

Михальчик Владимир Валерьевич

**ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МОДЕЛЬНОГО НИТРИДНОГО
ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ УРАНА**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Автор:



Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель – кандидат технических наук, доцент
Тенишев Андрей Вадимович
доцент НИЯУ МИФИ

Официальные оппоненты – Крюков Ф.Н., д.ф.-м.н, профессор,
заместитель начальника отделения реакторного
материаловедения ОАО «ГНЦ РФ - НИИАР»

Рисованный В.Д., д.т.н., профессор,
директор по научному развитию- научный
руководитель по физико-энергетическому
направлению АО «Наука и инновации»
государственной корпорации Росатом

Плаксин О.А., д.ф.-м.н, начальник отдела ФГУП
ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им.
А. И. Лейпунского


Защита состоится «13» ноября 2019 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета «МИФИ.01.03» НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан « __ » _____ 2019 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного
совета



Куликов Е.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Проектирование реакторов на быстрых нейтронах IV поколения в настоящее время привлекает большое внимание научного и инженерного сообществ. Характерной особенностью этих реакторов является реализация замкнутого топливного цикла. Научно-исследовательская деятельность в Российской Федерации в течение последних лет сосредоточена на реакторах со свинцовым теплоносителем и ядерным топливом на основе нитрида урана (проект «Прорыв»). Данный тип реакторов относительно быстро развивается и рассматривается как наиболее перспективный в настоящее время. При этом следует отметить, что нитридное топливо менее изучено, чем широко используемое оксидное. Нитридное ядерное топливо имеет более высокую плотность делящегося вещества (например, плотности $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_2$ и $(U_{0,8}Pu_{0,2})N$ при комнатной температуре составляют $9,75 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и $13,5 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, соответственно) и высокую теплопроводность (при 1000 К: $20,6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для UN и $3,5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ для UO_2) по сравнению с обычным оксидным топливом. Высокая линейная мощность твэлов в реакторах на быстрых нейтронах (до 42 кВт/м в свинцово-охлаждаемых реакторах и до 54 кВт/м в реакторах с натриевым охлаждением) приводит к увеличению тепловой нагрузки на ядерное топливо по сравнению с реакторами на тепловых нейтронах (среднее значение для реактора PWR $\sim 15\text{--}20$ кВт/м). Поэтому хорошая теплопроводность (что означает большую достижимую линейную мощность) и большая плотность (то есть возможность создать меньший размер активной зоны реактора) являются ключевыми аргументами при обосновании использования нитридного топлива. При этом есть некоторые недостатки, а именно: несовместимость нитридов с воздухом и водой, наработка изотопа ^{14}C , а также низкая термохимическая стабильность. Проблема термохимической стабильности является одной из наиболее острых, и до сих пор до конца не разрешена. Ситуация усугубляется тем, что данный процесс является слабо изученным.

Имеющийся опыт эксплуатации тепловыделяющих сборок с топливом на основе мононитрида урана в реакторах на быстрых нейтронах (БОР-60, БР-10, EBR-II, FFTF, DFR, Phenix, JMTR и JOYO) выявил один из важнейших недостатков: разгерметизацию и разрушение твэлов при повышении выгорания более 9 % т.а. Послереакторные исследования разрушенных твэлов показали, что существуют две проблемы: распухание топливного сердечника (т.е. возникновение контакта топливо-оболочка) и коррозия оболочки. В свою очередь коррозия может быть результатом низкой термохимической стабильности нитридного топлива. Однако, существующие на данный момент прогнозы по стабильности нитридного топлива в рабочих условиях отрицают подобное воздействие. Тем не менее, ввиду малой изученности проблемы термохимической стабильности в процессе внешнего воздействия (перепады температур, накопление продуктов деления и пр.) или в связи с возможными технологическими отклонениями от ТУ (окисление при производстве, наличие остаточного углерода в составе топлива) возможно изменение физико-химических свойств топлива и, в крайнем случае (например, при аварийном режиме), его разложение.

В процессе производства или рефабрикации при спекании нитридного топлива проблема термохимической стабильности также актуальна. Спекание нитридного топлива предполагает использование высоких температур (до 2100 °С). При данных температурах смешанное нитридное топливо будет испаряться с очень высокой скоростью, что недопустимо. Проблему разложения и испарения при спекании пытаются решать введением азота в газовую среду спекания. Задача подбора температурно-временных режимов и состава газовой среды спекания усложняется отсутствием исследований термохимической стабильности в динамических условиях. Попытки решить эту проблему, исходя только из термодинамических предпосылок, могут приводить к ошибочным результатам, так как процесс разложения и испарения нитридного ядерного топлива является сложным, многостадийным и зависящим как от химического состава материала, так и от структурных факторов.

Изучение смешанного уран-плутониевого топлива, содержащего минорные актиниды, сталкивается с необходимостью проведения работ в защитных боксах, что сильно усложняет и удорожает проведение экспериментов. Предварительные результаты (фазовый состав, теплофизические свойства и т.п.) можно получить на основе модельных материалов, в которых активные элементы (Pu, Am и т.д.) заменены элементами-имитаторами. Такой способ широко применяется для исследования оксидного топлива. Для отработки различных технологических режимов при производстве ядерного топлива часто прибегают к применению имитаторов, не содержащих высокоактивные делящиеся материалы (уран или плутоний), например, известна замена плутония церием. Использование подобного приема не всегда обосновано, так как невозможно достичь полного совпадения всех физико-химических свойств исследуемого материала и имитатора, однако это освобождает от необходимости работы с высокоактивными или токсичными материалами и позволяет получать достоверные прогнозы изменения свойств, уменьшив количество необходимых экспериментов с активным материалом.

В этой связи изучение кинетических параметров, а также механизмов испарения и разложения модельного нитридного ядерного топлива на основе урана, является актуальным направлением исследований.

Цель работы

Целью работы явилось выявление закономерностей процесса разложения мононитрида урана и модельного нитридного ядерного топлива на его основе.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

- Обоснованы условия испытаний и разработаны методические рекомендации для исследования термохимической стабильности мононитрида урана с помощью синхронного термического анализатора в комплексе с масс-спектрометром.
- Обоснован набор легирующих элементов для получения различных композиций модельного топлива на основе мононитрида урана.
- Изучены закономерности процесса разложения мононитрида урана и модельного топлива в условиях с низким парциальным давлением азота в среде испытания.
- Изучено влияние различных режимов испытаний образцов на параметры разложения.
- На основе химической кинетики проведен расчет изменений фазового состава мононитрида урана в процессе его разложения.

Научная новизна

1. Впервые разработаны методические рекомендации для исследования термохимической стабильности нитридного ядерного топлива, основанные на комплексном использовании экспериментальных методов, которые обеспечивают достаточную точность и воспроизводимость получения основных кинетических параметров процесса разложения. Предложенные температурно-временные режимы исследования могут применяться в дальнейшем для изучения смешанного нитридного топлива.

2. Впервые выявлены основные закономерности разложения мононитрида урана при различных температурах в гелии. Процесс разложения состоит из двух связанных друг с другом стадий. Начальная стадия характеризуется выделением азота из UN с образованием зародышей второй фазы урана. Последующая стадия процесса разложения характеризуется значительным ростом скорости потери массы. Резкий рост скорости потери массы обусловлен ускоренным образованием жидкого урана по границам зерен при общем обеднении материала по азоту.

3. Впервые показано, что температура начала разложения модельного нитридного ядерного топлива снижается (на ~200 °C) по сравнению с UN без добавок. При температуре 2100 °C скорость потери массы образцами (U,Mm)N по сравнению с UN увеличивается в 5–6 раз.

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты исследования могут быть использованы для выбора температурно-временных режимов испытаний термохимической стабильности смешанного нитридного ядерного топлива или топлива с минорными актиноидами. Полученные результаты дают возможность ОАО «ТВЭЛ», АО «ВНИИНМ» и АО «ГНЦ НИИАР» прогнозировать поведение топлива в твэлах при эксплуатации в номинальных, переходных и аварийных режимах в активной зоне конкретного реактора, что необходимо для лицензирования нитридного ядерного топлива в Ростехнадзоре. Кроме того, полученные данные позволяют оптимизировать его технологию производства. Предложенное описание механизма разложения монокрида урана может быть использовано для поиска методов подавления данного процесса.

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты были использованы при выполнении следующих НИР в рамках проекта «Прорыв»:

- Проект «Разработка современных методик и создание стендов для высокоточных исследований теплофизических и механических характеристик СНУП топлива» в рамках договорных работ с ОАО «ВНИИНМ» и ИПЯТ НИЯУ МИФИ.
- Проект «Дореакторные исследования структуры и свойств нитридных композиций и разработка неразрушающих методик контроля таблеток нитридного смешанного топлива и твэлов» в рамках договорных работ с ГК «Росатом» и ИПЯТ НИЯУ МИФИ.
- Проект «Разработка элементов технологии, неразрушающих и дистанционных методов контроля таблеток и твэлов при рефабрикации нитридного смешанного топлива» в рамках договорных работ с ОАО «ВНИИНМ» и ИПЯТ НИЯУ МИФИ.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Разработанные методические рекомендации для исследования кинетики термохимической стабильности нитридного ядерного топлива, основанные на термогравиметрии, масс-спектрометрии, растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектральном анализе.

2. Выявленные закономерности разложения монокрида урана, происходящего в две стадии, которые накладываются друг на друга и происходят непрерывно.

3. Разработанный способ создания модельного нитридного ядерного топлива на основе урана.

4. Физико-химическая оценочная модель разложения монокрида урана на основе химической кинетики, позволяющая прогнозировать изменение фазового состава UN при различных температурах.

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Достоверность данных по разложению нитридного ядерного топлива подтверждается совпадением результатов нескольких методов анализа (термогравиметрия (ТГ), масс-спектрометрия (МС), растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгеноструктурный анализ, микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) при использовании сертифицированных установок и методик (ASTM, ГОСТ, ТТ – технические требования). Достоверность численного решения задачи химической кинетики подтверждается совпадением полученных трендов с предложенными на основе экспериментальных результатов механизмами разложения монокрида урана. Полученные данные по разложению монокрида урана модельного нитридного топлива на основе урана не противоречат существующим литературным данным и результатам проведенных ранее экспериментов.

Личный вклад автора

Автор лично принимал участие в подготовке образцов UN и модельного нитридного ядерного топлива на основе урана, растровой электронной микроскопии образцов и микрорентгеноспектральном анализе, в интерпретации полученных результатов, написании статей.

