

УДК 546.791:548.4:544.22.022.342:544.015.3

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ДИОКСИДА УРАНА

© 2013 г. Е. П. Пахомов

Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва

Поступила в редакцию 07.12.2011 г.

Рассчитано положение всех границ области монофазного существования чистого диоксида урана UO_{2-x} в предположении о разрушении (плавлении) кристаллической решетки при ее переполнении дефектами.

Выполнен анализ условий полного допустимого заполнения отдельными дефектами объема кристаллической решетки, определены константы равновесия реакций для высокотемпературных форм взаимодействия кристалла с кислородом окружающей кристалл газовой среды, найдено положение точки монотектики для $x > 0$, определены параметры точки плавления стехиометрического диоксида урана и диоксида урана с максимально плотной укладкой дефектов, предсказано проявление ретроградного характера поведения линии солидуса в области $x > 0$ и проявление анизотропии свойств в окрестности точки конгруэнтного плавления, объяснен сложный характер поведения границы выпадения фаз U_4O_9 и U_3O_8 , качественно объяснена причина расхождения результатов двух разных измерений температуры солидуса в области $x < 0$ и предсказана возможность существования при определенных условиях твердого диоксида урана до 3400 К.

ВВЕДЕНИЕ

В [1] впервые определена дефектная структура чистого диоксида урана UO_{2-x} . Найдено, что в диоксиде урана имеется пять видов точечных дефектов, и определены зависимости их количества от температуры T и парциального давления кислорода $p(O_2)$ в окружающей кристалл среде. Для трех видов дефектов определены температурные зависимости констант равновесия реакций между кристаллом и кислородсодержащей внешней средой, для двух остальных эти константы грубо оценены (из-за недостатка экспериментальных данных).

Термодинамическое равновесие между кристаллом сложного вещества, состоящего более чем из одного компонента, например, оксида, и внешней средой обеспечивается протеканием ряда химических реакций между ними, в результате которых образуются или исчезают различные дефекты в данной решетке [2].

У оксидов, например, с кубической кристаллической решеткой (КР) флюоритного типа (ZrO_2 , CeO_2 , HfO_2 , UO_2 , PuO_2 , ThO_2 и др.) при $T = \text{const}$ диапазон изменения содержания кислорода в пределах области их монофазного существования очень большой, в частности, у диоксида урана при $T = 2700$ К – от 1.647 до ~2.13. Это означает, что в данной решетке количество дефектов, пропорциональное изменению содержания кислорода, может составлять десятки процентов.

Предположим, что начало плавления кристалла (граница солидуса) при повышении температуры, а в случае $T = \text{const}$ при изменении парциального давления кислорода в окружающей среде является следствием накопления в кристаллической решетке кристалла такого количества точечных дефектов, которое решетка уже не может вместить. Возможно также выпадение новой фазы в результате нарушения условий размещения в ней одного из видов дефектов.

Определение дефектной структуры кристалла с кубической КР флюоритного вида диоксида урана UO_{2-x} и всех констант равновесия реакций взаимодействия этого кристалла с кислородом окружающей среды в [1] позволяет проверить такое предположение, что и является задачей данной работы.

В [1] показано, что в чистом диоксиде урана при приеме кристаллом кислорода реализуются три вида дефектов или дефектных комплексов: а) x_O -дефекты – нейтральные атомы кислорода в междоузлиях $(O_I)^{\times}$; б) $z(\text{нт})$ -дефектные комплексы, состоящие из вакансии в анионном узле решетки $(V_O)^{2+}$ вместе с двумя однозарядными анионами кислорода в междоузлиях $(O_I)^{1-}$; в) $z(\text{вт})$ -дефектные комплексы, состоящие из четырехзарядного катиона урана $(U_I)^{4+}$ вместе с четырьмя однозарядными анионами кислорода в междоузлиях $(O_I)^{1-}$.

Здесь обозначения “нт” и “вт” соответствуют низкотемпературным и высокотемпературным видам дефектов (или дефектных комплексов);

нижний индекс указывает место расположения дефекта: U – катионный узел решетки, O – анионный узел решетки и I – междоузлие (полость) решетки; верхний индекс указывает величину заряда дефекта (электронейтральность обозначается ×).

Значения концентраций всех электронейтральных дефектов (или дефектных комплексов): x_O , $z(\text{нт})$, $y(\text{вт})$, $u(\text{нт})$ и $v(\text{вт})$, зависящие от температуры и $p(\text{O}_2)$, определены в [1] в расчете на одну исходную группу (молекулу) UO_2 , на которую приходится одна междоузельная полость (МУП) – $(V_I)^\times$.

При отдаче КР кислорода во внешнюю среду по [1] реализуются два вида дефектов: а) $u(\text{нт})$ -дефектные комплексы, состоящие из вакансии в анионном узле решетки $(V_O)^{2+}$ вместе с двумя трехзарядными катионами урана в катионных узлах решетки $(U_U)^{1-}$ и б) $v(\text{вт})$ -дефекты, состоящие из атома урана в междоузлии $(U_I)^\times$. Степень нестехиометрии оксида равна $x = y(\text{нт}) + v(\text{вт}) - x_O - z(\text{нт}) - z(\text{вт})$.

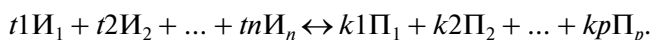
В решетке все точечные дефекты существуют в виде электронейтральных комплексов, процессы рождения или распада этих дефектов в результате реакций обмена с внешней средой происходят только на поверхности кристалла.

Элементарная ячейка U_4O_8 кубической КР флюоритного типа состоит из примитивного кубика из восьми анионов кислорода O^{2-} (анионная подрешетка) и окружающего его гранцентрированного катионного кубика (катионная подрешетка).

В кристаллическом твердом теле протекание части химических реакций рождения-уничтожения дефектов может происходить с частичным распадом самой КР (с изменением числа элементарных ячеек и, соответственно, объема кристалла). Обычно выражение для констант равновесия записываются в виде

$$K[x_i] = \frac{[\Pi_1]^{k_1} [\Pi_2]^{k_2} \dots [\Pi_n]^{k_n}}{[I_1]^{t_1} [I_2]^{t_2} \dots [I_p]^{t_p}}.$$

Это – отношение произведения концентраций продуктов реакции Π_i к произведению концентраций ее исходных составляющих I_i в степенях $k_1, k_2 \dots k_n$ и $t_1, t_2 \dots t_p$, определяемых стехиометрическими коэффициентами при исходных составляющих и продуктах реакции в уравнении реакции



При частичном распаде КР в результате протекания какой-либо химической реакции такая форма уравнения равновесия дает концентрацию продуктов реакции в исходном объеме. Для учета

распада части элементарных ячеек в процессе реакции уравнение должно принять форму

$$t_1 I_1 + t_2 I_2 + \dots + t_n I_n \leftrightarrow \leftrightarrow k_1 \Pi_1 / \delta + k_2 \Pi_2 / \delta + \dots + k_p \Pi_p / \delta,$$

где δ – оставшаяся после частичного распада доля КР. Соответственно, выражение для констант равновесия принимает вид

$$K[x_i] = \frac{[\Pi_1]^{k_1} [\Pi_2]^{k_2} \dots [\Pi_n]^{k_n}}{[I_1]^{t_1} [I_2]^{t_2} \dots [I_p]^{t_p} \delta^m}. \quad (1)$$

В рассматриваемой задаче $\delta = 1 - 0.5z(\text{вт}) - 0.5y(\text{вт})$ и $m = \sum k_i$.

