцию 30.06.2020, после доработки 01.06.2022, принята к публикации 02.06.2022

Определены фазовый состав и кислородный коэффициент (отношение O/M, где M = U + Pu или U + Pu + Am) образцов смешанного экспериментального U–Pu и U–Pu–Am оксидного топлива, полученных методом совместной электрокристаллизации из расплавов хлоридов щелочных металлов. Содержание Pu в образцах варьировалось от 1.5 до 50 мас%, а содержание Am – в пределах 1–5%. Фазовый состав определен методом рентгеновской порошковой дифракции, а содержание кислорода – методом газовой кулонометрии. Установлено, что в большинстве случаев продукты кристаллизации представляют собой двухфазные смеси, образованные на основе твердых растворов диоксидов урана и плутония. Кислородный коэффициент выборочно исследованных пяти образцов оказался меньше двух (достехиометрический валовый состав). Совокупность данных по фазовому составу, параметрам кристаллической решетки и характеру кривых титрования газокулонометрического анализа свидетельствуют о возможности образования однофазных смешанных оксидов вида $(U_wPu_yAm_z)O_{2-x}$.

Ключевые слова: трансмутация, смешанное оксидное топливо, фазовый состав, кислородный коэффициент, рентгеновская дифракция, газовая кулонометрия.

DOI: 10.31857/S0033831122050045, **EDN:** FTLEFW

ВВЕДЕНИЕ

Развитие ядерной энергетики с реакторами на тепловых нейтронах сопровождается накоплением высокотоксичных радиоактивных отходов, в том числе актинидов [1]. Развитие двухкомпонентной ядерной энергетики с вовлечением в топливный цикл плутония и минорных актинидов связано с вводом в эксплуатацию реакторов на быстрых нейтронах. Основным штатным топливом для реакторов типа БН с натриевым теплоносителем является смешанное оксидное уран-плутониевое (МОКС) топливо с различным содержанием плутония [2, 3]. Одним из возможных вариантов решения проблемы обращения с долгоживущими актинидами и продуктами деления может быть их реакторное дожигание и трансмутация [4–8].

В НИИАР с начала 90-х гг. была предложена программа экспериментальных работ DOVITA

(Dry reprocessing, Oxide fuel, Vibropac technology, Integral disposition, Transmutation of Actinides), предполагающая адаптацию уже существующей пироэлектрохимической технологии изготовления и регенерации МОКС-топлива для решения проблем трансмутации минорных актинидов [4, 9]. В рамках реализации программы DOVITA разработаны партии топлива на основе диоксида урана, содержащего плутоний и америций, из полученного топлива методом виброуплотнения изготовлены твэлы, которые были облучены в реакторе БОР-60, проведены послереакторные исследования [10–19].

Технические условия для производства МОКС-топлива устанавливают требования к фазовому составу и допустимые требования к значению кислородного коэффициента (отношение кислород/металл) оксидов урана, плутония и америция для производимого МОКС-топлива. Фазовый состав

производимого топлива должен по возможности исключать образование отдельных фаз, содержащих диоксид америция, а распределение урана и плутония во флюоритовых фазах топлива должно быть равномерным. В НИИАР допустимое значение кислородного коэффициента для производимого гранулированного МОКС-топлива принято равным 2.00 ± 0.03 (в соответствии с ТУ 9Н.2876.000.01) [19]. Для подтверждения соответствия партий МОКС-топлива, в том числе содержащего добавки америция, требованиям технических условий, необходимо проведение фазового анализа и определение кислородного коэффициента. Получение указанных данных явилось целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом совместной электрокристаллизации из расплавов хлоридов щелочных металлов были получены партии смешанного уран-плутониевого экспериментального топлива с содержанием Pu до 50 мас%, а также партии топлива с добавками Am. В табл. 1 приведены данные по содержанию плутония и америция в образцах партий полученного гранулята МОКС-топлива (остальное – уран, кислород и примеси). Исследовались по три образца из каждой партии.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции [20]. Рентгенограммы получали в камере Дебая–Шеррера РКУ-114М на медном излучении с Ni-фильтром без монохроматора и регистрацией на рентгеновскую пленку. Порошки образцов запаивали в стеклянные капилляры внутренним диаметром 0.3 мм. Измерение рентгенограмм и вычисление параметров кристаллической решетки (ПКР) выполняли на измерительном комплексе ПИКАР [21, 22].

Получены и рассчитаны рентгенограммы порошка 24 проб МОКС-ганулята, результаты приведены в табл. 1.

Кислородный коэффициент О/М ($M = U + Pu$ или $M = U + Pu + Am$) определяли газокулонометрическим методом по методике, описанной в работе [23]. Для проведения анализа использовали специальную установку, включающую реакционную герметичную кварцевую ячейку, в которую помещали навеску пробы, газоанализатор, блок

управления и программный комплекс. Газоанализатор включал в себя двойную электрохимическую твердоэлектролитную ячейку из последовательно соединенных кислородного насоса и датчика парциального давления кислорода. Электрохимическая ячейка регистрировала изменения кислородного потенциала газовой смеси, вызванных реакциями (1) и (2):



где x – кислородный коэффициент, δ – значение определяется рабочими характеристиками газоанализатора и определяет конечный состав оксида (не превышает 0.001–0.003 при работе с рабочими газовыми смесями). Величину δ учитывают в результатах конечного анализа кислородного коэффициента.