Автором лично были выполнены эксперименты по термогравиметрии и масс-спектрометрии, проведены обработка всех полученных данных и необходимые расчеты.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях: «15-я международная школа-конференция «Новые материалы»: Материалы инновационной энергетики: разработка, методы исследования и применение» (г. Москва, 2017 г.); Nuclear Materials (Nu-Mat) Conference 2016 (г. Монпелье, Франция, 2016 г.); Международная школа-конференция «Жизненный цикл материалов: старение и деградация материалов в процессе эксплуатации ЯЭУ» (г. Москва, 2016 г.); TopFuel 2015 Conference (г. Цюрих, Швейцария, 2015 г.); 10-я Международная школа-конференция «Материалы для экстремальных условий эксплуатации: разработка, получение, применение» (г. Москва, 2015 г.); International Symposium «6th Coupling Days on Hyphenated Techniques for Thermal Analysis to Evolved Gas Analysis» (г. Зельб, Германия, 2015 г.); Научные сессии НИЯУ МИФИ – 2015 (г. Москва, 2015 г.) и НИЯУ МИФИ – 2014 (г. Москва, 2014 г.); III Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Высокие технологии в современной науке и технике» (г. Томск, 2014 г.); 11-я Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва, 2013 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 работ, включая 4 работы в журналах, индексируемых в системе цитирования Scopus, 3 работы в ISI Web of Science и 1 статья в журнале из перечня ВАК.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав и выводов. Работа изложена на 116 страницах и содержит 75 рисунков, 1 приложение, 17 таблиц, 43 библиографических названия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и поставленные задачи, указана научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы данные по термохимической стабильности нитридного топлива для реакторов на быстрых нейтронах. Анализ существующей литературы по данному вопросу дает однозначное понимание термодинамических параметров процесса разложения монокрида урана. Тем не менее, это не дает объяснений того, как именно происходит процесс разложения и испарения монокрида урана в реальных условиях. Дополнить существующие данные можно показав закономерности протекания химической реакции, а также выявив основные механизмы, контролирующие этот процесс. В случае добавления нитридов актиноидов в монокрид урана, соединение будет становиться менее термохимически стабильным. Данные по смешанным нитридам менее обширны и многие авторы отмечают, что эта тематика почти не изучена ввиду трудоемкости их получения и исследования.

Во второй главе описаны экспериментальные установки и используемые в работе методы. Показаны основные этапы разработки методики исследования термохимической стабильности нитридного ядерного топлива. Представлена схема изготовления монокрида урана и модельного нитридного топлива на его основе. Исследованы основные параметры исходных образцов.

Монокрид урана. Исследуемые в работе компакты монокрида урана были произведены по заводской штатной программе в НИИ НПО «Луч». Содержание примесей кислорода и углерода в образцах не превышало 0,11 и 0,12 мас.%, соответственно.

Прессовки монокрида урана изготавливали в лаборатории ОНИЛ-709. Синтез UN проводили по методу гидрирования-дегидрирования-азотирования из чистого металлического урана.

Модельное топливо. Для подбора элементов модельного топлива с точки зрения термохимической стабильности необходимым критерием для имитаторов (продуктов деления и плутония) являлось высокое давление насыщенных паров (выше, чем у урана над UN) – например нитриды Nd, Ce, La, Pr и Y. Однако для упрощения процедуры их введения принято решение вводить эквивалентное количество нитрида мишметалла (MmN).

Нитрид мишметалла синтезировался тем же методом, что и UN. После синтеза проводилось смешение порошка MmN с UN и последующее прессование.

Разработка методики исследования. Для определения термохимической стабильности образцов нитридного ядерного топлива проведены испытания на установке STA 449 F1 (синхронная фиксация термогравиметрических данных и масс-спектрометрического сигнала) в потоке гелия высокой чистоты.

Опробованы режимы для определения оптимальной температуры изотермической выдержки при испытании монокрида урана. На первом этапе работы образец, представляющий собой осколок штатной таблетки с начальной массой 1384,65 мг, испытывался последовательно при 1900, 2100 и 2300 °С. Результаты приведены на рисунке 1.

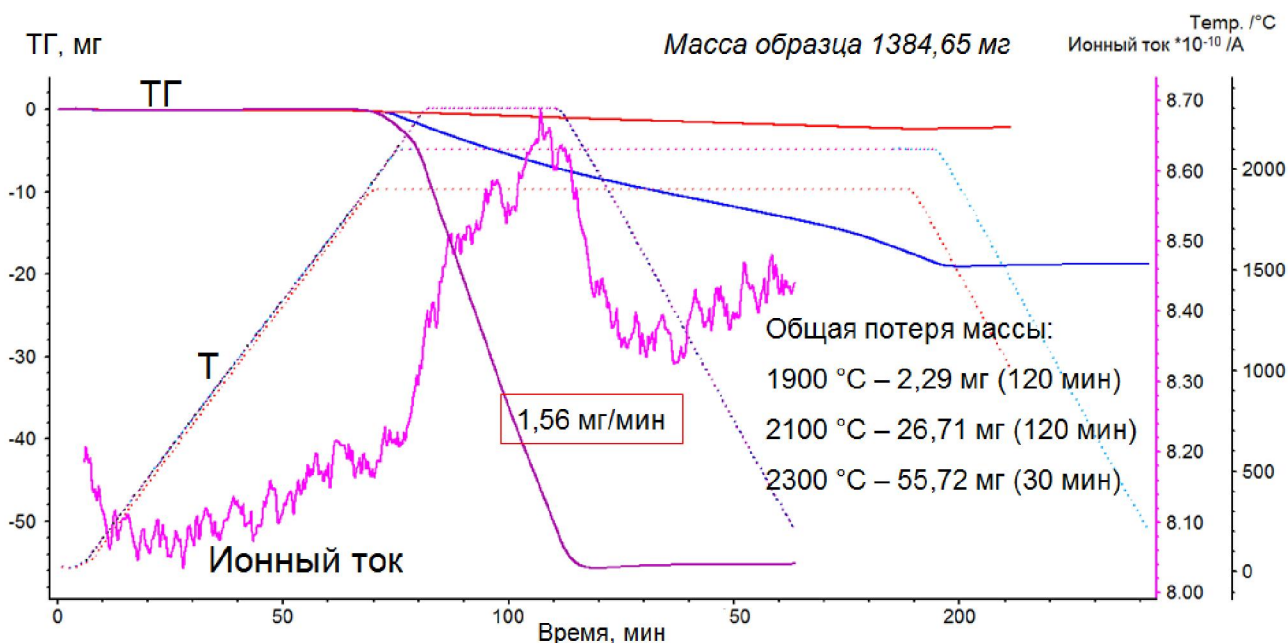


Рисунок 1 – Термогравиметрия образца мононитрида урана, нагретого и отожженного последовательно при температуре 1900, 2100 и 2300 °C

Экспериментальные результаты показали значительное возрастание скорости потери массы и общей потери массы при увеличении температуры испытания. Потеря массы образцом при выдержке 2300 °C, 30 мин, составила 55,72 мг, что в 2,9 и 24 раза больше, чем при двухчасовых изотермических выдержках при 2100 °C и 1900 °C, соответственно. Общая потеря массы в трех экспериментах превысила 85 мг. Учитывая то, что образец близок к стехиометрическому составу, содержание азота в нем составляет около 77 мг. Следовательно, в процессе термического разложения и дальнейшего испарения принимает участие и более тяжелая фракция, которой является выделяющийся жидкий уран.

В эксперименте при 2300 °C произошло взаимодействие держателя образца установки и вольфрамового тигля с компонентами UN с образованием жидкой фазы. Это связано, прежде всего, с образованием эвтектики урана с вольфрамом (рисунок 2). Таким образом, было принято решение исследовать образцы наименьшего размера и ограничить температуру выдержки (менее 2100 °C) для предотвращения подобного взаимодействия. Температурную программу также дополнили изменением режима с программируемого, на режим «термостабильности», в котором задается максимальный процент потери массы образцом на изотермической выдержке.

Результаты, полученные на новом фрагменте образца UN массой 150,02 мг при испытаниях с изотермической выдержкой при 2100 °C в течении часа, представлены на рисунке 3. Видно, что потеря массы происходит в два этапа (аналогично результату при 2100 °C в тестовом эксперименте): начало потери массы наблюдается примерно при 1730 °C, а затем на изотермической выдержке скорость потери массы значительно возрастает (в 4 раза). Общая потеря масса составила 2,8 мг (1,87 %). Повторение эксперимента с образцами схожей массы показало хорошую повторяемость.

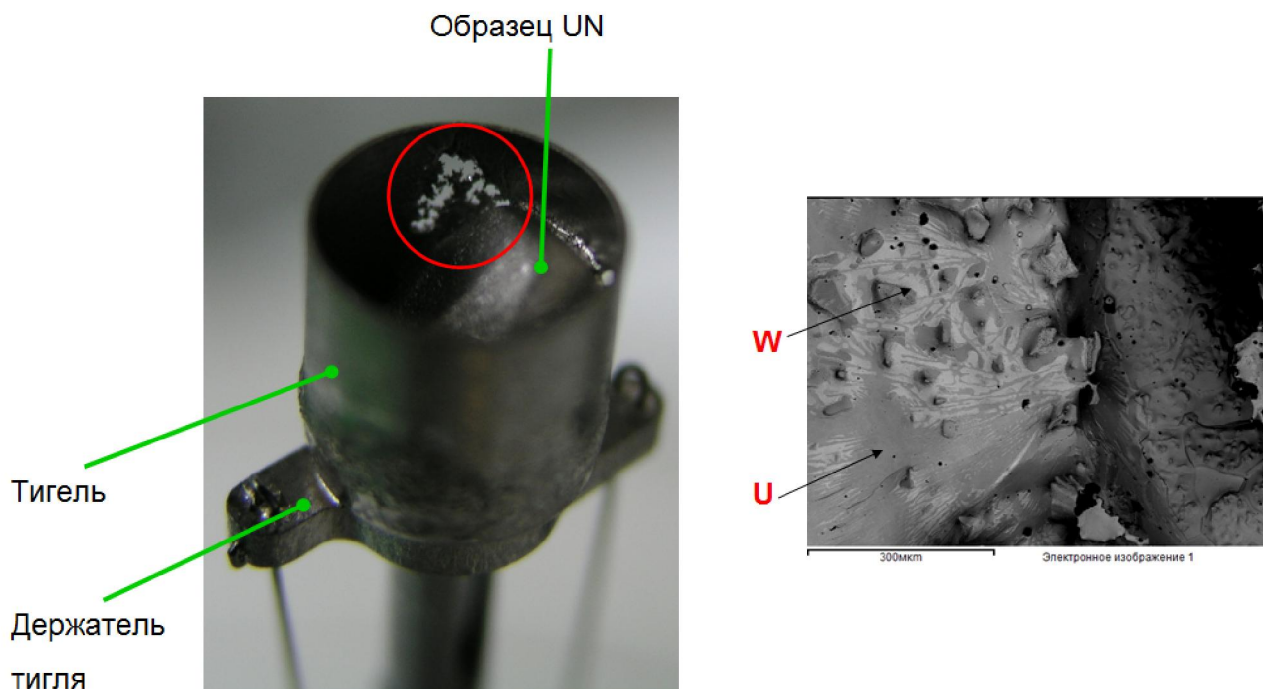


Рисунок 2 – Поврежденный держатель образца с тиглем в результате образовавшегося эвтектического расплава

