

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ПО СУБЛИМАЦИИ КАРБОНИТРИДОВ УРАНА И УРАН-ЦИРКОНИЕВЫХ КАРБОНИТРИДОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. Г. С. Булатов\*, К. Э. Герман\*\*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
e-mail: \*bulatov@ipc.rssi.ru, \*\*guerman\_k@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.03.2023, после доработки 13.09.2023, принята к публикации 14.09.2023

Настоящий обзор посвящен сравнению новых экспериментальных данных по сублимации уран-циркониевых карбонитридов с различным содержанием углерода, азота и примесей кислорода при высоких температурах (1700–2300 К), полученных нами за последние 2 года, с ранее опубликованными данными по сублимации карбонитридов урана, полученными как нами, так и другими авторами методом масс-спектрометрического и некоторых других методов термодинамического анализа. Основное внимание уделено рассмотрению состава газовой фазы и аналитическим зависимостям парциальных давлений ее компонентов от температуры, а также химическому механизму и теплотам сублимации. Главная особенность процесса сублимации всех материалов на основе карбонитрида урана (как чистого, так и легированного цирконием) заключается в его неконгруэнтном характере, обусловленном потерей азота, что приводит к смещению их составов в сторону фазы с большим содержанием углерода. Рассмотрены химические механизмы сублимации карбонитридов обоих типов, согласно которым примеси кислорода в этих материалах приводят к появлению в газовой фазе оксидных компонентов  $UO$ ,  $UO_2$  и  $CO$  и дополнительному выделению азота. Введение циркония в карбонитрид урана и увеличение содержания углерода в нем приводит к снижению парциальных давлений монооксида урана и азота, что повышает термостабильность этого инновационного топливного материала.

**Ключевые слова:** высокотемпературное ядерное топливо, карбонитриды урана, уран-циркониевые карбонитриды, газовая фаза, парциальные давления, кислород, температура

**DOI:** 10.31857/S0033831123060011, **EDN:** NXNPLD

## ВВЕДЕНИЕ

Создание энергонапряженных ядерных энергетических установок (высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР) и термоэмиссионных преобразователей (ТЭП)) требует использования ядерного топлива, способного в процессе эксплуатации выдерживать воздействия нейтронных полей, высоких температур и термических напряжений [1–3]. Таким условиям эксплуатации может отвечать топливо на основе карбида или нитрида урана, обладающее рядом преимуществ перед оксидным топливом, а именно большей плотностью по деющему материалу (урану) и большей тепло-

проводностью [1, 4]. Однако оба эти топлива не свободны от недостатков: карбидное топливо обладает высокой химической активностью, а нитридное – недостаточной термической стабильностью [1]. Этих недостатков в значительной степени можно избежать, используя полную взаимную растворимость UC и UN для создания карбонитридного ядерного топлива  $UC_{1-x}N_x$ . Еще одним важным преимуществом карбонитридов перед индивидуальными соединениями (UC и UN) является возможность более легкого получения однофазного продукта при промышленном производстве путем карботермического восстановления в токе азота из  $UO_2$  [5, 6].

Другим способом повышения термостойкости карбонитридного топлива является легирование его карбидами или нитридами переходных металлов IV и V групп таблицы Д.И. Менделеева. Лучшим компонентом для этого по своим свойствам и доступности является карбид (нитрид) циркония. Осуществить подобное легирование цирконием возможно методом карботермического восстановления смесей оксидов ( $\text{UO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ ) в атмосфере азота при температурах 1900–2200 К [6, 7]. Однако указанная технология получения карбонитридов приводит к появлению в них примеси кислорода (0.01–0.5 мас%). Кислород в топливе в зависимости от температуры и его содержания может находиться как в составе твердого раствора  $\text{U}_x\text{C}_{x1}\text{N}_{x2}\text{O}_{x3}$  или  $\text{U}_y\text{Zr}_{y1}\text{C}_{y2}\text{N}_{y3}\text{O}_{y4}$ , а также как отдельная фаза  $\text{UO}_2$  [5–10, 16]. Количество примеси кислорода в UCN и UZrCN во многом определяет характеристики сублимации, массопереноса и изменения состава топлива при работе в условиях высоких температур [9].