Для анализа использовали газовую смесь 99.9% He + 0.1% H₂, которая при температуре проведения анализа (1000°C) имела кислородный потенциал (парциальная молярная свободная энергия Гиббса кислорода $\Delta\bar{G}_{O_2}$) около –370 кДж/моль, что соответствует парциальному давлению кислорода в зоне реакции 10^{-15} атм. Масса пробы для газокулонометрического анализа составляла 50–150 мг. Для каждой партии топлива проводили не менее трех определений О/М.

Газокулонометрический анализ (ГКА) проводили при постоянном значении ЭДС на датчике (точка титрования). В начале процесса в отсутствие реакции оксида с газовой фазой кислородный насос дозирует постоянное количество кислорода, устанавливая некий постоянный ток холостого хода I_0 и постоянное значение ЭДС на датчике (точка титрования обычно 200–210 мВ). При анализе достехиометрического оксида в рабочем режиме при температуре проведения анализа и поглощении кислорода оксидом ток кислородного насоса увеличивается, а при анализе сверхстехиометрического оксида и выделении кислорода оксидом в газовую фазу – уменьшается. Программой записывается кривая титрования – зависимость тока кислородного насоса от времени. Общий заряд Q (площадь под кривой титрования), прошедший через кислородный насос за время реакции $t_2 - t_1$, является мерой массы выделившегося (или поглощенного) оксидом кислорода P , которая рассчитывается по закону электролиза Фарадея. По массе m навески анализируемого окси-

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов смешанного оксидного (U, Pu)- и (U, Pu, Am)-топлива

Номер партии	Содержание в образцах МОКС-гранулята, мас%		Фазовый состав		Параметр <i>a</i> гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки, Å	
	Pu	Am	UO ₂ , Φ ₁	PuO ₂ , Φ ₂	фаза Φ ₁	фаза Φ ₂
1	45–48	–	+	+	5.4669(27)	5.4090(22)
			+	+	5.45(4)	5.4118(25)
			+	+	5.4709(12)	5.4062(9)
2	42–45	–	+	+	5.4724(20)	5.4111(21)
			+	+	5.4689(13)	5.4070(16)
			+	+	5.4693(5)	5.4042(19)
3	До 40	–	+	+	5.4717(22)	5.4103(12)
			+	+	5.4718(33)	5.4114(20)
			+	+	5.4646(11)	
	45–50	–	+	+	5.4696(29)	5.4001(5)
			+	+	5.4701(16)	5.4062(15)
				+		5.4022(3)
4	4–8	1–1.5		+		5.4062(25)
			+	+	5.45(4)	5.4068(26)
			+	+	5.4722(17)	5.4127(14)
5	15	До 5	+	Следы	5.4695(7)	–
			+	Следы	5.4706(5)	–
			+	+	5.4725(8)	5.41(4)
6	1.5–2.0	2.5–3.0	+	–	5.4712(10)	–
			+	–	5.4709(30)	–
			+	–	5.4689(9)	–
7	1.5–2.0	1.5–2.5	+	–	5.4718(11)	–
			+	–	5.4688(7)	–
			+	–	5.4691(10)	–

Примечание: Знак + означает присутствие линий данной фазы на рентгенограмме; следы – присутствуют едва заметные линии данной фазы; знак – означает, что соответствующая фаза не обнаружена, параметры кристаллической решетки не определены. В скобках указаны значения суммарной абсолютной погрешности в единицах последнего разряда результата для доверительной вероятности 0.95. То же в табл. 2.

да и массе нестехиометрического кислорода вычисляют отклонение от стехиометрии:

$$x = \frac{PM_{\text{MO}_2}}{(m-P)A_O}, \quad (3)$$

где *m* – масса навески анализируемого образца, *P* – масса нестехиометрического кислорода, *M*_{MO₂} – молекулярная масса стехиометрического оксида MO₂, *A*_O – атомная масса кислорода.

Методика газокулонометрического анализа аттестована с использованием стандартных образцов оксидов ОСО 95317–91, СОП 0801-506–90 с известным кислородным коэффициентом, определенным методами полярографии. Отклонения от значений стандартных образцов не превышают значений кислородного коэффициента ±0.001 единиц О/М.

Для получения дополнительных сведений об образовании твердых растворов смешанных оксидов

Таблица 2. Результаты определения кислородного коэффициента O/M и последующего рентгеновского фазового анализа охлажденных образцов

Образец	O/M _{ср}	Фазовый состав		Параметр <i>a</i> ГЦК-решетки, Å	
		UO ₂ , Φ ₁	PuO ₂ , Φ ₂	фаза Φ ₁	фаза Φ ₂
1.1	1.992	+	+	5.4670(23)	5.406(33)
1.2		+	+	5.4681(4)	5.4016(19)
1.3		+	+	5.4695(11)	5.3981(18)
2	1.982	+	+	5.4708(12)	5.4009(55)
3	1.989	+	Следы	5.4700(11)	–
4	1.991	+	–	5.4696(8)	–
5	1.984	+	–	5.4680(12)	–

урана, плутония и америция проведены эксперименты, в которых образцы выдерживали при температуре 1000°C в токе газовой смеси 99.9% He + 0.1% H₂ в течении ~1 ч с последующим быстрым охлаждением ячейки и рентгенографированием охлажденных образцов (условия газоконтролируемого анализа на определение кислородного коэффициента O/M). Специальными экспериментами было показано, что при выбранном режиме охлаждения достигнутое при выдержке отношение O/M = 2.00 сохраняется. Таким образом, по величине параметра кристаллической решетки (ПКР) охлажденного образца можно судить об образовании твердого раствора. Определение кислородного коэффициента проведено в пяти партиях образцов, основные характеристики которых представлены в табл. 2.