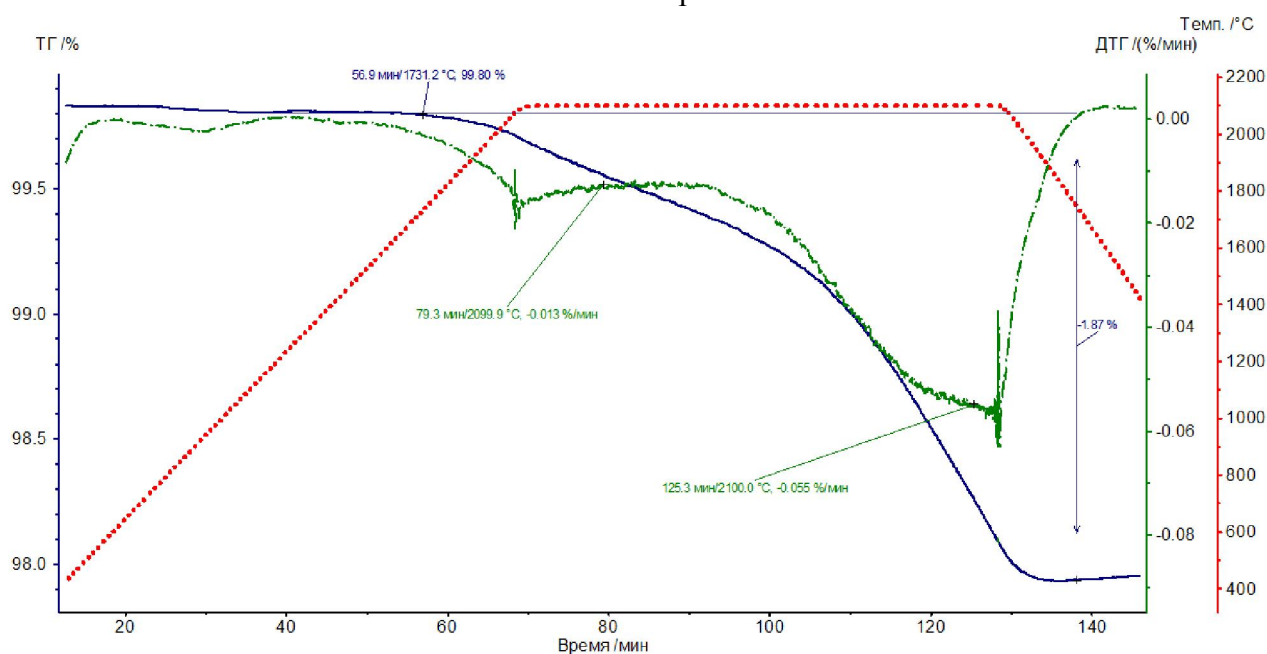


Рисунок 3 – Испытание мононитрида урана при 2100 °C в режиме «Термостабильность»

Растровая электронная микроскопия в комплексе с микрорентгеноспектральным анализом показала, что структура образцов после испытаний содержит по всей поверхности образца равномерно распределенные включения металлического урана (рисунок 4), расположенные в теле зерен. Эти включения имеют различные размеры от 0,1 до 6 мкм. Структура поверхности образца (при малом увеличении) подтверждает значительное разложение материала, особенно по границам зерен.

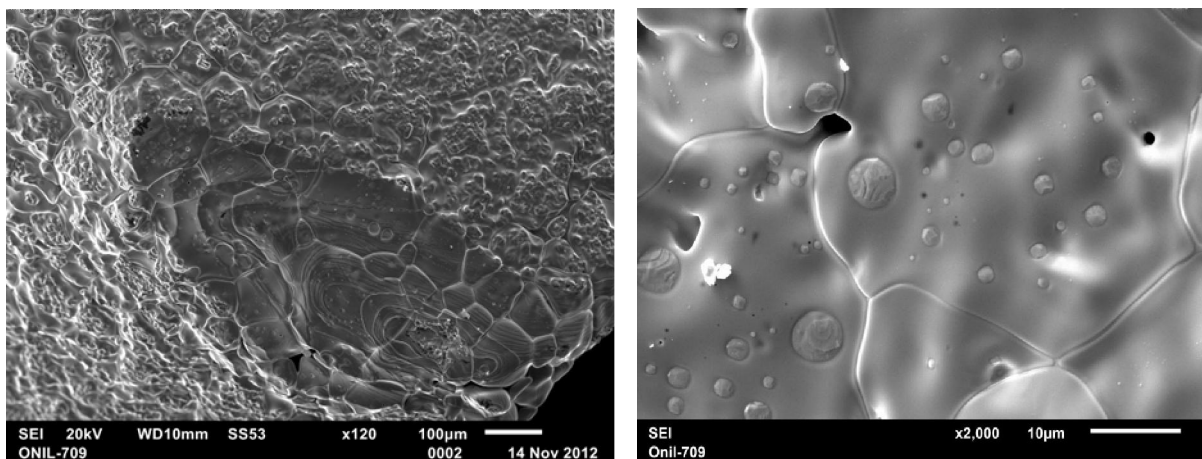


Рисунок 4 – Микроструктура образца мононитрида урана после выдержки при 2100 °С с различными увеличениями

Полученные результаты позволили разработать методику исследования термохимической стабильности нитридного ядерного топлива.

1. Использование комплексного исследования, включающего измерение ТГ, ДТА, МС, РЭМ и рентгенофазовый анализ.
2. Масса образца должна быть 100–300 мг:
 - меньшее значение массы приведет к снижению точности результатов ТГ.
 - превышение количества материала может приводить к повреждению оснастки экспериментального оборудования.
3. Использование режима «термостабильности» в СТА, при котором происходит автоматическая остановка измерения при достижении заранее заданной величины потери массы (рекомендовано 2% от массы образца).

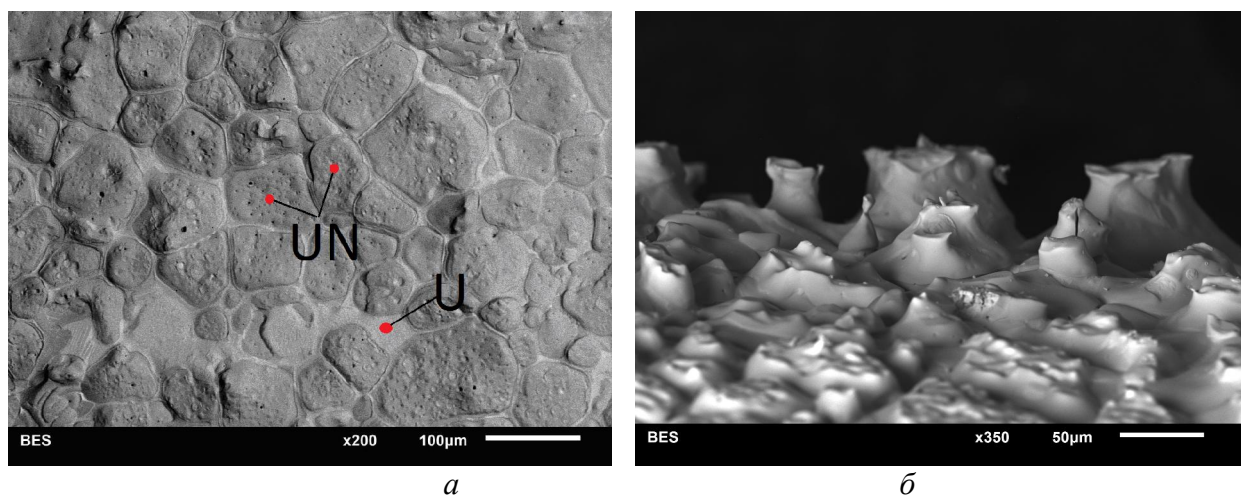
Проведенные согласно этой методике эксперименты показали, что при температуре изотермических испытаний (от 2000 до 2300 °С), происходит разложение мононитрида урана с образованием металлической фазы, которая четко фиксируется после испытаний с помощью растровой электронной микроскопии.

В третьей главе представлены результаты исследования термохимической стабильности плотных компактов мононитрида урана при изменении экспериментальных режимов: различные парциальные давления азота над образцом и площади поверхности образцов. Проведены исследования компактов в условиях высокого вакуума.

Исследование образцов UN цилиндрической формы. Предыдущие эксперименты проводились на образцах, которые являлись осколками спеченных таблеток мононитрида урана. Готовые цилиндрические таблетки стандартного размера с высотой 10 мм и диаметром 7 мм не подходили ввиду большой массы и интенсивного удаления продуктов разложения UN, вызывающих агрессивное воздействие на оснастку печи прибора синхронного анализа. Для дальнейших исследований изготовлены специальные цилиндрические образцы мононитрида урана высотой $2,0 \pm 0,3$ мм и диаметром $2,5 \pm 0,3$ мм. Результаты показали, что скорость потери массы цилиндрических образцов значительно больше, по сравнению с данными полученными на малых осколках таблеток. Более выражен рост скорости потери массы на второй стадии при изотермической выдержке (скорость выросла более чем в 2 раза – с 0,082 мг/мин (0,055%/мин) до 0,29 мг/мин (0,12%/мин)).

РЭМ и МРСА образцов после эксперимента (рисунок 5,а) подтвердили, что на поверхности образовалось значительное количество урана. Изображение на рисунке 5,б было получено на краю таблетки, где удалось получить профиль поверхности. Видно, что в отличие от предыдущих экспериментов, жидкость переместилась из тела зерен к их границам (см. рисунок 4). Значительное испарение жидкой фазы урана привело к образованию неравновесной структуры с изрезанным рельефом, где центральные части зерен претерпели наи-

меньшее воздействие в отличие от их границ. Полученный результат показывает, что процесс разложения и испарения моонитрида урана влияет на структуру поверхности.



a – вид сверху, *б* – рельеф поверхности

Рисунок 5 – Изображения микроструктуры моонитрида урана после термических испытаний с температурой выдержки 2100 °С в обратно-рассеянных электронах