Для оценки работоспособности твэлов из данных топливных материалов необходимо знание их термодинамических характеристик, в том числе особенностей сублимации при высоких температурах 1700–2300 К. Эти данные необходимы для понимания поведения топлива в процессе эксплуатации, в условиях возможного аварийного перегрева и при наличии градиента температур.

**Сублимация карбонитридов урана.** Термодинамические свойства, в том числе сублимацию твердых растворов  $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$  изучали в работах [8, 10–16]. В работе [10] определены равновесные давления CO и  $\text{N}_2$  над четырехкомпонентной системой U–C–N–O при температуре 2000 К. Было показано, что присутствие кислорода в карбонитридах (0.2–1.7 мас%) приводит к появлению в газовой фазе моноксида углерода. С другой стороны, значения давлений азота для составов  $\text{U}_{0.49}\text{N}_{0.51}$ ,  $\text{U}_{0.49}\text{C}_{0.02}\text{N}_{0.49}$ ,  $\text{U}_{0.49}\text{C}_{0.03}\text{N}_{0.45}\text{O}_{0.03}$  и  $\text{U}_{0.49}\text{N}_{0.49}\text{O}_{0.02}$ , оказавшиеся равными 0.33, 1.2, 1.2 и 0.3 МПа соответственно, представляются слишком высокими. Из представленных в работе [10] данных нельзя сделать однозначный вывод о влиянии примеси кислорода в карбонитридах на давление диссоциации соединений.

В работе [11] методом масс-спектрометрии в комбинации с методом Кнудсена были одновременно измерены парциальные давления урана и азота

над карбонитридами  $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$ . Получены следующие результаты:

для  $X = 0.30$  ( $P$  – давление, атм):

$$\lg P_{\text{N}_2} = 7.38 - 29270/T \text{ [K];}$$

$$\lg P_{\text{U}} = 7.33 - 31130/T \text{ [K];}$$

для  $X = 0.48$ :

$$\lg P_{\text{N}_2} = 7.5 - 28400/T \text{ [K];}$$

$$\lg P_{\text{U}} = 6.31 - 28290/T \text{ [K];}$$

для  $X = 0.69$ :

$$\lg P_{\text{N}_2} = 7.48 - 27380/T \text{ [K];}$$

$$\lg P_{\text{U}} = 7.31 - 30090/T \text{ [K].}$$

Был сделан вывод о снижении парциального давления азота и урана при увеличении содержания углерода в материалах. Аналогичные данные по давлениям азота для  $\text{UC}_{1-x}\text{N}_x$  были получены в работах [12–14]. Однако в более ранней работе [8] такой зависимости обнаружено не было.

В работе [15] проведен расчет термодинамики четырехкомпонентной системы U–Pu–C–N, содержащей примеси кислорода, на основе имеющихся в литературе данных. Несмотря на ряд допущений, упрощающих расчеты, например, представление этой системы в виде идеальных твердых растворов, что приводило к некоторому расхождению между экспериментальными и расчетными значениями, было показано, что увеличение содержания кислорода в смешанных уран-плутониевых карбонитридах приводит к увеличению парциального давления азота при температурах 1500 и 1750 К.

В работе [16] масс-спектрометрическим методом в комбинации с методом Кнудсена в интервале температур 1743–2183 К была исследована сублимация карбонитридов урана, содержащих примеси кислорода, двух составов:  $\text{U}(\text{N}_{0.52}\text{C}_{0.45}\text{O}_{0.03})_{0.98}$  и  $\text{U}(\text{N}_{0.27}\text{C}_{0.69}\text{O}_{0.05})_{1.01}$ . По данным рентгенографического анализа, оба состава являлись твердым раствором со следовым количеством второй фазы – диоксида урана. Результаты химического анализа опытных образцов показаны в табл. 1.

В газовой фазе над составом  $\text{U}(\text{C}_{0.45}\text{N}_{0.52}\text{O}_{0.03})_{0.98}$  (табл. 1) были обнаружены следующие компоненты (в порядке убывания парциальных давлений):  $\text{N}_2$ , U, UO,  $\text{UO}_2$  и UN (рис. 1). Аналогичные данные были получены и для состава  $\text{U}(\text{C}_{0.69}\text{N}_{0.27}\text{O}_{0.05})_{1.01}$  (табл. 1).