МАКСИМАЛЬНО ПЛОТНАЯ УКЛАДКА ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

При произвольном изменении температуры T и парциального давления кислорода в окружающей среде $p(\text{O}_2)$ условие полного возможного заполнения оставшейся части КР дефектами при расчете на одну исходную молекулу UO_2 принимает вид

$$0.25d^3 [1 - 0.5z(\text{вт}) - 0.5y(\text{вт})] = \sum V_i x_i. \quad (2)$$

Здесь x_i – концентрация i -дефекта, дефектной группы или комплекса этих групп, занимающих объем $V_i = k_i d^3$, где k_i – число элементарных ячеек КР, занимаемых данным дефектом, d – измеряемый размер ребра кубической элементарной ячейки КР состава $\text{U}_4\text{O}_{8-4x}$.

Рассмотрим условия максимально плотной укладки дефектов в КР UO_{2-x} , определяющие величины V_i .

Будем рассматривать условия размещения каждого дефектного комплекса в первом приближении по отдельности.

1. Начнем с дефектного комплекса $u(\text{нт})$, т.е. с комплекса $(V_O)^{2+} + 2(U_U)^{1-}$. Образование кислородной вакансии ведет к сжатию решетки, так как при этом уменьшается электростатическое расталкивание анионов кислородного кубика элементарной ячейки.

Образование трехвалентных катионов урана радиусом $r(\text{U}^{3+}) = 1.04 \text{ \AA} > r(V_I)^\times = 0.25d\sqrt{3} - r(\text{O}^{2-}) = 1.02 \text{ \AA} > r(\text{U}^{4+}) = 0.89 \text{ \AA}$ по соседству с кислородной вакансией не ведет к расширению решетки. Действительно, если в диоксиде циркония, где $r(\text{Zr}^{3+}) = 0.89 \text{ \AA}$ и $r(V_I)^\times = 0.84 \text{ \AA}$, легирование иттрием с $r(\text{Y}^{3+}) = 0.97 \text{ \AA}$, т.е. образование комплексов $(V_O)^{2+} + 2(\text{Y}_{\text{Zr}}^{3+})^{1-}$, ведет к значительному расширению решетки, то в диоксиде урана оно сопровождается заметным сжатием решетки с

¹ Используются значения радиусов катионов, анионов и атомов в соединениях по Бокио.

$\Delta d/\Delta(YO_{1.5})_{\text{мол}} = 0.22 \text{ \AA}$ (в окисленном состоянии, т.е. для состава $U_{1-s}Y_sO_{2-0.5s}$) [3]. Легирование лантаном с $r(\text{La}^{3+}) = 1.04 \text{ \AA} = r(\text{U}^{3+})$ диоксида урана также приводит к незначительному уменьшению размера элементарной ячейки решетки (в окисленном состоянии до $s < 0.3$ [3]).

Это означает, что размер комплекса $(V_O)^{2+} + 2(U_U)^{1-}$ не превышает размер исходного комплекса $(O_O)^{\times} + 2(U_U)^{\times}$. Следовательно, комплексы $y(\text{нт})$ могли бы располагаться в каждом слое КР UO_{2-x} в каждой элементарной ячейке с $V[y(\text{нт})] = d^3$. Однако при этом оказываются трехвалентными половина катионов, что соответствует составу $2UO_2 + U_2O_3$ и вряд ли возможно (в твердом виде существование U_2O_3 неизвестно). Поэтому максимально плотным размещением дефектных комплексов $y(\text{нт}) [(V_O)^{2+} + 2(O_U)^{1-}]$ является размещение в 1.5 элементарных ячейках (рис. 1а) с $V[y(\text{нт})] = 1.5d^3$.

При такой компоновке один катион урана U^{3+} располагается в одном из трех ближайших центров грани с расчетным (исходным) расстоянием до центра кислородной вакансии $0.25d\sqrt{3}$ (рис. 1а). Второй катион располагается в ближайшей вершине катионного кубика с расчетным расстоянием $0.25d\sqrt{2}$ (не показан на рис. 1а и последующих рисунках, так как находится выше или ниже плоскости рисунка).

2. По линейной экстраполяции от U^{4+} к U^{3+} на U^{\times} размер атома урана $r(U^{\times})$ составляет $\sim 1.5 \text{ \AA}$ при “металлическом” радиусе урана $r_{\text{мет}} = 1.53 \text{ \AA}$ и орбитальном радиусе $r_{\text{орб}} = 1.775 \text{ \AA}$. Таким образом, атом урана $(U_U)^{\times}$ слишком велик, чтобы уместиться в невозмущенном междоузельном пространстве решетки (в междоузельной полости) с $r(V_U)^{\times} = 1.02 \text{ \AA}$.

Видимо, наличие рядом с $(U_U)^{\times}$ одной кислородной вакансии недостаточно для его размещения и атомы урана могут располагаться в междоузлиях решетки диоксида урана только рядом с двумя $y(\text{нт})$ -дефектами, т.е. в соседстве с двумя кислородными вакансиями, существенно увеличивающими объем междоузельного пространства.

В простом кислородном кубике элементарной ячейки, состоящем из восьми анионов, по соображениям обеспечения устойчивости вряд ли может быть больше четырех-пяти кислородных вакансий. Поэтому, в принципе, может быть только несколько вариантов совместного размещения $y(\text{вт})$ и $y(\text{нт})$ -дефектных комплексов с плоской компоновкой, а именно с $a = y(\text{вт})/y(\text{нт}) = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ и 2.5 . Это соответствует образованию комплексов $4y(\text{вт}) + 4y(\text{нт})$, $4y(\text{вт}) + 4y(\text{нт})$, $6y(\text{вт}) + 4y(\text{нт})$, $8y(\text{вт}) + 4y(\text{нт})$ (рис. 1б) и $10y(\text{вт}) + 4y(\text{нт})$. Максимально плотная компоновка таких дефект-