Образцы 1.1, 1.2, 1.3 и 2 не содержали Am. Образцы 1.1–1.3 – это образец одного и того же исходного состава: 1.1 – не прокаленный, 1.2 – после термообработки при 570°C, 1.3 – после термообработки при 1000°C. Содержание плутония в образцах представлено в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ дифракционной картины показал присутствие в образцах либо одной, либо двух фаз (обозначенных в табл. 1. Φ₁ и Φ₂), характерных для простых или смешанных оксидов, образованных на основе UO₂ (фаза Φ₁) или PuO₂ (фаза Φ₂). В большинстве случаев образцы были двухфазные (15 проб, табл. 1), хотя следует заметить, что присутствие в образце второй флюоритоподобной фазы в количестве менее 1 об%, как правило, не обнару-

живается на порошковых рентгенограммах. Некоторые пробы содержали вторую фазу в следовых количествах, и для нее измерение ПКР с необходимой точностью оказалось невозможным.

Дублеты K_{α_1, α_2} на задних углах разрешались, хотя и не были острыми, что свидетельствует о некоторой дефектности кристаллической структуры. Погрешность в определении ПКР определяется кристаллическостью проб; совершенство структуры, в свою очередь, зависит от технологических условий осаждения или электроосаждения ядерных материалов. Как видно из таблицы, параметр a_1 кристаллической гранцентрированной кубической решетки фазы Φ₁ для различных образцов находится в пределах 5.4646–5.4725 Å, что соответствует кристаллической фазе твердого раствора, образованной на основе диоксида урана ($a = 5.4705$ Å [24]). ПКР фазы Φ₂ находятся в пределах 5.4001–5.4127 Å, что соответствует фазе твердого раствора, образованной на основе диоксида плутония ($a = 5.3960$ Å [25]). Из табл. 2 видно, что в случае образцов 1.2 и 4 фаза Φ₁ соответствует твердому раствору на основе диоксида урана с ПКР меньшим, чем у стехиометрического диоксида урана. В случае образцов 2 и 3 ПКР близок к ПКР стехиометрического UO₂.

Присутствующие в образцах 1.2 и 2 фазы Φ₂ (табл. 2) имеют ПКР больший, чем у стехиометрического PuO₂, и представляют собой твердые растворы на основе PuO₂. Обогащенных фаз, содержащих Am с параметром решетки, близким к AmO₂, методом РФА не обнаружено.

Таким образом, указанные твердые растворы могут представлять собой либо оксиды типа (U, Pu,

$\text{Am})\text{O}_{2-x}$ с возможным включением в решетку атомов Am, либо многофазную смесь, состоящую из фаз Φ_1 и Φ_2 .

Для образца 1.2, не содержащего Am, по закону Вегарда [26, 27] оценено содержание U и Pu в оксидных твердых растворах. ПКР фазы Φ_1 $a_1 = 5.4695 \text{ \AA}$ соответствует содержанию 1.5% PuO_2 в UO_2 , а ПКР фазы Φ_2 $a_2 = 5.3981 \text{ \AA}$ – содержанию ~3% UO_2 в PuO_2 .

Поскольку в большинстве случаев, по данным РФА, образцы смешанного топлива представляли собой двухфазные смеси, следует сделать несколько предварительных замечаний об интерпретации результатов газокислотометрического определения O/M в рамках используемой методики, пригодной, строго говоря, для анализа однофазных образцов.

Как правило, эффекты окисления–восстановления, относящиеся к разным фазам, протекают в ограниченном временном интервале и накладываются друг на друга. По этой причине, а также из-за отсутствия точных данных по количественному фазовому составу невозможно определить величину эффекта, относящегося к той или другой фазе. На практике регистрируется общее количество кислорода, выделяемое или поглощаемое образцом в целом. Таким образом, в результате определяется усредненное валовое значение кислородного показателя. В случае однофазного образца отклонение от стехиометрии $\text{O}/\text{M} = 2.000$ вычисляется по формуле (3).

Учитывая, что $p \ll m$, эту формулу можно представить в виде приближенного равенства (4):

$$X \approx X^* = \frac{p}{m} \cdot K, \quad (4)$$

где K – постоянный для данного образца коэффициент.