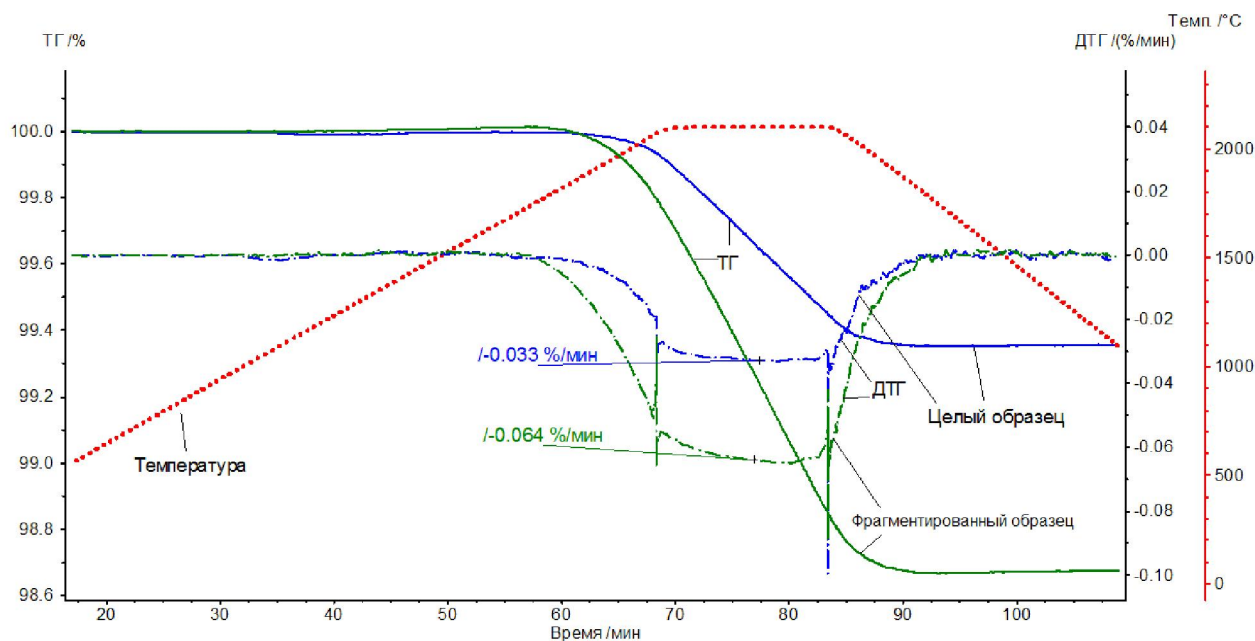


Рисунок 6 – Испытание «цельного» и фрагментированного образцов UN

Для исследования зависимости потери массы UN от площади поверхности были использованы специальные образцы. От таблетки UN отрезали диск высотой 1 мм, который был разделен на четыре равные части с массами около 240 мг. Один из образцов был разделен еще на 4 части, таким образом, площадь свободной поверхности выросла более чем в 2 раза. Полученные термогравиметрические кривые для образцов значительно отличались друг от друга (рисунок 6). Скорость потери массы повысилась с 0,043 мг/мин (0,018%/мин) («цельный» образец) до 0,162 мг/мин (0,065%/мин) в случае фрагментированного образца. В результате испытаний в первом случае образец потерял 0,30 % всей массы, во втором – 1,30%.

В случае разложения моонитрида урана происходит удаление его компонентов: азота, урана и непосредственно UN. В случае ряда допущений, можно проводить оценку скорости испарения по формуле Лангмюра-Кнудсена:

$$W = -\frac{1}{s} \frac{dm}{d\tau} = kp_1 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (1)$$

где W – скорость испарения; m – масса испарившегося материала; τ – продолжительность испарения; s – поверхность испарения; p_1 – равновесное парциальное давление основного испаряющегося компонента (зависит от содержания примесей в образце); M – молекулярная масса; T – температура поверхности испарения; $0 < k < 1$ – поправочный коэффициент, включающий в себя значительное количество параметров, которые в реальном эксперименте могут повлиять на процесс испарения (микроструктура образцов, скорость удаления продуктов реакции и пр.).

В данной работе формула может быть применима, если учесть в поправочном коэффициенте наличие атмосферы – гелия с давлением 10^5 Па, который естественным образом создает сопротивление выходящим с поверхности атомам, а также повышает парциальное давление азота над образцом. Переписывая формулу (1), получаем:

$$\frac{dm}{d\tau} = skp_1 \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (2)$$

В проведенных экспериментах изменялся только один параметр – s . Остальные параметры, например, p_1 и k , могли незначительно изменяться в случае варьирования количества примесей (кислорода и углерода) в различных образцах или присутствия примесей в газеносителе. Исходя из формулы (2), скорость потери массы линейно зависит от площади поверхности образца. На рисунке 7 показана экспериментальная зависимость максимальной скорости потери массы от площади поверхности образцов. С учетом погрешностей полученных экспериментальных данных, их может аппроксимировать линейной зависимостью, что соответствует теоретическим предпосылкам.

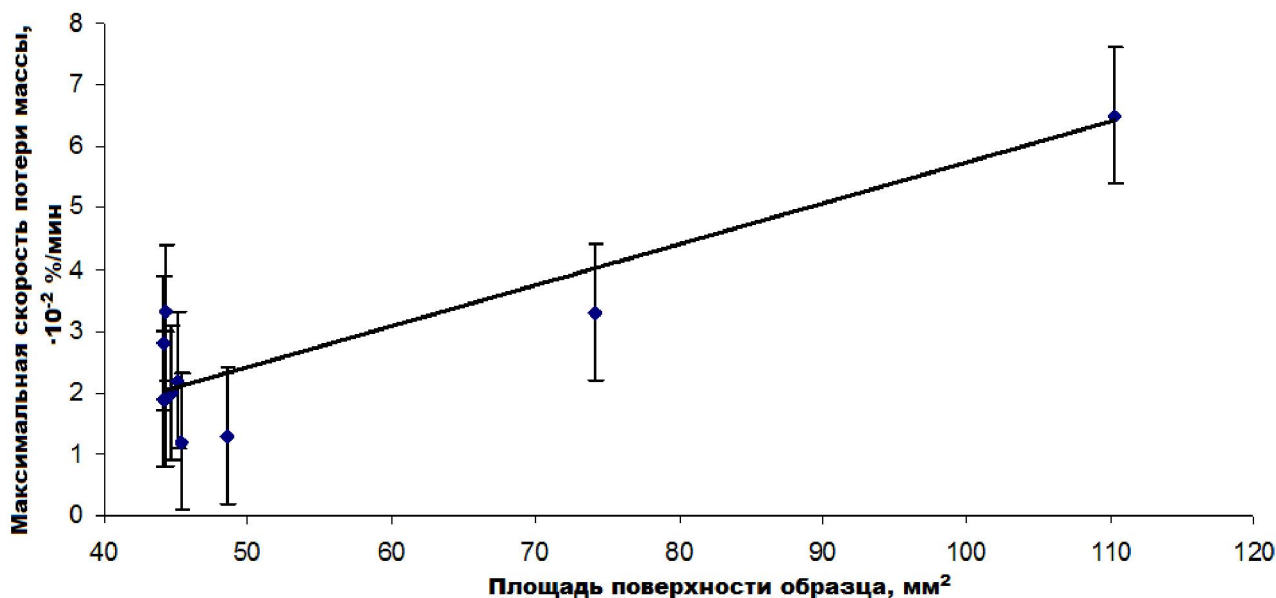
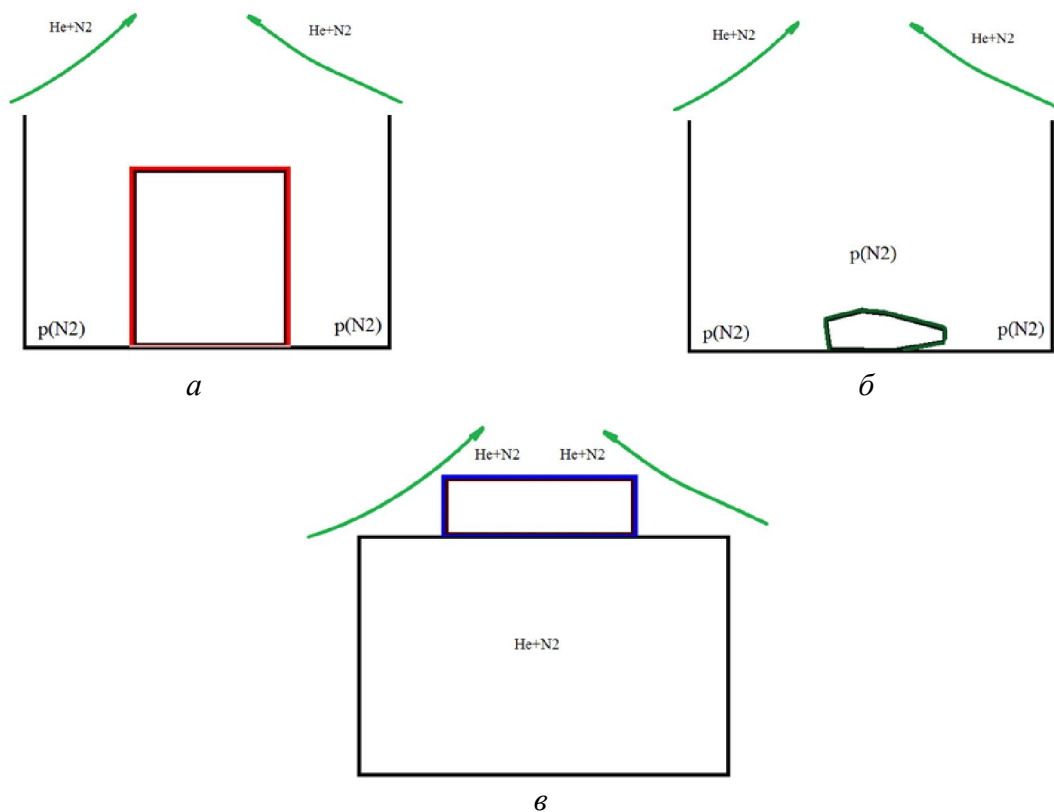


Рисунок 7 – Экспериментальная зависимость максимальной скорости потери массы от площади поверхности образцов при изотермической выдержке при 2100 °С

Проведены исследования, показывающие влияние положения образца в тигле на процесс разложения и термогравиметрию. Для этого образец, обычно расположенный на дне тигля (рисунок 8,а – испытание осколка таблетки, описанное в главе 2, и б – испытание цилиндрического образца), был расположен на вольфрамовой подложке в верхней части тигля (рисунок 8,в). Данная конструкция исключает влияние стенок тигля на процесс удаления выделившихся из образца компонентов.



a, б – образец на дне тигля, *в* – образец на подложке в верхней части тигля
 Рисунок 8 – Изменение положения для исследования образцов

Сравнение полученных термогравиметрических данных для образцов, нагретых в режимах 8,б и 8,в, показано на рисунке 9. Видно, что температура начала потери массы в обоих случаях составляет 1800 °С. После этого образец, нагреваемый на подложке, начинает терять массу более интенсивно. Скорость потери массы увеличивается в 2,5 раза по сравнению с обычным режимом испытания.