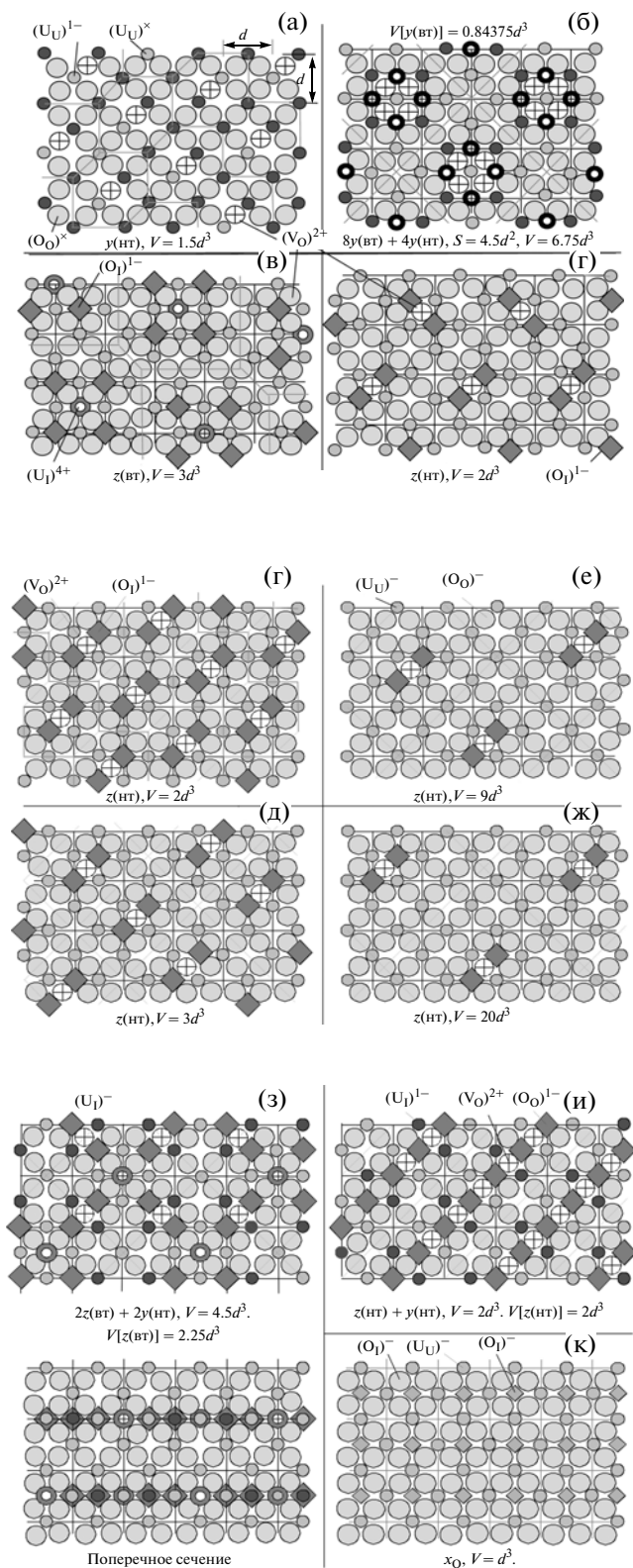


Рис. 1. Схема сечения кристаллической решетки диоксида урана по плоскости расположения границентрирующих катионов при предельно возможной плотности расположения в ней одного из дефектных комплексов. Указан объем решетки, приходящийся на данный дефект или комплекс.

ных комплексов соответствует величинам $V[y(\text{вт})] = 2d^3, d^3, 0.667d^3, 0.84375d^3$ и $0.9d^3$. Комплекс $12y(\text{вт}) + 4y(\text{нт})$ с объемным размещением $y(\text{вт})$ -дефектов, видимо, невозможен, так как рождение дефектных комплексов в процессе обмена с внешней средой может происходить только на плоской границе кристалла.

3. В диоксиде урана $r(\text{O}_1)^{1-} \approx 0.9 \text{ \AA}$ по [4] меньше $r(\text{V}_1)^{\times} = 1.02 \text{ \AA}$. Кроме того, в дефектных комплексах $z(\text{вт})$, состоящих из $(\text{U}_1)^{4+} + 4(\text{O}_1)^{1-}$, наличие четырехзарядного катиона урана, стягивающего окружающие анионы, облегчает размещение рядом с ними однозарядных анионов кислорода. Однако электростатическое расталкивание однозарядными анионами окружающих узельных анионов кислорода $(\text{O}^{2-} \text{O}^{2+})^{\times}$, видимо, вызывает возмущение соседних ячеек решетки. Поэтому чередование вдоль осевых направлений $(\text{O}_1)^{1-} - (\text{U}_1)^{\times} - (\text{O}_1)^{1-} - (\text{U}_1)^{\times} - (\text{O}_1)^{1-} - \dots$, имеющее место при размещении комплекса $z(\text{вт})$ в $4d^3$, невозможно. Комплексы $z(\text{вт})$ располагаются максимально плотно в каждом слое КР с небольшим сдвигом друг относительно друга (рис. 1в) с размещением в $6d^3$, что дает $V[z(\text{вт})] = 3d^3$.

4. Комплексы $z(\text{нт})$, состоящие из $(\text{V}_0^{2+}) + 2(\text{O}_1)^{1-}$, размещаются максимально плотно в двух элементарных ячейках (рис. 1г) с $V[z(\text{нт})] = 2d^3$.

При снижении температуры и, соответственно, уменьшении размера элементарной ячейки, скорее всего, реализуются все более рыхлые укладки $z(\text{нт})$ -дефектов с расположением в диагоналях решетки $(\text{O}_1)^{1-}$ через один, два и даже три свободных междоузлия (рис. 1д–1ж). В первом и втором случаях при расположении в каждом слое решетки это дает $V[z(\text{нт})] = 3d^3$ и $9d^3$ (рис. 1д, 1е), а в последнем случае при расположении в двух слоях получается $V[z(\text{нт})] = 20d^3$ (рис. 1ж).

5. Дефектные группы $z(\text{вт})$ образуют с группами $y(\text{нт})$ благодаря электростатическому притяжению компактные комплексы состава $2z(\text{вт}) + 2y(\text{нт})$ с занимаемым объемом $4.5d^3$ (рис. 1з), что на $4.5d^3$ меньше, чем объем, занимаемый этими группами при раздельном размещении ($6d^3$ для $2z(\text{вт})$ плюс $3d^3$ для $2y(\text{нт})$).

Принципиально важно, что эти дефектные группы образуют плоские слои связанных между собой дефектов, т.е. слоеную структуру в кристалле (рис. 1з). Такая крупномасштабная группа дефектов, скорее всего, теряет способность к произвольному перемещению (диффузии).

6. Дефектная группа $z(\text{нт})$ тоже образует с группами $y(\text{нт})$ компактные комплексы состава $z(\text{нт}) + y(\text{нт})$ с занимаемым объемом $2d^3$ (рис. 1и), что на $1.5d^3$ меньше, чем объем, занимаемый этими дефектами при раздельном размещении в решетке ($2d^3$ для $z(\text{нт})$ плюс $1.5d^3$ для $y(\text{нт})$). Отме-

тим, что эти комплексы образуют в решетке протяженные нити связанных друг с другом комплексов.

7. Дефекты x_0 представляют собой атомы кислорода, расположенные в междоузлиях решетки. Экспериментальные данные о зависимости x_0 от $p(\text{O}_2)$ при $T = \text{const}$ (до 1400 К) показывают, что предельным состоянием является образование фазы U_4O_9 , в которой эти атомы размещаются строго по одному в каждой элементарной ячейке с $V[x_0] = d^3$ (рис. 1к). При $T > 1400 \text{ К}$ это ограничение ослабевает и $V[x_0] = 0.25d^3/x_{\text{пред}}$, где $x_{\text{пред}} = 0.12405 + 8.9965 \times 10^{-5}T$ по [1], т.е. $x_{\text{пред}}$ — это величина, изменяющаяся при увеличении температуры от 0.25 при $T \leq 1400 \text{ К}$ до 0.405 при 3134 К.