Для многофазных смесей величину X (X^*) можно интерпретировать следующим образом. Она характеризует в некотором масштабе количество кислорода, поглощаемое (или выделяемое) образцом на единицу массы при заданном кислородном потенциале газовой фазы. Реальное же отклонение от стехиометрии для каждой из фаз, входящих в состав смеси, может при этом отличаться от X^* . Таким образом, для многофазных смесей величина X перестает быть корректной физико-химической ха-

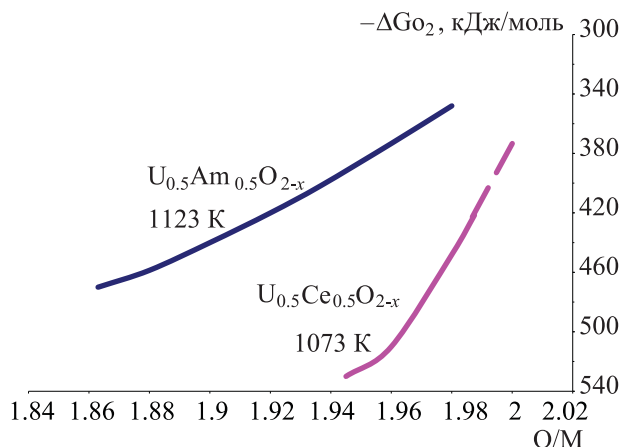


Рис. 1. Кислородные потенциалы как функции отношения O/M в смешанных достехиометрических (U, Am)- и (U, Ce)-оксидах [28, 35].

рактеристикой, каковой она является для гомогенного однофазного оксида.

Распределение Am между флюоритными фазами партий гранулята МОКС-топлива методом РФА определить затруднительно. Имеющиеся в литературе сведения о природе смешанных (U, Am)- и (U, Pu, Am)-оксидов и их кислородных потенциалах весьма ограничены [28–31]. Тем не менее, сравнительный литературный анализ систем кислородных потенциалов оксидов $(\text{U}, \text{Am})\text{O}_{2-x}$, с одной стороны, и оксидов типа $(\text{U}, \text{An})\text{O}_{2-x}$ и $(\text{U}, \text{PЗЭ})\text{O}_{2-x}$, где $\text{An} = \text{Pu}, \text{Np}$, а $\text{PЗЭ} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$, с другой стороны [32–39], позволяет сделать два важных вывода. Во-первых, кислородные потенциалы сходных по составу (U, Pu)- и (U, Np)-оксидов гораздо ниже, чем кислородные потенциалы соответствующих достехиометрических (U, Am)-оксидов. Во-вторых, кислородные потенциалы $(\text{U}, \text{Am})\text{O}_{2-x}$ близки по величине кислородным потенциалам оксидов (U, PЗЭ) O_{2-x} [29], хотя между ними и нет полной аналогии и имеются различия, наиболее полно количественно проявляющиеся для Ce и Am. Рис. 1 иллюстрирует эту ситуацию. Видно, что при общем сходном характере зависимости $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ от O/M различия в величинах кислородных потенциалов достигают 100–130 кДж/моль.

Качественно сходная картина наблюдается и для простых достехиометрических оксидов AmO_{2-x} и CeO_{2-x} . На рис. 2 приведены кривые для изотерм давления диссоциации этих оксидов для близких температур по данным работ [40, 41]. Существенное количественное различие, однако, в том, что

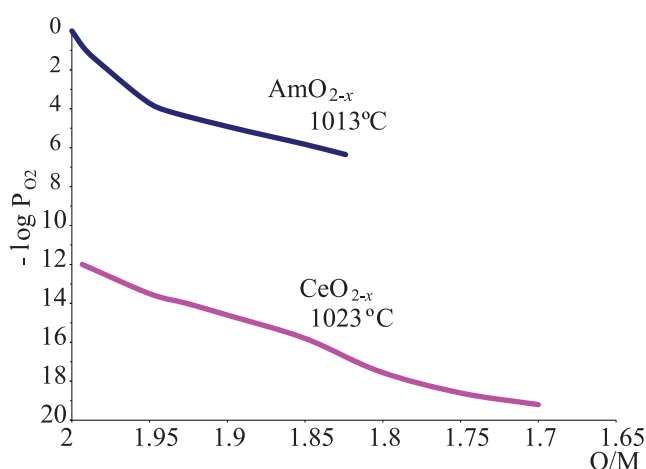


Рис. 2. Изотермы давления диссоциации оксидов AmO_{2-x} [40] и CeO_{2-x} [41].

равновесное давление для AmO_{2-x} на несколько порядков выше, чем для CeO_{2-x} .

Следует отметить далее, что фазовые соотношения в системе $Am-O$ [42–45], несмотря на некоторые различия, близки к соответствующим соотношениям в системе $Ce-O$ [40]. Это положение кажется особенно естественным после идентификации и изучения в системе $Am-O$ промежуточной нестехиометрической фазы с составом $AmO_{1.71}$ (*i*-форма) [46], которая существует также и в системах $Ce-O$, $Pr-O$, $Tb-O$ [47]. Таким образом, системы $Am-O$ и $Ce-O$, имеющие устойчивые степени окисления катионов $3+$ и $4+$, демонстрируют определенное качественное сходство при одновременном заметном количественном различии в величинах парциальных термодинамических свойств кислорода. Это обстоятельство наталкивает на мысль использовать оксид Ce в качестве имитатора поведения оксида Am в условиях газокүлонометрического эксперимента.