**Таблица 1.** Химический состав исследованных материалов [16]

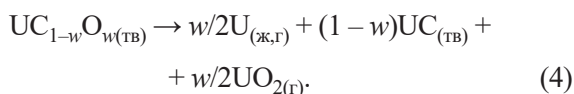
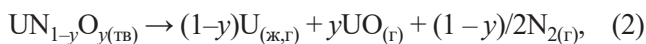
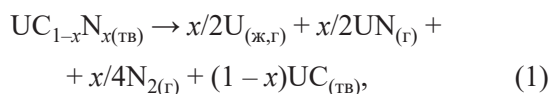
| Формульный состав                    | Процент | U    | C    | N    | O    | Период решетки, нм |
|--------------------------------------|---------|------|------|------|------|--------------------|
| $U(C_{0.45}N_{0.52}O_{0.03})_{0.98}$ | мас%    | 93.7 | 2.1  | 2.8  | 0.2  | 0.4930             |
|                                      | ат%     | 50.3 | 22.3 | 25.5 | 1.6  |                    |
| $U(C_{0.69}N_{0.27}O_{0.05})_{1.01}$ | мас%    | 94.1 | 3.3  | 1.5  | 0.3  | 0.4941             |
|                                      | ат%     | 49.6 | 34.5 | 13.4 | 2.35 |                    |

**Таблица 2.** Параметры температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы над карбонитридами урана в виде  $\lg P [\text{МПа}] = A - B/T [K]$  и теплоты сублимации [16]

| Молекула                             | Интервал температур, К | $A \pm \Delta A$ | $B \pm \Delta B$ | $\Delta H_{S,T}$ , кДж/моль |
|--------------------------------------|------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| $U(C_{0.45}N_{0.52}O_{0.03})_{0.98}$ |                        |                  |                  |                             |
| U                                    | 1743–2183              | $6.9 \pm 0.2$    | $29900 \pm 400$  | $574 \pm 8$                 |
| UO                                   | 1803–2183              | $7.7 \pm 0.3$    | $31600 \pm 700$  | $607 \pm 13$                |
| UO <sub>2</sub>                      | 1823–2183              | $5.5 \pm 0.3$    | $29600 \pm 700$  | $569 \pm 13$                |
| UN                                   | 1973–2183              | $1.4 \pm 0.9$    | $23300 \pm 2000$ | $448 \pm 38$                |
| N <sub>2</sub>                       | 1863–2183              | $9.6 \pm 0.4$    | $30100 \pm 900$  | $578 \pm 17$                |
| $U(C_{0.69}N_{0.27}O_{0.05})_{1.01}$ |                        |                  |                  |                             |
| U                                    | 1753–2153              | $6.9 \pm 0.2$    | $30000 \pm 400$  | $574 \pm 8$                 |
| UO                                   | 1763–2153              | $8.2 \pm 0.3$    | $32900 \pm 500$  | $632 \pm 9$                 |
| UO <sub>2</sub>                      | 1913–2153              | $6.1 \pm 0.5$    | $31500 \pm 1000$ | $603 \pm 21$                |
| UN                                   | 1973–2153              | $1.9 \pm 0.8$    | $24600 \pm 1600$ | $503 \pm 29$                |
| N <sub>2</sub>                       | 1873–2153              | $10.4 \pm 0.5$   | $31500 \pm 1000$ | $603 \pm 21$                |

В табл. 2 приведены рассчитанные по методу наименьших квадратов параметры температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы и теплоты сублимации над исследованными материалами [16].

В той же работе предложен химический механизм сублимации U–C–N–O при высоких (более 1700 К) температурах (реакции (1)–(4)), обуславливающий появление в газовой фазе оксидных молекул.