Важно, что при приближении к полному заполнению решетки дефектами могут реализоваться только самые плотные варианты упаковки, причем в первую очередь те, которые обеспечивают максимальное уменьшение занимаемого объема. Поэтому как главный строительный элемент плотных дефектных комплексов $y(\text{нт})$ -дефектные группы в первую очередь обеспечивают размещение в решетке $y(\text{вт})$ -дефектов (без этого размещение больших нейтральных атомов урана в междоузлиях вообще невозможно). Затем $y(\text{нт})$ способствует образованию комплексов $[2z(\text{вт}) + 2y(\text{нт})]$ и далее $[z(\text{нт}) + y(\text{нт})]$ -комплексов. Только после этого в решетке возможно появление свободных $y(\text{нт})$ -дефектных комплексов.

Можно предположить, что самое плотное расположение дефектов соответствует максимальной величине температуры плавления решетки (кристалла) и конгруэнтному характеру испарения (сублимации) с такой поверхности. Появление в составе решетки на границе устойчивости монофазного существования UO_{2-x} менее плотных и, соответственно, менее прочных дефектных комплексов с избытком кислорода или урана, вероятно, ведет к их преимущественному испарению с соответствующим обогащением состава пара кислородом (при $x < 0$) или ураном (при $x > 0$).

Самое компактное заполнение решетки, достигаемое при выполнении условия $y(\text{нт}) = y(\text{вт})/a + z(\text{вт}) + z(\text{нт})$, соответствует величине $x = y(\text{вт}) + y(\text{нт}) - z(\text{вт}) - z(\text{нт}) - x_0 = y(\text{вт}) + y(\text{вт})/a - x_0$. При температурах выше 3100 К величина x_0 мала, но оказывается больше $(y(\text{вт}) + y(\text{вт})/a) \sim 0.002$ (см. ниже), поэтому максимальное значение температуры плавления и конгруэнтный характер испарения оказываются в области малых отрицательных значений x (около -4×10^{-3} при $a = 0.5$, т.е. при $\text{UO}_{2.004}$).

Отметим, что везде, кроме окрестности точки конгруэнтного плавления и точки минимального значения температуры солидуса при $x > 0$ (точки

монотектики, $T = 2700$ К), полное заполнение решетки осуществляется разными дефектами и их комплексами, не связанными между собой. Только при $T \rightarrow T_{пл}(x = 0)$ в кристалле происходит практически полное ($y(вт) \sim z(нт) < x_0 \ll z(вт) \approx y(нт)$) заполнение решетки набором плоских слоев, содержащих связанные между собой дефектные комплексы $2z(вт) + 2y(нт)$, т.е. происходит превращение кристалла в “слоеный пирог” с соответствующей анизотропией свойств. Заполнение такими слоями более половины объема решетки, как будет видно из дальнейшего, достигается при $T > 2750$ К для $x = 0$ и на границах области монофазного существования при $T > 3000$ К для $x > 0$ и $T > 2900$ К для $x < 0$.

В точке монотектики полное заполнение решетки осуществляется дефектными комплексами $[8y(вт) + 4y(нт)]$ (см. ниже) с небольшим участием комплекса $z(вт)$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ

Положение границы выпадения из диоксида урана металлического урана $UO_{2-x}/(UO_k + UO_{2-x})$, где UO_k – раствор кислорода в твердом или жидком металлическом уране (при $T < 2700$ К), хорошо описывается условием размещения крупномасштабных атомов урана по соседству с кислородными вакансиями $y(вт) = y(нт)/a$, так как величины x_0 , $z(нт)$ и $z(вт)$ здесь везде много меньше $y(вт)$ и $y(нт)$. Это условие дает по [1] с учетом (1) уравнение

$$\left(\frac{K[y(вт)]}{K[y(нт)]} \right)^2 = \quad (3)$$

$$= y(нт) \frac{y(вт)^2 [1 - 2y(нт) - 0.5y(вт)]^3}{32y(нт)^6 y(нт) [1 - y(вт)]^2 [1 - 0.5y(вт)]}$$

при $y(нт) = x_{гран}/(1 + a)$.

Экспериментальные данные [5–10] о положении границы $x_{гран}(T)$ при известной зависимости $K[y(нт)]$ от T по [1] дают для $a = 2$ (выбор a см. ниже) $K[y(вт)] = 1.87 \times 10^9 \exp(-71783/T)$ [Па^{0.5}] (рис. 2). В области высоких температур учет малых величин $z(вт) < 0.004$ и $x_0 \sim z(нт) < 4 \times 10^{-5}$ ведет к увеличению $K[y(вт)]$ менее чем на 0.65% ($\Delta \lg K[y(вт)] < 0.0028$), а конечная точность $\Delta x_{гран}$ определения $x_{гран}$ ведет к существенному занижению величины $K[y(вт)]$ при $x_{гран} \leq \Delta x_{гран}$. Как видно из рис. 2 и 3, именно это имеет место при $T < 1750$ К и $x_{гран} < 0.04$ для части данных [9, 10].

Из уравнения (3), в частности, следует, что данная граница в координатах $x_{гран}$, $y(нт)$ или $x_{гран}$, $y(вт)$ является одинаковой для любого оксида с

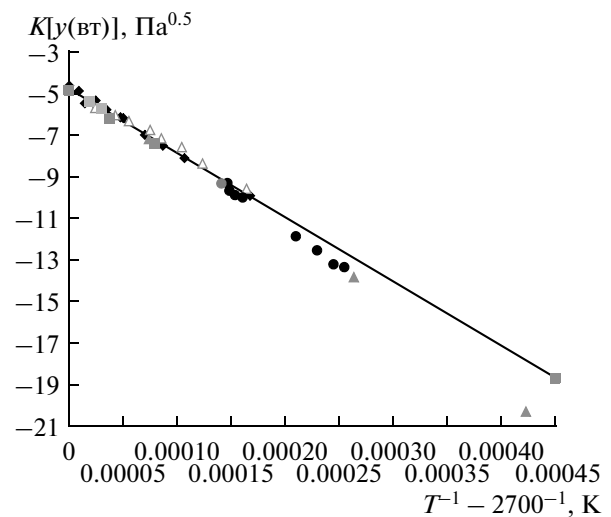


Рис. 2. Зависимость от обратной температуры константы равновесия $K[y(вт)]$ для высокотемпературного вида взаимодействия кристалла диоксида урана с кислородом окружающей среды с отдачей кислорода для границы $UO_{2-x}/(UO_k + UO_{2-x})$: точки – экспериментальные данные [5–10].