Нами проведены пробные эксперименты по изучению поведения диоксида церия в условиях газокүлонометрического анализа. Использовали заводской реактив CeO_2 с параметром кристаллической решетки $a = 5.4113 \text{ \AA}$. Были записаны кривые титрования нескольких проб, которые показали наличие только одного большого эффекта с выделением кислорода. Во всех случаях конечная стехиометрия оксида соответствовала формуле $CeO_{1.875}$. Отношение $O/Ce = 1.875$ согласуется с данными рис. 1, где $O/Ce = 1.87$ соответствует парциальному давлению кислорода $P_{O_2} = 10^{-15}$ атм, т.е. парциальному давлению

кислорода в зоне реакционной ячейки в наших экспериментах. Отсюда следует, что при 1000°C в токе $99.9\% \text{ He} + 0.1\% \text{ H}_2$ оксид церия находится в области гомогенности флюоритоподобной фазы CeO_{2-x} и имеет состав $CeO_{1.875}$ [41].

Принимая во внимание эти данные и возможную аналогию в поведении оксидов Ce и Am , мы полагаем, что в случае присутствия в образце отдельных оксидных фаз америция в форме AmO_2 (*F*-форма) и AmO_{2-x} (α -форма) во время газокүлонометрического эксперимента они будут терять кислород и переходить в оксиды с меньшим содержанием кислорода. Ответить на вопрос, какому конечному составу будет отвечать оксид америция, можно попытаться, используя данные работ [48, 49], в которых наиболее полно суммированы данные по кислородному потенциалу и фазовым соотношениям в системе америций–кислород. С учетом равновесного кислородного потенциала газовой смеси в наших экспериментах (-370 кДж/моль) оксид америция при температуре 1000°C придет, согласно работе [48], к составу около $AmO_{1.54}$, что соответствует по фазовой диаграмме двухфазной области $A + C'$, где A – гексагональная высокотемпературная форма полукторного оксида Am_2O_3 , а C' – кубическая высокотемпературная модификация того же оксида состава $AmO_{1.5+x}$. Если америций входит в состав гомогенного твердого раствора типа $(U, Pu, Am)O_{2\pm x}$, в котором превалирует уран, то конечной формой оксида, как показано выше, является флюоритоподобная *F*-форма (фаза Φ_1). Она будет либо стехиометричной, либо, возможно, с некоторым небольшим дефицитом кислорода, т.е. $(U, Pu, Am)O_{2-x}$, что согласуется с термодинамическими оценками, данными в работе [31]. Преобладание же плутония в этой фазе приведет к заметному повышению кислородного потенциала оксида [32], причем в этом же направлении будет влиять, очевидно, и добавка америция. Поэтому, конечная форма оксида, скорее всего, будет иметь O/M , заметно сдвинутое от 2 в сторону достехиометрического оксида.

Результаты газокүлонометрического анализа, представленные в табл. 2, показывают, что среднее значение «валового» кислородного коэффициента для всех исследованных образцов оказалось меньше двух, т.е. образцы «условно» достехиометричны.

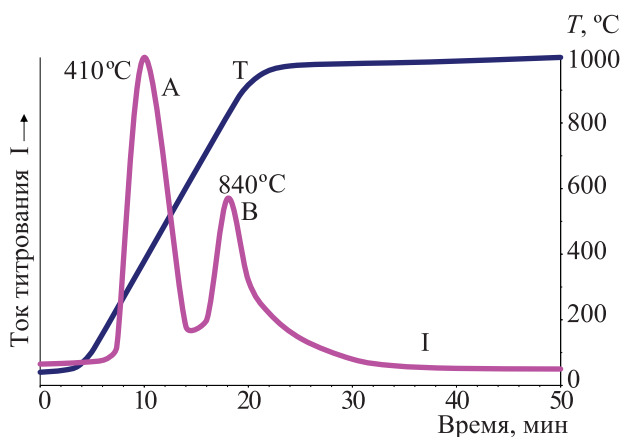


Рис. 3. Кривая газокюлометрического титрования образца 1.1. Тип 1.

Кривые титрования можно подразделить на два типа. На рис. 3 приведена кривая титрования одной из проб образца 1.2, условно отнесенная к типу 1. На ней присутствуют только два примерно равных по интенсивности пика окисления (пики с возрастанием тока титрования) А и В с максимумами при ~ 410 и $\sim 840^\circ\text{C}$ соответственно. На рис. 4 приведена кривая титрования образца 2, отнесенная ко второму типу. На ней кроме двух мощных пиков окисления II и IV с максимумами ~ 410 и $\sim 900^\circ\text{C}$ имеются еще два пика восстановления I и III меньшей мощности с максимумами при ~ 200 и $\sim 750^\circ\text{C}$ соответственно. Аналогичные кривые типа 2 с незначительными вариациями имеют образец 3 (табл. 2). Большинство проб образца 4 показали кривую типа 1, но некоторые пробы этого образца показали кривую типа 2, причем пики восстановления I и III выражены в меньшей степени. Кривые титрования образца 5 в основном схожи с кривой типа 1, но иногда на них проявляется весьма слабый пик с выделением кислорода при $\sim 200^\circ\text{C}$.