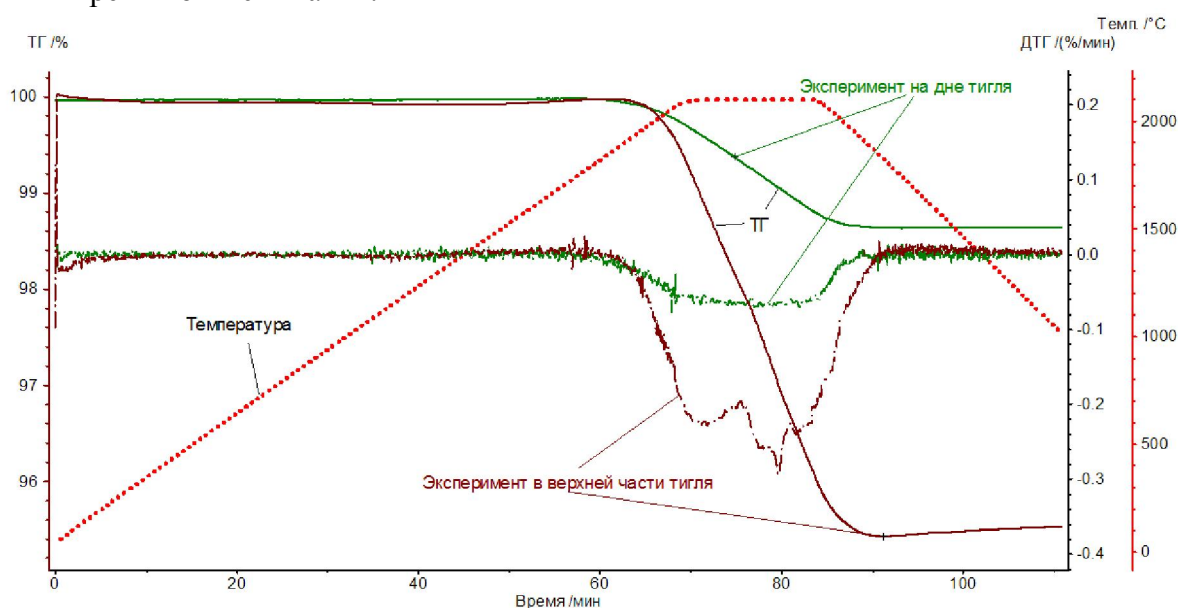


Рисунок 9 – Зависимость потери массы и скорости потери массы от режима исследования

Полученный результат связан, прежде всего, с изменением основного параметра в формуле Лэнгмюра (2) – парциального давления азота в среде. Дополнительный вклад в по-

терю массы (в случае, показанном на рисунке 8,б) вносит нижняя поверхность образца, которая также взаимодействует с гелием.

Если пренебречь повышением парциального давления азота в продувочном газе (в нашем случае – гелии), которое может возникать в процессе выделения азота из UN, то парциальное давление азота над образцом будет равно парциальному давлению азота в гелии:

$$P_{\text{азота(над образцом)}} = P_{\text{азота(в гелии)}} \quad (3)$$

Однако в реальном эксперименте это равенство не может выполняться в связи с тем, что атомы и молекулы азота в любом случае будут сталкиваться с атомами He и частично будут возвращаться обратно к образцу, что приведет к незначительному росту парциального давления азота над образцом:

$$P_{\text{азота(над образцом)}} > P_{\text{азота(в гелии)}} \quad (4)$$

В случае испытания на дне тигля (рисунки 8 а, б), помимо вышеописанного процесса, на увеличение парциального давления азота над образцом также будут влиять стенки тигля, от которых выделяющийся из образца UN азот также будет отражаться обратно к образцу. Таким образом, значительное повышение скорости потери массы в последнем эксперименте связано с более эффективным удалением азота от поверхности образца, а также с наличием дополнительной (нижней) поверхности, взаимодействующей с гелием.

Дополнительно проведены эксперименты с целью выявления влияния добавок азота в газ-носитель – гелий. Показано, что при добавлении $\sim 10^3$ Па азота в гелий UN становится стабильным вплоть до температуры 2100 °С. Наблюдающаяся при этом потеря массы незначительна.

Полученные результаты достаточно достоверно объясняются с помощью теоретических представлений (формула Лэнгмюра). Для обработки данных по определению термохимической стабильности необходимо учитывать площадь образца, а также парциальное давление азота в среде испытания. Немаловажным является форма и геометрия тигля для испытаний, так как они контролируют эффективность отвода компонентов газом-носителем.

В четвертой главе представлены результаты исследования термохимической стабильности прессовок моонитрида урана и модельного нитридного топлива, а также проведен полуэмпирический расчет процесса разложения моонитрида урана.

Поскольку основное взаимодействие со средой происходит на свободной поверхности образцов, эксперименты с неспеченными прессовками представляют особый интерес. Опираясь на методику, полученную на плотных компактах, были выбраны температурные программы нагрева прессовок с различными температурами выдержек от 1800 °С до 2100 °С.

Результаты дифференциального термического анализа (ДТА) в процессе нагрева показаны на рисунке 10. Полученные ДТА кривые при постоянной скорости нагрева (30 °С/мин) имеют широкие эндотермические пики при ~ 800 °С, ~ 1450 °С и ~ 1850 °С. Пик при ~ 800 °С имеет место в системе без образцов и в дальнейшем не рассматривается.

Экспериментальные данные термогравиметрии образцов показаны на рисунке 11. Отклонения скорости потери массы – $(dm/dt)/m_0$ от нуля, начинаются с ~ 1350 °С (рисунок 11,б), где сигмоидальное увеличение скорости потери массы достигает насыщения при 1700–1800 °С. При температуре выше ~ 1850 °С скорость $(dm/dt)/m_0$ остается постоянной, а затем начинается быстрый рост скорости потери массы.

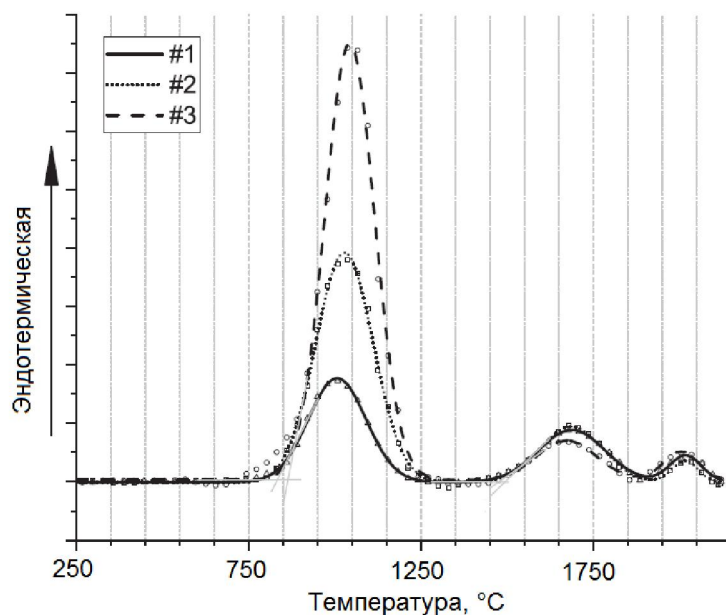


Рисунок 10 – ДТА кривые для трех образцов (фрагменты компактов UN), подвергнутых нагреву до 2100 °С. Обработка данных включает в себя вейвлет – фильтрацию. Линии являются результатом обработки по гауссовым пикам

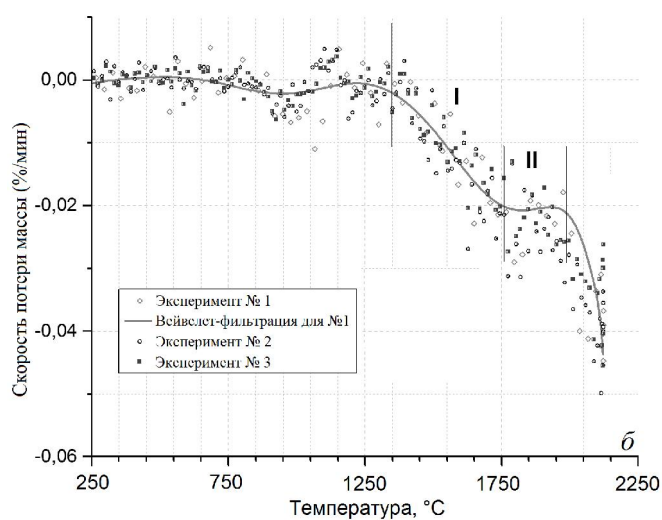
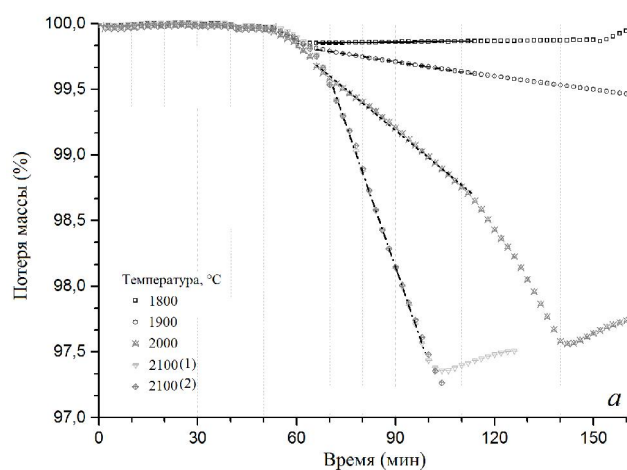


Рисунок 11 – Термогравиметрические кривые (а) и скорость потери массы (б) прессовок UN, подвергнутых нагреванию и изотермическому отжигу при 1800 °С, 1900 °С, 2000 °С, 2100 °С и последующему охлаждению

Второй ДТА пик при ~ 1450 °С (см. рисунок 10) сопровождается ростом скорости потери массы (на рисунке 11,б – сегмент I). Таким образом, совместные данные ДТА и термогравиметрии указывают на то, что произошел тепловой процесс с некоторой энергией активации. Температура начала процесса очень близка к соответствующим значениям для реакции разложения U_2N_3 .

Заключительный третий пик ДТА (начинающийся ~ 1850 °С) соответствует участку II на рисунке 11,б. Это указывает на то, что начался новый термический процесс. Природу этого процесса лучше всего можно понять, если рассмотреть данные РЭМ образцов после нагрева (рисунок 12). При 1800 °С не наблюдается выделение урана в образце после термической обработки, несмотря на длинную изотермическую выдержку. Напротив, после отжига при 1900 °С, значительное количество металлического урана присутствовало на поверхности. Единственная реакция, которая может привести к образованию урана это разложение UN. Таким образом, температура этого разложения в гелии (при атмосферном давлении), определяется как 1850 °С.