кубической КР флюоритного типа, в том числе для UO_2 и ZrO_2 . Это означает, что предельные значения $x_{гран}^{пред} = x(МТ)$ для UO_2 и ZrO_2 одинаковы. Здесь МТ обозначает точку монотектики при $x > 0$ (для диоксида урана $T(МТ) = 2700$ К) – точку равновесия между расплавом MO_i , твердым MO_{2-x} и двухфазной смесью $[MO_{2-x} + MO_k]$. В этом случае для описания UO_2 , где разброс экспериментальных данных о составе в такой точке очень большой, можно воспользоваться экспериментальными данными для ZrO_2 [11], которые позволяют сравнительно хорошо зафиксировать значение $x(МТ) = 0.353$.

Из условия полного заполнения решетки дефектами в данной точке монотектики по (2)

$$0.25d^3 [1 - 0.5z(вт) - 0.5y(вт)] = 0.25x/x_{пред} + 2z(нт) + V[y(вт)]y(вт) + 3z(вт) \quad (4)$$

для $x(МТ) = z(нт) + z(вт) + x_0 - y(нт) - y(вт) = 0.353$ с учетом $y(вт) = ay(нт)$ можно определить в приближении $x_0 \sim z(нт) < z(вт) \ll y(нт) \sim y(вт)$ предельно допустимые значения $V[y(вт)]$ для разных значений a (см. таблицу).

Из табличных данных видно, что конфигурация с $a = 2.5$ невозможна. Конфигурации со значениями $a < 2.0$ оставляют в точке монотектики слишком много свободного пространства в решетке для размещения $z(вт)$ -дефектов (а также $z(нт)$ и x_0). Анализ показал, что в этом случае энергия активации константы равновесия $z(вт)$ становится отрицательной, что несовместимо с

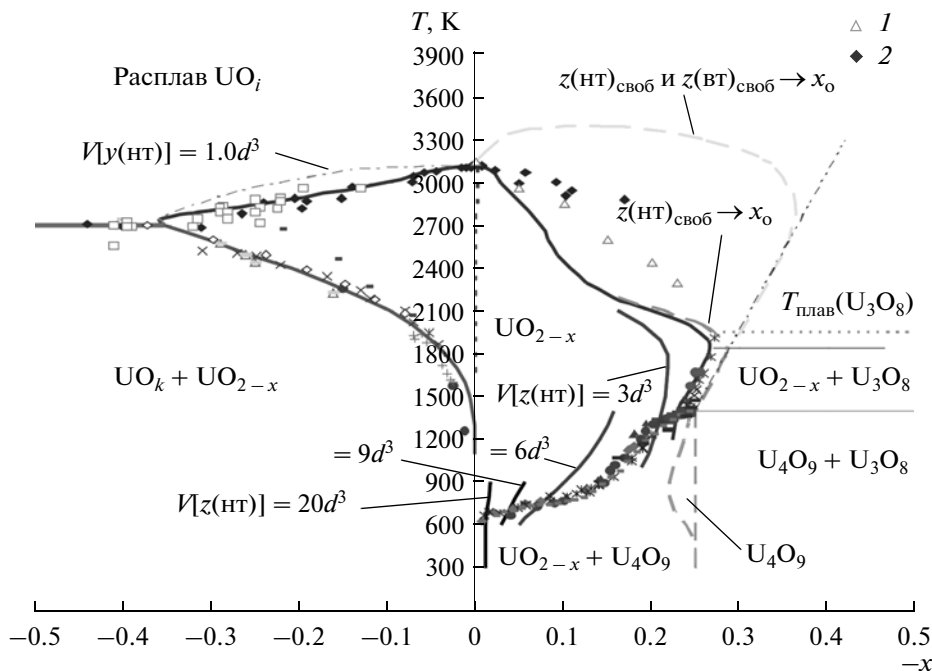


Рис. 3. Фазовая диаграмма (положение границ области монофазного существования) UO_{2-x} ; показано расположение всех фаз, реализующихся в данной системе: 1 – данные [13], 2 – [14], остальные точки – имеющиеся экспериментальные данные [12]; сплошные кривые – расчет на основе дефектной структуры КР диоксида урана с выбранными величинами объема, приходящегося на дефекты и их комплексы при их максимально возможном плотном размещении при выполнении условия полного заполнения КР дефектами; штрихпунктирная кривая – расчет при значении $I[y(нт)] = 1.0d^3$; штриховые кривые – расчет при трансформации z -дефектов в x_0 -дефекты.

условиями описания низкотемпературной области с $x < 0$.

Поэтому остается принять, что в кристаллической решетке диоксида урана (и других оксидов с таким же типом решетки) реализуется дефектный комплекс $8y(вт) + 4y(нт)$ с $a = 2.0$ и $I[y(вт)] = 0.84375d^3$ (рис. 16), состоящий из четырех атомов урана в междоузлиях, расположенных в двух соседних элементарных ячейках рядом с четырьмя кислородными вакансиями. Вокруг них размещается восемь $(U_U^{3+})^{1-}$ дефектов – трехвалентных катионов урана (четыре из них распложены ниже плоскости сечения под междоузельными атомами урана). Видно, что в решетке между всеми междоузельными атомами урана располагается по одной свободной междоузельной вакансии, выполняющей роль демпфера.

Для описания равновесия в точке монотектики при $x > 0$ и $T = 2700$ К по [1] с учетом (1) имеем пять уравнений с 12 неизвестными: $T, p(O_2), x_0, z(нт), z(вт), y(нт), y(вт), K[x_0], K[z(нт)], K[z(вт)], K[y(нт)]$ и $K[y(вт)]$. Наличие трех дополнительных условий (полного заполнения решетки (4), $y(вт) = 2y(нт)$ и $x = 0.353$) при известном значении температуры $T(МТ) = 2700$ К и известных по [1] значениях $K[x_0], K[z(нт)]$ и $K[y(нт)]$ позволяют получить решение системы уравнений и найти значения всех параметров в этой точке плюс значения

$K[y(вт)]$ и $K[z(вт)]$: $p(O_2) = 8.28 \times 10^{-5}$ Па, $x_0 = 2.25 \times 10^{-5}$, $z(нт) = 4.09 \times 10^{-5}$, $z(вт) = 5.80 \times 10^{-3}$, $y(нт) = 0.120$, $y(вт) = 0.239$, $K[y(вт)] = 4.894 \times 10^{-3}$ Па^{0.5} и $K[z(вт)] = 2.09 \times 10^{-3}$ Па^{-0.5}.

Отметим, что данное значение $K[y(вт)]$ отличается от результата экстраполяции на 2700 К по (3) экспериментальных данных [5–10] для границы UO_{2-x}/UO_k всего на +8.7%, что можно считать хорошим согласием.

Введя условие прохождения экспериментальной зависимости $K[y(вт)]$ от T через данное значение $K[y(вт), МТ]$, найдем $K[y(вт)] = 1.285 \times 10^9 \exp(-71018.6/T)$ [Па^{0.5}] (в [1] была получена оценка $K[y(вт)] = 7.85 \times 10^6 \exp(-75475/T)$ [Па^{0.5}])².