В случаях, когда кривые титрования имеют сложную структуру, обычно возникает вопрос о принадлежности того или иного эффекта к реакции исследуемого оксида с газовой фазой: не вызваны ли эти эффекты реакциями с газовой фазой неких посторонних примесей или же некими посторонними реакциями без участия основной оксидной матрицы? В данном случае для доказательства принадлежности эффекта можно использовать тот факт, что параметр кристаллической решетки флюоритоподобных фаз «чистых» оксидов урана и плутония или их твердых растворов зависят от содержания

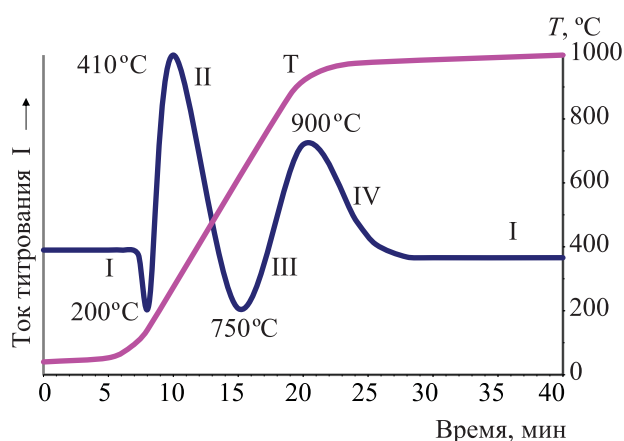


Рис. 4. Кривая газокюлометрического титрования образца 2. Тип 2.

кислорода, т.е. от отношения О/М. Нами были проведены сравнительные измерения ПКР образца 1.1 в исходном состоянии, а также после нагрева до 570°C (образец 1.2 после эффекта А, рис. 3) и после нагрева до 1000°C (образец 1.3), т.е. после завершения реакции в эксперименте ГКА. Из табл. 2 видно, что как ПКР фазы Φ_1 так и ПКР фазы Φ_2 изменяются после 570 и еще больше после 1000°C , причем конечное изменение больше для фазы Φ_2 , богатой плутонием. Интересна тенденция в изменении ПКР обеих фаз. ПКР фазы Φ_1 (богатой ураном) с учетом погрешности измерения меняется очень мало в сторону увеличения и почти приближается к ПКР чистого диоксида урана ($a = 5.4705 \text{ \AA}$). Увеличение ПКР свидетельствует о том, что идет реакция выделения кислорода и оксид претерпевает изменение типа $(\text{U}_{1-z}\text{Pu}_z)\text{O}_{2+x} \rightarrow (\text{U}_{1-z}\text{Pu}_z)\text{O}_{2.00}$ (здесь $z \approx 0.015$). По-видимому, этот эффект весьма мал, поскольку не проявляется самостоятельно на кривые титрования ГКА. Таким образом, фаза Φ_1 , богатая ураном, является либо стехиометрическим, либо слегка сверхстехиометрическим диоксидом. ПКР фазы Φ_2 , богатой плутонием, заметно уменьшается, приближаясь к ПКР стехиометрического PuO_2 ($a = 5.3960 \text{ \AA}$), причем ПКР меняется как после первой стадии А, так и после второй стадии реакции В. Уменьшение ПКР свидетельствует о том, что происходит поглощение кислорода оксидом и он претерпевает изменение типа $(\text{Pu}_{1-z}\text{U}_z)\text{O}_{2-x} \rightarrow (\text{Pu}_{1-z}\text{U}_z)\text{O}_{2.00}$ (здесь $z \approx 0.03$). Таким образом, совокупность данных рентгенофазового и газокюлометрического анализов свидетельствует о том, что, во-первых, оба эффекта А и В относятся к реакциям основных оксидных фаз, а

во-вторых, что общая достехиометричность образца 1.1 определяется вкладом фазы F_2 , образованной на основе диоксида плутония.

Весьма примечательной, на наш взгляд, является кривая титрования типа 2 (рис. 4), где кроме эффектов окисления, присутствуют также и эффекты восстановления. Обычно узкие пики с выделением кислорода небольшой мощности при низких температурах (пик I) характерны для восстановительных процессов, протекающих при этих условиях в высших оксидах урана (U_3O_8 , U_3O_7 , U_4O_9 и др.). Следовательно, не исключается присутствие в этих образцах какого-то небольшого количества высших оксидов. Этот факт не исключается, так как электрокристаллизация урана происходит из окисленного хлором расплава, где уран содержится в форме уранилхлорида UO_2Cl_2 . С другой стороны, с учетом кислородных потенциалов простых и смешанных оксидов америция нам представляется более вероятной гипотеза о том, что пики восстановления (особенно при 750°C) связаны с потерей кислорода кристаллической фазой на основе оксида америция. При этом оксид с большим содержанием кислорода (например, AmO_2 , AmO_{2-x}) переходит в оксид с меньшим содержанием кислорода (возможно, в $\text{AmO}_{1.5+x}$, Am_2O_3 или их смесь, о чем упоминалось выше). К сожалению, имеющихся экспериментальных данных недостаточно, чтобы делать заключения как об исходной, так и о конечной форме оксида америция. Тем не менее, характер кривых титрования Am-содержащих оксидов показывает, что не исключается присутствие Am в них в виде самостоятельной оксидной фазы. В большей степени это заключение касается образцов 2 и 3, в меньшей степени – образца 4, хотя и для него это предположение не исключается. Рентгенографическая однофазность всех проб образца 4, ПКР после приведения их к $\text{O}/\text{M} = 2.00$, а также принадлежность кривых газодулометрического титрования в большинстве своем к типу 1 является аргументами в пользу того, что образец 4 в основной своей массе представляет собой твердый раствор оксидов Pu и Am в матрице оксида урана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что катодные осадки, полученные методом совместной