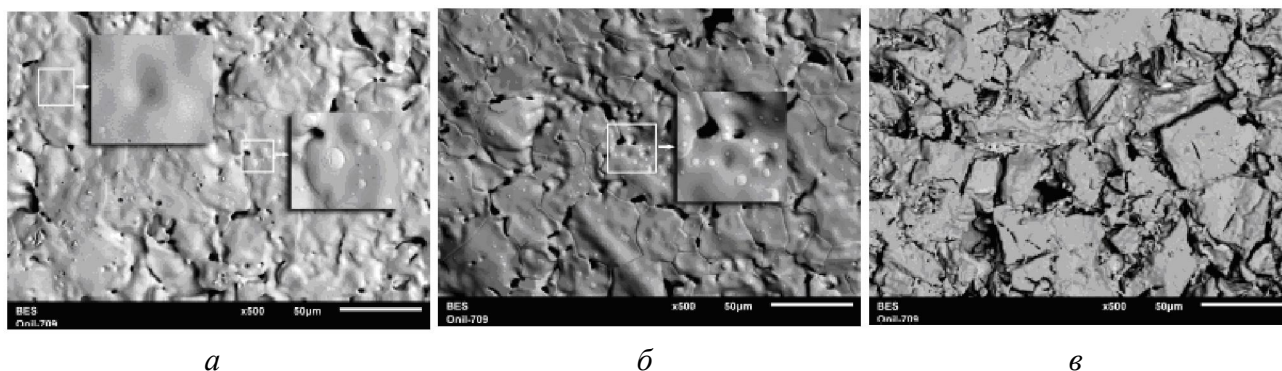


Рисунок 12 – РЭМ после испытаний термической стабильности при 2100 °С (а), 1900 °С (б), и 1800 °С (в)

Распределение выделений урана по размерам, для образцов, исследованных при различных температурах выдержки, показано на рисунке 13. После выдержки на 2100 °С распределение является мультимодальным с наибольшим пиком при $\sim 0,3$ мкм. При более низких температурах размер выделений оказался значительно выше. При температурах выдержек 1900 – 2000 °С большая часть выделений имеет средний размер ~ 1 мкм.

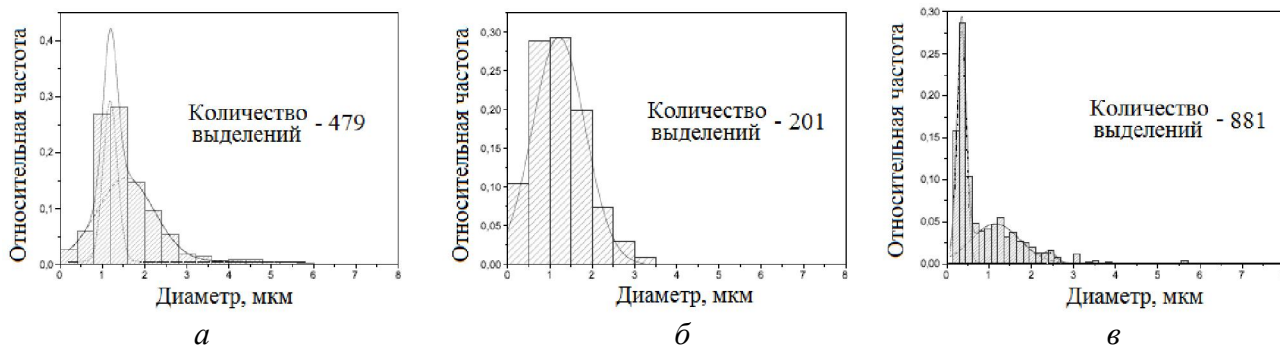


Рисунок 13 – Графики распределения по размерам для выделившегося металлического урана в прессовках UN отожженных при 1900 °С (а), 2000 °С (б), и 2100 °С (в)

Исследование прессовок показало, что разложение UN в атмосфере гелия происходит выше температуры 1900 °С, при которой происходит ускорение потери массы. Наибольший вклад в потерю массы дает испарение урана, которое возможно за счет разложения UN на металлический уран и газообразный азот при температуре ~ 1850 °С. При более низких температурах, потеря массы происходит за счет потери азота и/или разложения остаточного U_2N_3 .

Большой набор экспериментальных данных, в разных режимах на образцах с различной плотностью показал, что процесс разложения тоже разделяется на стадии. На рисунке 14

показаны две термогравиметрические кривые, отличающиеся резким перегибом на изотермической выдержке. В первом случае (без перегиба) выделения жидкого урана имеют сферическую форму и почти не наблюдаются на границах. В случае с перегибом, наблюдаются выделения урана по границам зерен и сложный рельеф поверхности. В данном случае на первом этапе нагрева происходит потеря массы моонитрида урана за счет выделения азота и начала выделения второй фазы жидкого урана, испарение которого увеличивает потерю массы. Затем на изотермической выдержке происходит резкий рост количества свободного урана преимущественно на границах зерен и соответствующий этому рост скорости потери массы.

Наличие нескольких стадий разложения UN можно объяснить тем, что скорость диффузии по границам зерен гораздо выше скорости диффузии в теле зерна. На начальном этапе поступление азота из глубины материала в тело зерна меньше. Так как процесс удаления азота происходит на поверхности, на первом этапе происходит выделение сферических зародышей урана в теле зерен. Затем, при достижении определенных условий, которые зависят от температуры и длительности выдержки на этой температуре, содержание азота в материале в целом снижается. Это приводит к уменьшению диффузионного потока по границам и на них также начинает выделяться уран. Так как энергия образования по границам гораздо меньше, уран будет выделяться в большем объеме и значительно повысит скорость потери массы. Кроме того, рост зерен будет приводить к дополнительному выходу жидкости на границы.

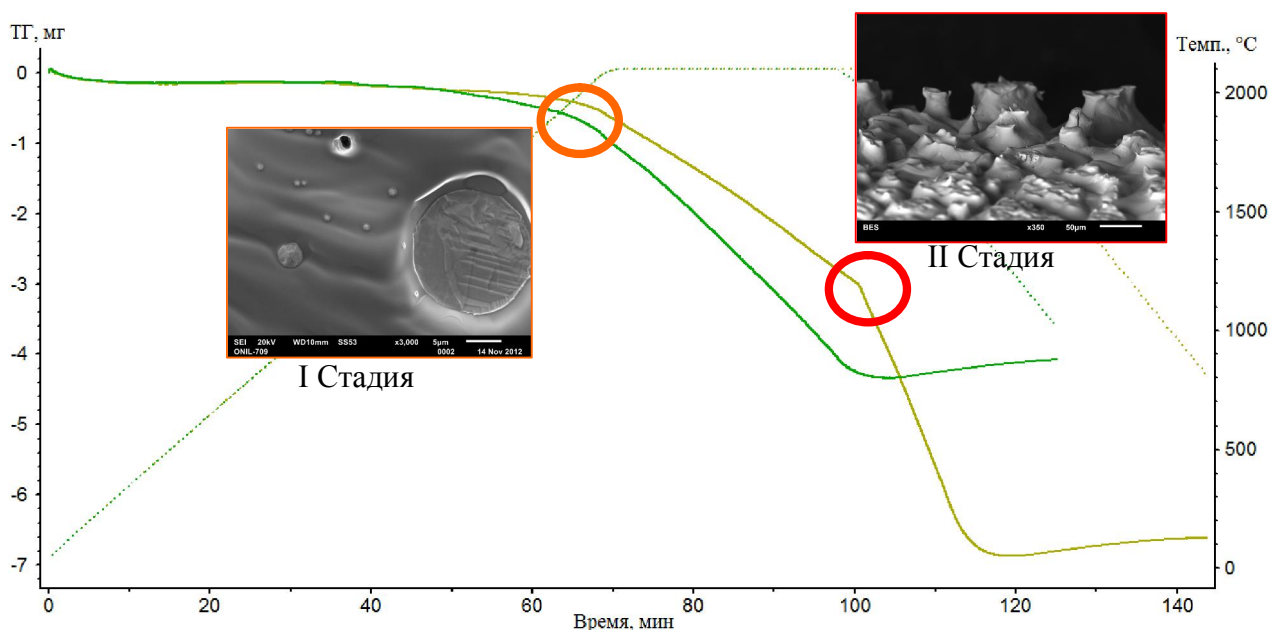
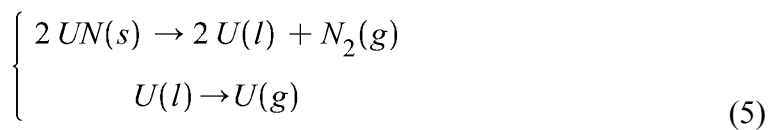


Рисунок 14 – Стадии разложения в процессе нагрева UN

Оценка фазового состава с помощью химической кинетики.

На основе экспериментальных данных показано, что разложение моонитрида урана представляет собой систему двух последовательных гетерогенных реакций, содержащих твердую, жидкую и газообразную фазу.



Скорость реакции определяется как изменение количества реагирующего вещества в единицу времени, отнесенная к единице реакционного пространства. В нашем случае реакция происходит на поверхности UN, то есть на границе раздела фаз. Всю систему следует

считать – гетерогенной. Математически скорость реакции можно задать следующим образом:

$$w = \pm \frac{dn}{Sdt} = \pm \frac{dC}{dt}, \quad (6)$$

где w – скорость реакции, n и C – количество и концентрация реагирующего вещества, S – площадь образца. В случае моделирования процесса разложения и испарения UN с поверхности, следует указать, что приведенные реакции (5), будут происходить в некотором объеме (слой материала на поверхности образца). Необходимое допущение в модели – постоянное значение толщины реагирующего слоя (h) и площади образца (S), тогда объем реагирующего слоя равен произведению h на S .

Скорость реакции можно выразить через первую производную от концентрации любого участвующего в реакции вещества по времени. В силу того, что вещества реагируют в стехиометрических количествах, для реакций (5) можно записать:

$$\frac{dC_{UN(s)}}{dt} = -2w_1, \quad \frac{dC_{N_2}}{dt} = w_1, \quad \frac{dC_{U(l)}}{dt} = 2w_1 - w_2, \quad \frac{dC_{U(g)}}{dt} = w_2, \quad (7)$$

где $C_{UN(s)}$, C_{N_2} , $C_{U(l)}$, $C_{U(g)}$ – концентрации исходных веществ и продуктов реакций, w_1 и w_2 – скорости 1 и 2 реакции в системе (5), то есть мы записали изменение концентрации веществ (реагентов или продуктов) в единицу времени.

Согласно основному положению химической кинетики, скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень (степень можно принять равной стехиометрическим коэффициентам). Тогда уравнения скоростей для системы (5) можно переписать как:

$$w_1 = k_1 C_{UN(s)}^2, \quad w_2 = k_2 C_{U(l)}, \quad (8)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции, которые как и скорость реакции зависят от многих факторов: природы реагентов, давления и температуры, катализаторов, диффузии, пористости, состава и структуры материала, а также от ряда других факторов, связанных с конкретными условиями проведения реакции (форма материала, режим нагрева и пр.). Большое влияние на скорость химической реакции оказывает физическое состояние исходных веществ и продуктов реакции. Для реакций системы (5), в константы скоростей реакций, необходимо добавить Аррениусовскую зависимость, которая включает в себя энергию каждой из реакций в системе (5):

$$k_1 = A e^{-\frac{G_1}{R \cdot T}}, \quad k_2 = B e^{-\frac{G_2}{R \cdot T}}, \quad (9)$$

где G_1 и G_2 – энергии образования UN(s) и испарения U(l), а константы A и B – включают в себя весь спектр свойств и характеристик, входящих в константы скорости реакции и обычно подбираются по экспериментальным значениям. Для упрощения, энергии образования и испарения были приняты константами.