В итоге можно рассчитать с учетом (1) параметры точки конгруэнтного плавления диоксида урана, задавшись по [12] значением $T_{пл} = 3134$ К и добавив два условия: полное заполнение решетки

$$0.25d^3[1 - 0.5y(вт) - 0.5z(вт)] = 0.25x/x_{пред} + 2z(нт) + 0.84375y(вт) + 2.25z(вт)$$

и связывание всех y и z -дефектов в максимально плотные образования $z(нт) + y(нт)$, $2z(вт) + 2y(нт)$ и $8y(вт) + 4y(нт)$ в виде

² В [1] по ошибке приведено значение $K[y(вт)]^2$, а не $K[y(вт)]$.

Объем КР, приходящийся на дефектные комплексы $y(\text{вТ}) + y(\text{нТ})$, при различных значениях $a = y(\text{вТ})/y(\text{нТ})$

Возможный состав комплекса	$4y(\text{вТ}) + 2y(\text{нТ})$	$4y(\text{вТ}) + 4y(\text{нТ})$	$6y(\text{вТ}) + 4y(\text{нТ})$	$8y(\text{вТ}) + 4y(\text{нТ})$	$10y(\text{вТ}) + 4y(\text{нТ})$
$a = y(\text{вТ})/y(\text{нТ})$	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
$y(\text{нТ})$	0.235	0.177	0.141	0.118	0.101
$y(\text{вТ})$	0.118	0.177	0.212	0.235	0.252
$I[y(\text{вТ})]^{\text{пред}}$ по (4), d^3	~ 2	~ 1.29	~ 1.05	0.939	0.867
$I[y(\text{вТ})]$ по возможной упаковке, d^3	1.0	1.0	0.667	0.84375	0.9
$I[y(\text{вТ})]^{\text{пред}}/I[y(\text{вТ})]$	2.0	1.29	1.58	1.11	< 1.0

$$y(\text{нТ}) = 0.5y(\text{вТ}) + z(\text{нТ}) + z(\text{вТ}).$$

В результате находим $p(\text{O}_2) = 36.8 \text{ Па}$, $x_{\text{O}} = 5.26 \times 10^{-3}$, $z(\text{нТ}) = 6.52 \times 10^{-4}$, $z(\text{вТ}) = 0.1019$, $y(\text{нТ}) = 0.095$, $y(\text{вТ}) = 9.76 \times 10^{-4}$ при значении $K[z(\text{вТ})] = 3.856 \times 10^{-3} \text{ Па}^{-0.5}$.

Вместе со значением $K[z(\text{вТ}), \text{МТ}] = 2.090 \times 10^{-3} \text{ Па}^{-0.5}$ получаем $K[z(\text{вТ})] = 0.1741 \exp(-11940/T) [\text{Па}^{-0.5}]$ (в [1] было по грубой оценке $K[z(\text{вТ})] = 6 \times 10^{20} \exp(-110150/T) [\text{Па}^{-0.5}]$).

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГРАНИЦ МОНОФАЗНОГО СУЩЕСТВОВАНИЯ UO_{2-x}

Определение значений $K[y(\text{вТ})]$ и $K[z(\text{вТ})]$ при известных $K[y(\text{нТ})]$, $K[z(\text{нТ})]$ и $K[x_{\text{O}}]$ и знании характера укладки всех реализуемых дефектных комплексов (объемов решетки, занимаемых ими) позволило рассчитать путем решения системы уравнений, полученных в [1] с учетом поправки на частичный распад решетки (1), положение всех границ монофазного существования диоксида урана, а также линии с $x = 0$ (для стехиометрического состава) и линии, соответствующей выполнению условия максимально плотной укладки дефектов (при $y(\text{нТ}) = 0.5y(\text{вТ}) + z(\text{нТ}) + z(\text{вТ})$) (рис. 3). На рис. 4 приведены те же границы в координатах $\lg p(\text{O}_2)$, T .

Для определения положения границ монофазного существования диоксида урана использовались следующие условия:

а) для границы $\text{UO}_{2-x}/(\text{UO}_k + \text{UO}_{2-x})$ $y(\text{вТ}) \leq 2y(\text{нТ})$;

б) для линии солидуса при $x > 0$ и $T > 2740 \text{ К}$, где $y(\text{нТ}) > 0.5y(\text{вТ}) + z(\text{вТ}) + z(\text{нТ})$, имеем из (2) уравнение

$$0.25x_{\text{O}}/x_{\text{пред}} + 0.84375y(\text{вТ}) + 2z(\text{нТ}) + 2.25z(\text{вТ}) + 1.5[y(\text{нТ}) - 0.5y(\text{вТ}) - z(\text{вТ}) - z(\text{нТ})] = 0.25d^3 [1 - 0.5y(\text{вТ}) - 0.5z(\text{вТ})],$$

в котором первые три члена – объемы, занимаемые соответственно комплексами x_{O} , $[8y(\text{вТ}) + 4y(\text{нТ})]$, $[z(\text{нТ}) + y(\text{нТ})]$ и $[2z(\text{вТ}) + 2y(\text{нТ})]$, по-

следний член соответствует оставшимся свободными $y(\text{нТ})$ -дефектам;

в) для линий солидуса при $x > 0$ для $T < 2740 \text{ К}$ и при $x < 0$ для $T > 1400 \text{ К}$, где $y(\text{нТ}) < 0.5y(\text{вТ}) + z(\text{вТ}) + z(\text{нТ})$, получаем выражение

$$0.25x_{\text{O}}/x_{\text{пред}} + 0.84375y(\text{вТ}) + 2z(\text{нТ}) + 2.25[y(\text{нТ}) - 0.5y(\text{вТ}) - z(\text{нТ})] + 3[z(\text{вТ}) - y(\text{нТ}) + 0.5y(\text{вТ}) + z(\text{нТ})] = 0.25[1 - 0.5y(\text{вТ}) - 0.5z(\text{вТ})], \quad (5)$$

в котором первые три члена такие же, как в предыдущем выражении, следующий член – объем, занимаемый комплексами $2z(\text{вТ}) + 2y(\text{нТ})$, и последний – оставшимися свободными $z(\text{вТ})$ -дефектными комплексами;

г) для $x < 0$ при $T < 1400 \text{ К}$, где $x_{\text{пред}} = 0.25$, имеем условие (5) со значениями $I[z(\text{нТ})] = 3d^3$, $6d^3$, $9d^3$ и $20d^3$ вместо $2d^3$.

На рис. 3 в качестве иллюстрации чувствительности расчета к выбору характера укладки дефектов приведены штрихпунктирными кривыми результаты расчета с использованием для дефектов $y(\text{нТ})$ $I[y(\text{нТ})] = 1.0d^3$ вдоль линии солидуса при $x > 0$, подтверждающие выбор величины $I[y(\text{нТ})] = 1.5d^3$.

Видно, что получено хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными [12].

Иначе обстоит дело с величинами парциального давления кислорода на этих границах, для которого экспериментальных данных явно недостаточно (рис. 4). Если расчетные данные для $x = 0$ качественно согласуются с экспериментальными результатами (с разбросом до пяти порядков), то расчетные данные для границ области монофазного существования диоксида урана систематически дают более высокие значения $p(\text{O}_2)$ в области $x > 0$ и более низкие в области $x < 0$ (для $T = \text{const}$). Это свидетельствует о том, что в выполненных экспериментах состояние полного термодинамического равновесия для всех видов дефектов, скорее всего, не достигалось.