кристаллизации из расплавов хлоридов щелочных металлов, являются либо однофазными, либо двухфазными, во всех случаях на основе фаз типа флюорита. Двухфазность отчетливо проявляется при повышенном содержании плутония в расплаве (5–50 мас%) и выражается в образовании твердых растворов на основе оксидов UO_2 и PuO_2 . Отдельно образованных фаз оксидов америция не обнаружено. Однако характер кривых титрования газодулометрии образцов с америцием, где, кроме пиков окисления, присутствуют и пики восстановления, дает основание полагать, что наличие в этих образцах примеси самостоятельных оксидных фаз америция не исключается. С другой стороны, для некоторых Am-содержащих проб (образец 4) данные допускают интерпретацию их как однофазных продуктов.

Метод ГКА позволяет контролировать кислородный коэффициент МОКС-топлива в целом, в том числе и с добавками америция. Метод позволяет определять кислородный коэффициент топлива с необходимой погрешностью в соответствии с требованиями технических условий при его производстве. Контроль равномерности распределения америция по отдельным фазам топлива при его содержании до 5 мас% является предметом отдельных исследований другими методами.

Совместно результаты РФА и ГКА показывают, что эти методы хорошо дополняют друг друга при изучении состава и строения простых и смешанных оксидов, образованных на основе диоксидов урана и плутония. В ряде случаев ГКА, являясь более чувствительным к малому присутствию других фаз, дополняет выводы о фазовом составе, сделанном на основе РФА. С другой стороны, измерения ПКР исходных и термообработанных оксидов позволяет уточнять состав образующихся соединений и природу эффектов на кривых ГКА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eving R.C., Weber W.J., Lian J. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95, N 11. P. 5949–5971.*