Таким образом, подставляя (9) в (8), а затем в (7), мы получим систему из четырех дифференциальных уравнений. Начальные условия для системы:

$$C_{UN(s)} = 1, \quad C_{N_2} = 0, \quad C_{U(l)} = 0, \quad C_{U(g)} = 0 \quad (10)$$

Решение системы дифференциальных уравнений имеет сложный аналитический вид, который можно отобразить графически. На рисунке 15, для различных температурных про-

грамм (нагрев до 2000 и 2100 °С), представлены временные зависимости рассчитанных значений концентраций UN, N₂, U_ж и U_г. Коэффициент *A* из уравнения (8), выбирался таким образом, чтобы угол наклона модельной кривой концентрации UN был близок к экспериментальной термогравиметрической зависимости. Он играет роль только в процессе разложения. Коэффициент *B* должен подбираться исходя из полученных данных по количеству выделений фазы урана на поверхности UN после эксперимента. Это коэффициент пропорциональности, в который заложены характеристики испарения реальной образовавшейся жидкости. Рассчитанные значения убыли массы UN хорошо согласуются с полученной экспериментальной кинетикой. Задавая конечное количество жидкого урана (определенное после испытания) модель может показать, как происходит изменение концентрация компонентов UN при разложении и последующем испарении. Стоит отметить, что кривая концентрации жидкого урана в системе переходит через максимум: на начальном этапе происходит увеличение его концентрации, а затем спад вследствие испарения.

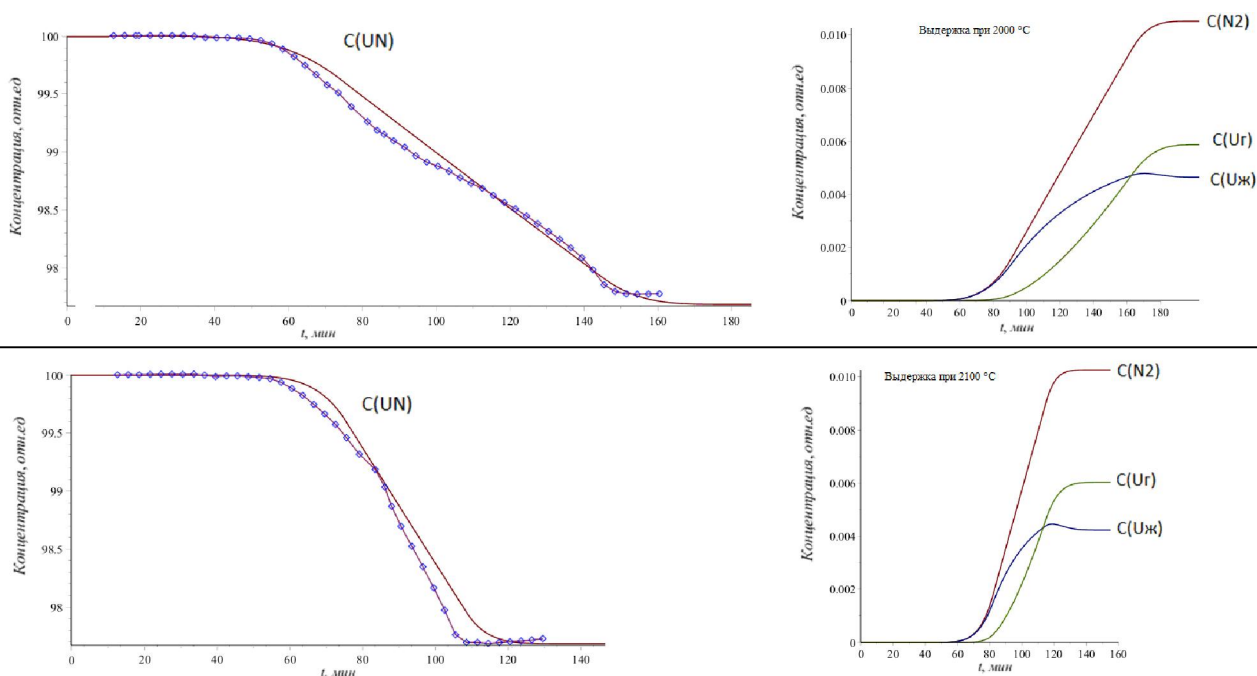


Рисунок 15 – Решение системы дифференциальных уравнений химической кинетики

Полученные графики зависимостей концентраций от времени (температуры) всех составляющих системы (5) достаточно достоверно отображают происходящие в эксперименте процессы. Полученная модельная кривая для UN соответствует форме кинетической кривой: разложение с самоускорением, которое следует за индукционным периодом. Также видно, что термогравиметрическая экспериментальная кривая потери массы имеет более сложную зависимость, чем модельная. Это может быть связано с допущениями и упрощениями, которые приняты в модели. Модель на основе химической кинетики не показывает период на начальной стадии разложения, при котором происходит только удаление азота, без образования U_ж, что связано с отсутствием в модели области гомогенности UN, а также отсутствием возможного содержания U₂N₃.

Полученная полуэмпирическая модель, опирающаяся на химическую кинетику гетерогенных реакций, позволяет получить оценку фазового состава компонентов в процессе нагрева, выдержки и охлаждения монокристалла урана. В процессе нагрева потеря массы определяется как удалением азота, так и образующегося в результате разложения жидкого урана и вклад каждого из них проблематично разделить. Однако из рисунка 15 следует, что концентрации U_г и U_ж взаимозависимы. Причем концентрация U_г превышает U_ж на финальной стадии разложения.

Исследование модельного топлива. Проведены испытания на термостабильность прессовок модельного нитридного топлива (UN с добавками 10 и 20 мас. % MmN) в процессе нагрева и выдержки при температуре 2100 °С (рисунок 16). Показано, что присутствие добавок MmN в нитриде урана снижает температуру потери массы до 1600 °С по сравнению с UN (1800 °С). Наличие добавок также значительно увеличивает максимальную скорость потери массы: 0,082 мг/мин (0,055 %/мин) в случае чистого UN до 0,752 мг/мин (0,45 %/мин) или 0,892 мг/мин (0,51 %/мин) при добавлении 10% или 20% мишметалла, соответственно. Причем в процессе изотермической выдержки (U,Mm)N, скорость потери массы переходит через максимум и затем заметно уменьшается (примерно на 20 %).

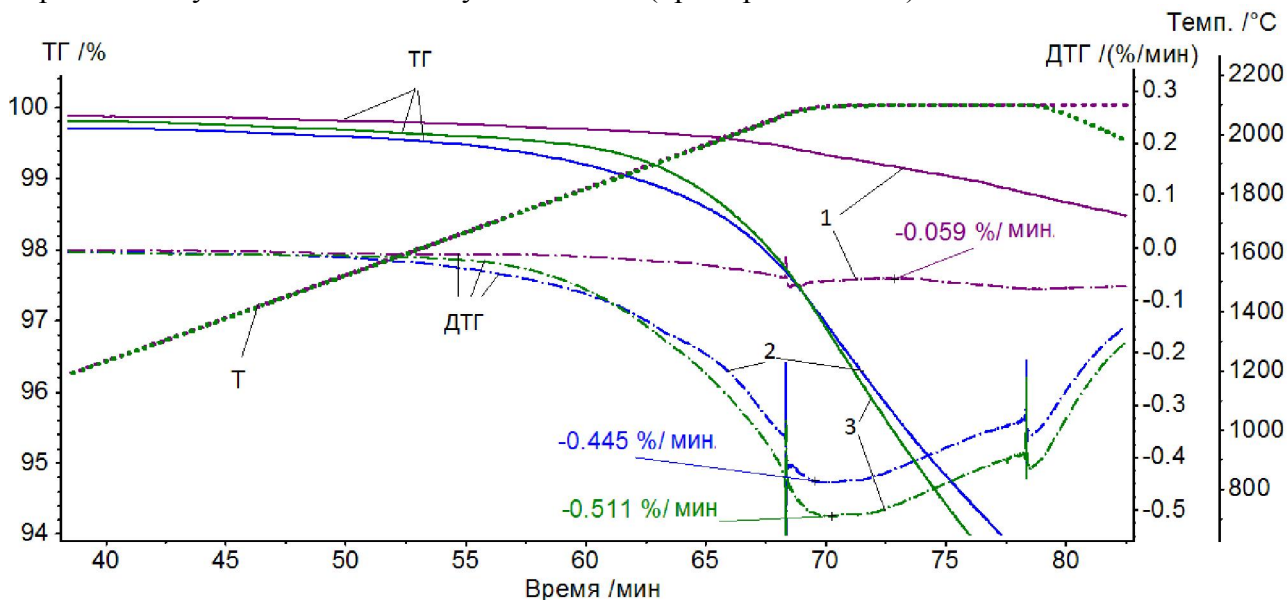
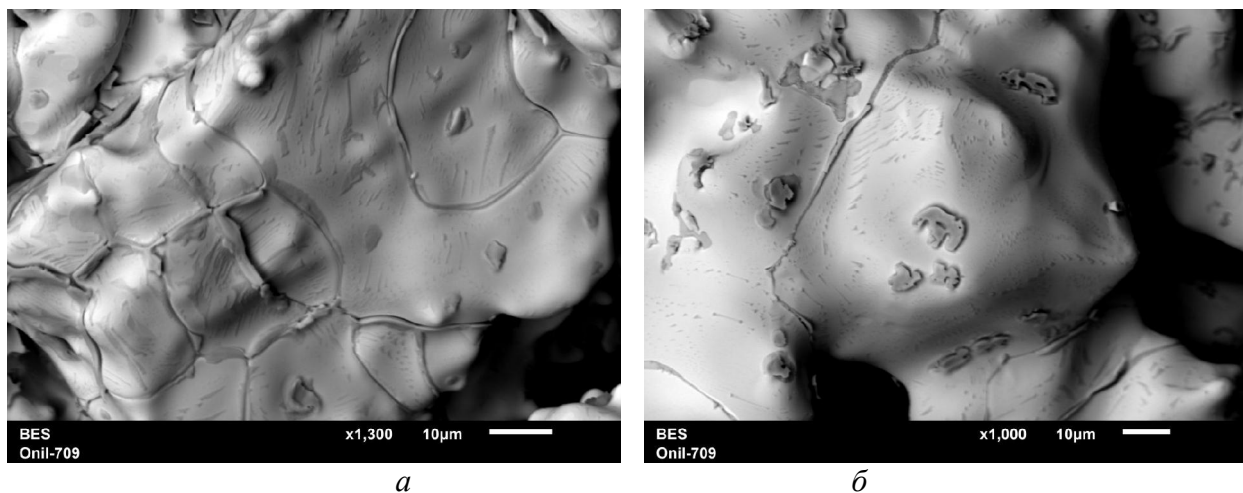


Рисунок 16 – Зависимость потери массы ТГ, ДТГ от температуры и длительности выдержки для образцов: 1 – UN; 2 – UN+10% Mm; 3 – UN+20% Mm

Полученные микроструктуры образцов нитрида урана с добавками нитрида мишметалла после испытаний, показаны на рисунке 17.