Получено, что в диоксиде урана, так же как в диоксиде циркония, существует участок ретроградного поведения линии солидуса около точки монотектики при $x > 0$ (при охлаждении состава с величинами x между 0.353 и 0.36 после охлажде-

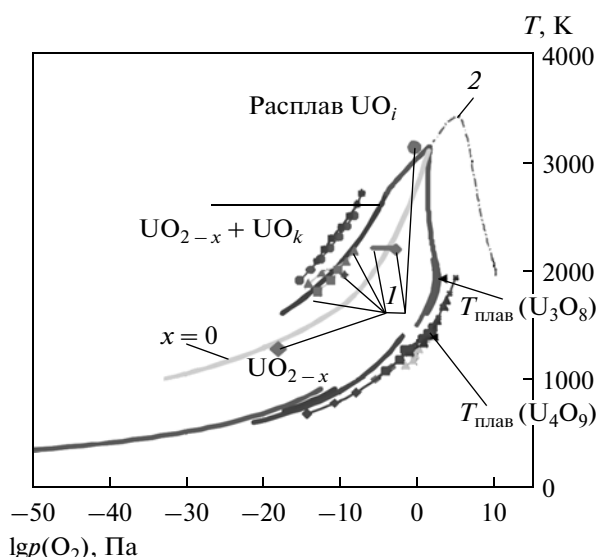


Рис. 4. Зависимость температуры достижения границ монофазного существования диоксида урана от парциального давления кислорода во внешней среде: кривые – расчет, точки – имеющиеся экспериментальные данные [12]; 1 – экспериментальные данные для стехиометрического состава диоксида урана; 2 – расчетная кривая для случая трансформации $z(\text{нт})$ - и свободных $z(\text{вт})$ -дефектов в x_{O} -дефекты.

ния ниже верхней части линии солидуса происходит полное затвердевание материала, а потом при дальнейшем охлаждении и пересечении нижней части линии солидуса снова выпадает определенное количество жидкой фазы, которая затвердевает при охлаждении ниже температуры монотектики).

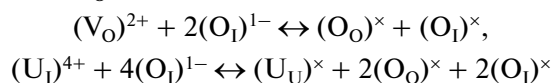
Для области $x < 0$ и $T < 1400$ К приведены результаты расчета с несколькими вариантами плотной укладки $z(\text{нт})$ -дефектов, соответствующих изменению на единицу числа пустых междоузельных вакансий (пустот) в диагоналях решетки между $(\text{O}_1)^{1-}$ анионами. Это – укладки с $I[z(\text{нт})] = 3d^3, 6d^3, 9d^3$ и $20d^3$. Имеющиеся экспериментальные данные соответствуют последовательному переходу при снижении температуры от укладки с $I[z(\text{нт})] = 2d^3$, где $x_{\text{O}} > z(\text{нт})$, к укладке с $I[z(\text{нт})] \approx 3d^3$ в области $T = 1400\text{--}1300$ К с $x_{\text{O}} > z(\text{нт})$ и далее к укладке с $I[z(\text{нт})] = 6, 9$ и $20d^3$ в области $T = 800\text{--}650$ К, где x_{O} становится существенно меньше $z(\text{нт})$. Возможно, при $x_{\text{O}} \sim (15\text{--}2)z(\text{нт})$ реализуются более сложные варианты совместной укладки x_{O} - и $z(\text{нт})$ -дефектов, что выражается в соответствии эффективной величине $I[z(\text{нт})] \approx 4d^3$.

Такое изменение укладки обусловлено, вероятно, тем, что при уменьшении температуры происходит уменьшение размера элементарной ячейки и, соответственно, размера междоузельной вакансии (полости), в которой размещаются однозарядные анионы $(\text{O}_1)^{1-}$ данного дефектного комплекса.

В области $1400\text{--}2000$ К получено согласие с имеющимися экспериментальными данными о границе выпадения из диоксида урана твердой фазы U_3O_{8-z} . Видимо, где-то в районе $1900\text{--}2000$ К проходит линия монотектики, соответствующая температуре плавления U_3O_{8-z} (показана на рис. 3 пунктирной прямой). Для области температур $2000\text{--}2300$ К экспериментальных данных нет. В области $2300 < T < T_{\text{пл}}(x=0)$ расчетные результаты ближе к экспериментальным данным [14]. Причина различия результатов экспериментов [13, 14] между собой и их отличия от расчетных данных будет рассмотрена ниже.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ ДЛЯ $x < 0$ С УЧЕТОМ ПЕРЕХОДА z -ДЕФЕКТОВ В x_{O} -ДЕФЕКТЫ

Как было показано в [1], в [15] для $T = \text{const} = 1695$ К фактически экспериментально зафиксировано в области $x < 0$ наличие скачкообразного изменения стехиометрии дефектной решетки диоксида урана при приближении к ее полному заполнению при увеличении $p(\text{O}_2)$. Физически это обусловлено тем, что свободные (не связанные в комплексы с $u(\text{нт})$) z -дефекты занимают существенно больше места в решетке, чем x_{O} -дефекты. Поэтому, когда достигается полное заполнение решетки, сначала происходит случайная трансформация (схлопывание) свободных z -дефектов в x_{O} -дефекты по реакциям



с уменьшением занимаемого объема от $2d^3$ до $0.25d^3/x_{\text{пред}}$ в первой реакции и от $4d^3$ до $0.5d^3/x_{\text{пред}}$ во второй реакции.

Только потом, при новом достижении полного заполнения решетки (например, при дальнейшем увеличении $p(\text{O}_2)$), происходит выпадение второй фазы — U_4O_{9-y} или U_3O_{8-z} . Такой переход (прямой и обратный) в условиях экспериментов, скорее всего, имеет гистерезис.

Следует учитывать, что если первая реакция может происходить в объеме решетки, то вторая — только на поверхности кристалла, так как требует наличия свободной поверхности для достраивания новых элементарных ячеек. Соответственно, характерное время реализации второй реакции будет намного больше и будет зависеть от абсолютного размера кристалла.

Комплекс $z(\text{нт}) + y(\text{нт})$ с $V = 2d^3$ также подвержен такой трансформации, так как при переходе его $z(\text{нт})$ -дефекта в x_{O} -дефект происходит уменьшение занимаемого в решетке объема до $d^3 + 0.25d^3/x_{\text{пред}}$.

В области $T < 1400$ К трансформация $z(\text{нт})$ -дефектов (при $T < 1200$ К количество $z(\text{вт})$ - и других дефектов пренебрежимо мало) в x_{O} -дефекты создает решетку с одним видом дефектов, образующую при достижении $x_{\text{O}} \approx 0.25$ структуру U_4O_{9-y} . В области более высоких температур этот процесс проявляется при 2200–2600 К и ведет к увеличению x на 0.05–0.15.