2. *Шадрин А.Ю., Иванов В.Б., Скунов М.В., Троянов В.М., Жеребцов А.А.* // Атом. энергия. 2016. Т. 121. № 2. С. 90–97.
3. *Троянов В.М., Кислый В.А.* // Атом. энергия. 2018. Т. 124, № 5. С. 261–264.
4. *Bychkov A.V., Mayorshin A.A., Skiba O.V.* // Proc. Specialists Meet. «Use of Fast Reactors for Actinide Transmutation», Obninsk, Sept. 22–24, 1992. IAEA TECDOC 693. Vienna, 1993. P. 118.
5. *Власкин Г.Н., Рачков В.И., Хомяков Ю.С.* // Атом. энергия. 2014. Т. 117, № 5. С. 262–266.
6. *Minato K., Akabori M., Takano M., Arai Y., Nakajima K., Itoh A., Ogawa T.* // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 320. P. 18–24.
7. *Грачев А.Ф., Жеребцов А.А., Забудько Л.М., Хомяков Ю.С., Шадрин А.Ю., Глушенков А.Е., Скунов М.В.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2017. Вып. 4 (91). С. 140–150.
8. *Бычков А.В., Маёришин А.А., Скиба О.В., Породнов П.Т., Кислый В.А.* // Сб. тр. ГНЦ РФ «НИИАР». Дмитровград, 1994. Вып. 1. С. 50–56.
9. *Кормилицын М.В., Бычков А.В.* // Первая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Дубна, 17–10 мая 1994 г. С. 176.
10. *Bychkov A.V., Skiba O.V., Porodnov P.T., Kormilitzin M.V., Babikov L.G.* // Proc. Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems Global'95. Versailles, Sept. 11–14, 1995. Vol. 1. P. 516–523.
11. *Кормилицын М.В., Вавилов С.К., Бычков А.В., Породнов П.Т., Скиба О.В.* // Вторая Рос. конф. по радиохимии: Тез. докл. Дмитровград, 27–31 октября 1997 г. С. 184–185.
12. *Bychkov A.V., Skiba O.V., Mayershin A.A., Kisly V.A., Vavilov S.K., Kormilitzin M.V., Demidova L.S., Babikov L.G., Kuznetsov R.A.* // Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems Global'97. Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, Oct. 5–10, 1997. Vol. 1. P. 657–662.
13. *Кормилицын М.В., Бычков А.В., Скиба О.В., Томилин С.В.* // Третья Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000»: Тез. докл. СПб., 28 ноября–1 декабря 2000 г. С. 150–151.
14. *Kormilitzyn M.V., Vavilov S.K., Bychkov A.V., Skiba O.V., Chistyakov V.M., Tselichshev I.V.* / Proc. Int. Conf. on Scientific Research on the Back-End of the Fuel Cycle for the 21 Century: Atalante 2000. Avignon (France), Oct. 24–26, 2000. Paper P6–12.
15. *Mayorshin A.A., Kisly V.A., Shishalov O.V., Yefimov V.N., Zhemkov L.I., Teykovtsev A.A., Dvoretzky V.G., Novoselov E.A.* // Global'2001 Int. Conf. «Back-End of the Fuel Cycle: from Research to Solution». Paris, France, Sept. 9–13, 2001. Topic 1.2.9.
16. *Mayorshin A.A., Bychkov A.V., Kormilitzyn M.V., Kisly V.A., Shishalov O.V., Yefimov V.N., Zhemkov I.Y., Teykovtsev A.A., Dvoretzky V.G., Novoselov E.A.* // Proc. 7 Information Exchange Meet. Jeju, Republic of Korea, Oct. 14–16, 2002. P. 571–580.
17. *Bychkov A.V., Skiba O.V., Mayorshin A.A., Kormilitzyn M.V.* // Proc. 7 Information Exchange Meet. Jeju, Republic of Korea, Oct. 14–16, 2002. P. 295–307.
18. *Бычков А.В., Скиба О.В., Маёришин А.А., Кормилицын М.В., Шишалов О.В., Жемков И.Ю., Кислый В.А., Бабиков Л. Г.* // Четвертая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003»: Тез. докл. Озерск, 20–25 октября 2003 г. С. 128–129.
19. *Ишунин В.С., Мишутин В.В., Феоктистова С.И.* // Отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2011 году. ОАО «ГНЦ НИИАР». Дмитровград, 2012. ISBN 978-5-94831-124-1. С. 125–126.
20. *Азаров Л., Бургер М.* Метод порошка в рентгенографии. М.: Изд-во иностран. литературы, 1961.
21. *Бутвин В.К., Баранов А.Ю., Голушко В.В., Капищев И.И.* // ПТЭ. 1982. № 6. С. 208.
22. *Яковенко А.Г., Баранов А.Ю., Филиппов А.Н.* // Новые технологии для энергетики, промышленности и строительства. Дмитровград, 2002. Вып. 5. С. 77–85.
23. *Томилин С.В., Лялюшкин Н.В., Елесин А.А., Малов Е.Н., Волков Ю.Ф., Тимофеев Г.А.* // Сб. тр. ГНЦ НИИАР. Дмитровград, 1996. Вып. 2. С. 85–95.
24. *Teske K., Ullman H., Rettig D.* // J. Nucl. Mater. 1983. Vol. 116. N 2/3. P. 260–266.
25. *Tetenbaum M.* // Plutonium Chem. Symp. 184th Meet. Amr. Chem. Soc. Washington DC, 1983. P. 109–122.
26. *Лавес Ф.* // Теория фаз в сплавах. М.: Металлургия, 1961. С. 1–199.
27. *Vegard L.* Z. Phys. 1921. Bd 5. p. 17–26.
28. *Bartscher W., Sari C.* // J. Nucl. Mater. 1983. Vol. 118. P. 220–223.
29. *Mayer K., Kanellakopoulos B., Nagele J., Koh L.* // J. Alloys Compd. 1994. Vols. 213/214. P. 456–459.
30. *Epifano E.* Study of the U–Am–O Ternary Phase Diagram. Inorganic Chemistry. Univ. Paris-Saclay, 2017.
31. *Osaka M., Namekava T., Kurosaki K., Yamanaka S.* // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 344. P. 230–234.
32. *Besmann T.M., Lindemer T.B.* // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 489–504.

33. *Bartscher W., Sari C.* // J. Nucl. Mater. 1986. Vol. 140. P. 91–93.
34. *Norris D.I.R., Kay P.* // J. Nucl. Mater., 1983. V. 116. P. 184–194.
35. *Nagarajan K., Saha R., Yadav R. Rajagopalan S., Kutty K.V.G., Saibata M., P.R.Vasudeva Rao, Mathews C.K.* // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 242–249.
36. *Lindemer T.B., Brynestad J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1986. Vol. 69, N 12. P. 867–876.
37. *Une K., Oguma M.* // J. Nucl. Mater. 1982. Vol. 110. P. 215–222.
38. *Une K., Oguma M.* // J. Nucl. Mater. 1983. Vol. 115. P. 84–90.
39. *Une K., Oguma M.* // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 131. P. 88–91.
40. *Chikalla T.D., Eyring L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. Vol. 29. P. 2281–2293.
41. *Bevan D.J.M., Kordis J.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. Vol. 26. P. 1509–1523.
42. *Chikalla T.D., Eyring L.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 133–145.
43. *Sari C., Zamorani E.* // J. Nucl. Mater. 1970. Vol. 37. P. 324–320.
44. *Chikalla T.D., Turcotte R.P.* // National Bureau of Standards Special Publication 364. Solid State Chemistry. Proc. 5th Materials Research Symp. July 1972. P. 319–330.
45. *Thiriet C., Konings R.J.M.* // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 320. P. 292–298.
46. *Лялюшкин Н.В., Судаков Л.В., Баранов А.Ю., Шимбарев Е.В., Капищук И.И.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 1. С. 28–33.
47. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических окислов. М.: МГУ, 1974.
48. *Casalta S., Matzke Hj., Burghartz M., Prunier C., Ingold F.* // Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems Global'97. Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, Oct. 5–10, 1997. Vol. 2. P. 1371–1376.
49. *Casalta S., Matzke Hj., Prunier C.* // Global'1995 Int. Conf.: Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems. Paris, Sept. 11–14, 1995. Vol. 2. P. 1667–1674.