а – UN+10% Mm и б – UN+20% Mm

Рисунок 17 – Микроструктура образцов после испытаний при 2100 °С

Микроструктура значительно отличается от исходной. В течение эксперимента происходит образование зеренной структуры с незначительным количеством открытых пор. Особенностью являются включения нитрида мишметалла в теле зерен, которые не до конца растворились в моонитриде урана. Помимо этого, с помощью МРСА показано, что в процессе эксперимента на границах зерен образовались выделения, представляющие собой со-

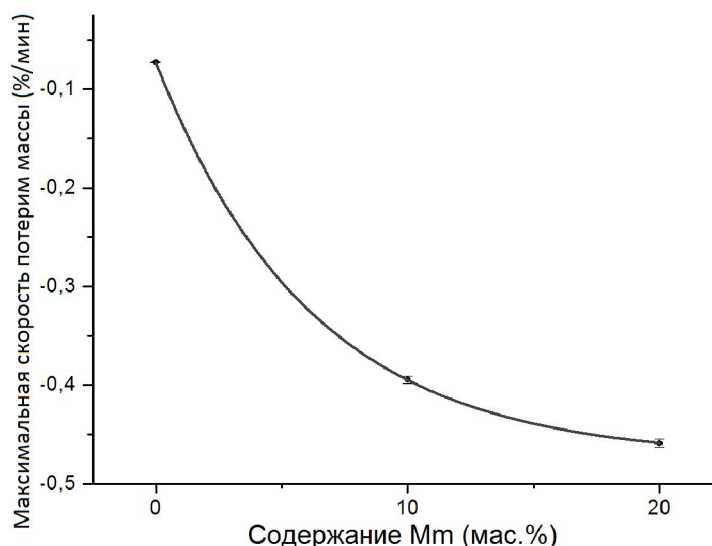
единение на основе MmN. Карты распределения элементов также схожи. Стоит отметить равномерное распределение таких элементов как лантан, церий и неодим. По результатам исследования, с помощью растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (точечного и картирования), выделений чистого урана (как в случае UN) не обнаружено ни в одном образце модельного нитридного ядерного топлива на основе урана.

Полученные результаты показывают, что добавление имитаторов плутония или ПД приводит к значительному ускорению процесса разложения материала. При этом следует обратить внимание на то, что некоторые компоненты MmN равномерно распределяются по всему образцу, но при этом встречаются выделения второй фазы, как в теле, так и на границах зерен. Последнее является очень неблагоприятным фактором, так как это может играть ключевую роль в повышенной скорости потери массы не только модельного нитридного топлива, но и реального. Одним из самых негативных моментов при испарении моонитрида урана является ускорение процесса после выделения урана на границах зерен. Следовательно, после того как образовались зерна в вышеописанном эксперименте с прессовкой, и произошло выделение на границах зерен компонентов мишметалла – он начинает оттуда активно испаряться. Тем не менее, на данный момент подтвердить то, что происходит именно испарение по границам зерен, не представляется возможным ввиду дополнительного вклада в скорость испарения от включений в теле зерен.

На рисунке 18, показана зависимость скорости потери массы от содержания нитрида мишметалла в моонитриде урана. Построенная аппроксимация имеет экспоненциальный характер и полученную зависимость можно описать уравнением:

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt} = A_2 + B_2 \exp(-kx) \quad (12)$$

где $A_2 = -4,75 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $B_2 = 4,02 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k = 0,1612$, m_0 – начальная масса образца.



Риснок 18 – Зависимость скорости потери массы от концентрации нитрида мишметалла в UN

Таким образом, основные особенности термохимической стабильности реального нитридного ядерного топлива (смешанного и с ПД) были показаны на модельном топливе. Дальнейшие испытания, которые позволили бы получить кинетические параметры данного процесса на модельном топливе проводить нецелесообразно. На данный момент на базе полученных данных в АО «ВНИИНМ» ведется работа по исследованию термохимической стабильности смешанного нитридного топлива.

Данная работа может быть использована для разработки аттестованной методики исследования процесса разложения нитридного ядерного топлива.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработаны методические рекомендации для исследования термохимической стабильности нитридного ядерного топлива, основанные на комплексном использовании нескольких экспериментальных методов, позволяющие получать хорошую воспроизводимость при анализе основных кинетических параметров процесса испарения и разложения. Предложены температурно-временные режимы для испытаний и алгоритм исследования, которые применяются для изучения смешанного нитридного топлива.

2. Эксперименты, проведенные с использованием разных режимов испарения и на образцах с различной площадью поверхности, а также с вариациями содержания азота в атмосфере печи нагрева показали корреляцию результатов с теоретическими предположениями на основе уравнения Ленгмюра-Кнудсена. Показано, что увеличение площади поверхности образцов, уменьшение парциального давления азота в среде, увеличение скорости отвода продукта разложения (азота) от образца будут приводить к увеличению скорости потери массы. Тем не менее, выраженная двухстадийность процесса разложения мононитрида урана не может объясняться формулой Ленгмюра-Кнудсена, так как она не учитывает изменение стехиометрии, микроструктуры, образования и накопления продуктов разложения на поверхности, что обуславливает необходимость дальнейшего изучения термохимической стабильности нитридного топлива.

3. Построена полуэмпирическая модель разложения UN, опирающаяся на химическую кинетику гетерогенных реакций, позволяющая получить оценку фазового состава компонентов мононитрида урана в процессе нагрева и выдержки. Двухстадийность процесса разложения затрудняет описание процесса с точки зрения химической кинетики, поэтому для оценки рассматривалась только первая стадия потери массы. Оценка показала, что в процессе нагрева потеря массы определяется как удалением азота, так и образующимся в результате разложения жидким ураном. После небольшого инкубационного периода появляется газообразный уран, концентрация которого зависит от количества образовавшегося жидкого урана. При этом на изотермической выдержке концентрация газообразного урана в системе становится выше концентрации жидкого.

4. Разработан способ создания модельного ядерного топлива на основе мононитрида урана, заключающийся в обосновании набора легирующих элементов для имитации содержания продуктов деления и минорных актинодов, а также содержащий технологическую схему его получения. Полученные данные по термохимической стабильности прессовок UN и модельного топлива на основе мононитрида урана показали, что модельное топливо разлагается совершенно иным образом, нежели чистый UN. На модельном топливе, в отличие от мононитрида урана, наблюдается одностадийное разложение, характеризующееся более высокой скоростью потери массы (выше в 5–6 раз) при температуре 2100 °С в среде гелия. Температура начала разложения модельного нитридного ядерного топлива снижается (на ~200 °С) по сравнению с UN без добавок. Наблюдающиеся выделения нитрида мишметалла по границам зерен могут играть ключевую роль в повышенной испаряемости не только модельного нитридного топлива, но и реального СНУП топлива, особенно с минорными актиноидами. Результаты, полученные на реальном СНУП топливе во ВНИИНМ, подтверждают полученные в данной работе закономерности, что показывает правильность подхода к выбору имитаторов.

5. В данной работе впервые изучена кинетика начальной стадии процесса разложения UN с помощью термогравиметрии и растровой электронной микроскопии. Показано, что в потоке высокочистого гелия (100 мл/мин) начало разложения спеченных компактов (86% ТП) монокрида урана происходит в интервале температур 1700–1800 °С. При одних и тех же условиях испытаний, разложение сопровождается небольшой скоростью потери массы образцов ~0,01 %/мин, которая сохраняется при дальнейшем нагреве и в начале изотермической выдержки при 2100 °С. Затем на изотермической выдержке происходит резкое увеличение скорости потери массы в 4–5 раз, после которого наблюдается дальнейший рост скорости потери массы еще в 1,5–2 раза вплоть до окончания изотермической выдержки. Совокупность полученных в настоящей работе результатов показывает, что первая стадия контролируется механизмом образования и роста зародышей жидкой фазы урана с последующим его испарением, а увеличение скорости потери массы на второй стадии связано с резким увеличением площади поверхности испаряющейся жидкой фазы урана, которая в этот момент переходит с тела зерен на границы. Таким образом, в случае нагрева UN выше 1700–1800 °С в открытой системе, кинетика процесса останется неизменной и резкое увеличение скорости потери массы на изотермической выдержке также будет наблюдаться, при этом величина скорости потери массы может быть отлична от полученной в данной работе из-за изменения коэффициента аккомодации. В случае СНУП топлива или топлива с добавлением минорных актиноидов, процесс разложения контролируется другими механизмами, нежели UN и поэтому невозможно полностью подавить процесс сублимации смешанного топлива за счет увеличения парциального давления азота. Поэтому, во избежание значительной потери топлива и загрязнения проходных печей (в случае спекания), крайне не рекомендуется, даже кратковременно, превышать температуру 1700 °С. Полученные в работе результаты могут быть использованы для оценки поведения UN и СНУП топлива или топлива с минорными актиноидами при температурах от комнатной до 2100 °С в инертных газовых средах.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. High temperature behavior of simulated mixed nitrides / Baranov V.G., Tenishev A.V., Mikhailchik V.V., et al. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 130. 012022. pp. 1 – 5. (Scopus).
2. Kinetic and microstructural studies of thermal decomposition in uranium mononitride compacts subjected to heating in high-purity helium / Baranov V.G., Tenishev A.V., Mikhailchik V.V., Lunev A.V. // Journal of Nuclear Materials. 2016. Vol. 475, pp. 266 – 273. (Scopus, Web of Science).
3. Thermal stability investigation technique for uranium nitride / Baranov V.G., Tenishev A.V., Mikhailchik V.V., et al. // Annals of Nuclear Energy. 2016. Vol. 87. pp. 784 –792. (Scopus, Web of Science).
4. High Temperature Uranium Nitride Decomposition / Mikhailchik V.V., Tenishev A.V., Baranov V.G., Kuzmin R.S. // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 1040. pp. 47 – 52. (Scopus, Web of Science).
5. Исследование испарения нитрида урана методом термогравиметрии / Баранов В.Г., Михальчик В.В., Тенишев А.В. и др. // Вестник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». 2014. Том 3. №4. С. 432 – 436. (Входит в перечень ВАК).
6. Methodological Features of Uranium Mononitride Evaporation by Thermogravimetry / Mikhailchik V.V., Tenishev A.V., Shornikov D.P. et al. // KnE Materials Science. 2017. 15th International School-Conference "New Materials – Materials of Innovative Energy" (MIE). pp. 97 – 102.
7. Modeling of Phase Separation in Uranium Mononitride / Mikhailchik V.V., Tenishev A.V., Shornikov D.P. et al. // KnE Materials Science. 2017. 15th International School-Conference "New Materials – Materials of Innovative Energy" (MIE). pp. 103 – 108.