Сложнее ситуация с $2z(\text{вт}) + 2y(\text{нт})$ комплексом. При переходе $2z(\text{вт})$ -дефекта такого комплекса в $2x_{\text{O}}$ -дефект происходит уменьшение занимаемого в решетке объема с $4.5d^3$ до $2d^3 + 0.5d^3/x_{\text{пред}}$. Важно, что такой переход может происходить только на поверхности кристалла. Это означает, что, вероятно, требуется значительное время на диффузию крупномасштабных ($|2z(\text{вт}) + 2y(\text{нт})| = 4.5d^3$) дефектных комплексов, которые — и это главное — связаны между собой в единую плоскую сеть, из тела кристалла на поверхность. Скорее всего, это невозможно.

Поэтому целесообразно рассмотреть только случай, когда за время эксперимента успевают трансформироваться в x_{O} -дефекты свободные $z(\text{вт})$ -дефекты, а сеть (или сети) комплексов $2z(\text{вт}) + 2y(\text{нт})$ остаются неизменными.

На рис. 3 приведено штриховыми кривыми расчетное положение границы монофазного существования UO_{2-x} в области $x < 0$: а) для исчезновения всех (свободных и связанных) $z(\text{нт})$ -дефектов, б) для исчезновения всех $z(\text{нт})$ - и только свободных $z(\text{вт})$ -дефектов.

Использование последних экспериментальных данных [16] о зависимости $p(\text{O}_2)$ от T для границы $\text{UO}_{2-x}/(\text{U}_4\text{O}_{9-y} + \text{UO}_{2-x})$ позволило опреде-

лить положение нижней границы монофазного существования фазы U_4O_{9-y} (рис. 3).

Расчет без ограничения величины x_{O} значением $x_{\text{пред}}$ в предположении, что для границы $\text{U}_3\text{O}_{8-y}/(\text{UO}_{3-v} + \text{U}_3\text{O}_8)$ при $T = 800$ К $\lg p(\text{O}_2) > -5$, дал для кубической модификации UO_{3-v} значение $v < 0.00001$.

Вернемся к вопросу о медленной трансформации свободных $z(\text{вт})$ -дефектов в x_{O} -дефекты. Естественно, при ограниченном времени пребывания материала в области температур около температуры начала плавления (солидуса — $T_{\text{сол}}$) процесс трансформации будет реализовываться только частично. Из полученных расчетных результатов следует, что при достаточно длительной выдержке вблизи все время растущей величины $T_{\text{сол}}$ диоксид урана может оставаться твердым вплоть до ~ 3400 К (при $p(\text{O}_2) \sim 0.2$ МПа). Интересно было бы проверить это предсказание модели экспериментально.

Полученные результаты, по-видимому, качественно объясняет причину расхождения данных относительно медленных (длительностью около 30 мин) [13] и более быстрых (около 0.05 с) [14] измерений температуры солидуса. Видимо, в условиях более медленных измерений [13] процесс трансформации z -дефектов в x_{O} -дефекты успевал реализоваться в значительно большей степени, что и привело к большему увеличению измеряемых температур солидуса и ликвидуса относительно расчетных величин.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе ранее разработанной дефектной модели кристаллической решетки и предположения о ее разрушении (плавлении) из-за переполнения дефектами впервые рассчитано положение всех границ области монофазного существования диоксида урана, хорошо согласующееся со всеми имеющимися экспериментальными данными.

Определены константы равновесия реакций для высокотемпературных форм взаимодействия решетки с кислородом окружающей кристалл газовой среды, положение точки монотектики (для $x > 0$), положение точки максимальной температуры плавления и положение максимально плотной укладки дефектов, вероятно соответствующей конгруэнтному характеру испарения. Обнаружено существование около точки монотектики области с ретроградным видом линии солидуса. Предсказано возможное проявление анизотропии свойств в окрестности точки плавления. Определена область монофазного существования фазы U_4O_{9-y} . Предложено объяснение расхождения результатов двух разных измерений температуры солидуса в области $x < 0$.

Предсказана возможность существования при определенных условиях твердого диоксида урана до ~3400 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов Е.П. Взаимодействие диоксида урана с кислородом и его дефектная структура // ТВТ. 2011. Т. 49. № 3. С. 401.
2. Пахомов Е.П. Взаимодействие диоксида циркония с кислородом и его дефектная структура // ТВТ. 2005. Т. 43. № 4. С. 556.
3. Воронов Н.М., Софронова Р.М., Войтехова Е.А. Высокотемпературная химия окислов урана и их соединений. М.: Атомиздат, 1971. 359 с.
4. Пахомов Е.П. Общий вид нижней границы области монофазного существования диоксида циркония $Zr(M)O_{2-x}$ // ТВТ. 2011. Т. 49. № 4. С. 537.
5. Martin A.E., Edwards R.K. The Uranium-Uranium Dioxide Phase Diagram at High Temperatures // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1788.
6. Guinet P., Vaugoyau H., Blum P. Sublimation Thermodynamics of UO_{2-x} // C. R. Acad. Sci. Paris. 1966. V. 263. P. 17.
7. Ackermann R.J., Rauh E.G., Chandrasekharaiah M.S. A Thermodynamic Study of the Uranium-Uranium System // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 4. P. 762.
8. Garg S.P., Ackermann R.J. Solubility of Oxygen in Liquid Uranium and Composition of the Lower Phase Boundary of Uranium Dioxide at 1950 K // J. Nucl. Mater. 1980. V. 80. P. 309.
9. Pattoret A. Ph. D. Etudes Thermodynamiques par Spectrometrie de Masse sur les Systems Uranium-Oxygene et Uranium-Carbonate. Belgique: Universite Libre de Bruxelles, 1969.
10. Storms E.K. Le systeme uranium-dioxyde d'uranium au-dessus de 1130°C // J. Nucl. Mater. 1985. V. 132. P. 231.
11. Ackermann R.J., Garg S.P., Fauh E.G. High-Temperature Phase Diagram for the System Zr-O // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 7-8. P. 341.
12. Baichi M., Chatillon C., Ducros G., Froment K. Thermodynamic of the O-U System: III – Critical Assessment of Phase Diagram Data in the U- UO_{2+x} Composition Range // J. Nucl. Mater. 2006. V. 349. P. 57.
13. Latta R.E., Fryxell R.E. Determination of Solidus-Liquidus Temperatures in the UO_{2+x} System // J. Nucl. Mater. 1970. V. 35. № 2. P. 195.
14. Manara D., Ronchi C., Sheindlin M. Solidus and Liquidus of UO_{2+x} from High-Pressure Melting Experiments // High Temp.–High Press. 2006/2007. V. 35/36. № 1. P. 25.
15. Roberts E.J., Walter A.J. Equilibrium Pressures and Phase Relations in the Uranium Oxide System // J. Inorg. Nucl. Chem. 1961. V. 22. № 3-4. P. 213.
16. Nakamura A., Fujino T. Thermodynamic Study of UO_{2+x} by Solid State EMF Technique // J. Nucl. Mater. 1987. V. 149. № 1. P. 80.