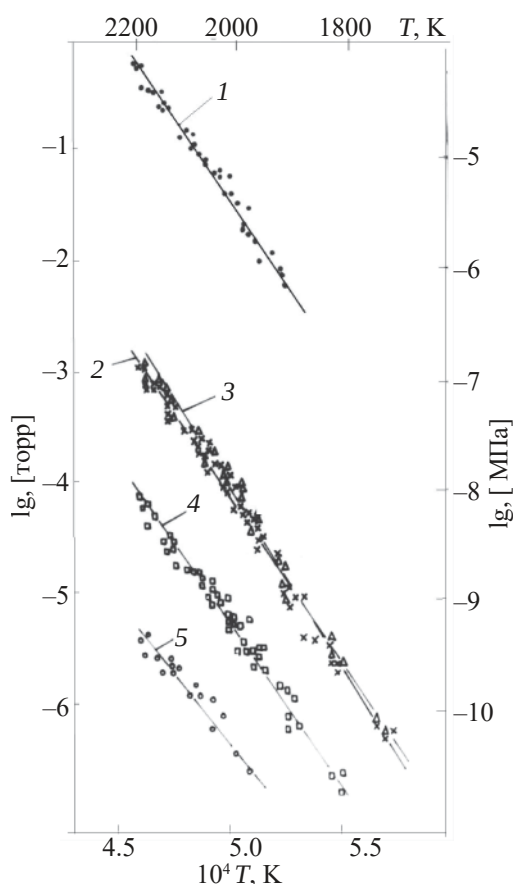
На рис. 2 показана зависимость парциального давления азота над карбонитридами урана от содержания кислорода при температуре 2000 К. Для сравнения приведены также данные по моонитриду урана [17]. Видно, что давление азота растет по мере увеличения содержания примесей кислорода в

топливе. Кроме того, было установлено, что вследствие химического взаимодействия карбонитрида с диоксидом урана равновесное парциальное давление  $UO_{2(г)}$  над исследованными материалами значительно (приблизительно на два порядка) ниже, чем над чистым диоксидом урана или содержащей его и не взаимодействующей с ним системой [18].

**Сублимация уран-циркониевых карбонитридов.** Что касается  $UZrCN$ , то предполагалось, что эта композиция обладает более высокой термической стабильностью, чем  $UCN$ , за счет легирования 3–4 мас% циркония (большее количество циркония нецелесообразно из-за разбавления топлива), однако экспериментальных данных о её поведении при высоких температурах гораздо меньше. В частности, было неясно влияние добавки циркония на сублимацию топлива.

В работах [6, 7] приведены данные по химическому составу и периодам решетки уран-циркониевых карбонитридов (табл. 3), а также температурные зависимости парциальных давлений азота и урана для указанных в табл. 3 составов (табл. 4).

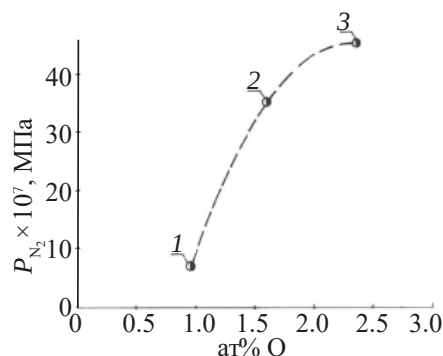
Как видно из представленных данных, одновременно были измерены давления пара урана и азота



**Рис. 1.** Зависимость парциальных давлений компонентов газовой фазы от температуры в координатах Аррениуса над составом  $U(C_{0.45}N_{0.52}O_{0.03})_{0.98}$  (табл. 1): 1 – азот, 2 – уран, 3 – монооксид урана, 4 – диоксид урана, 5 – мононитрид урана [16].

для двух составов, для остальных приведены только давления азота. В то же время полный состав газовой фазы определен не был. Кроме того, нет данных о влиянии примеси кислорода на характер сублимации этих соединений.

В работе [9] методом масс-спектрометрии высокого разрешения был экспериментально установ-



**Рис. 2.** Зависимость парциальных давлений азота от содержания кислорода в карбонитридах урана при температуре 2000 К. 1 – UN [17], 2 – состав  $U(C_{0.45}N_{0.52}O_{0.03})_{0.98}$ , 3 – состав  $U(C_{0.69}N_{0.27}O_{0.05})_{1.01}$  (табл. 1) [16].

лен состав газовой фазы и определены парциальные давления её компонентов над уран-циркониевыми карбонитридами с различным содержанием примесей кислорода при температуре 2023 К. Разрешающая способность  $R = M/\Delta M$  квадрульного масс-анализатора, равная  $\sim 4000$ , позволила разрешить в масс-спектре пики CO и  $N_2$ . Данные приведены в табл. 5. Из представленных данных сделан вывод об увеличении давления в газовой фазе таких компонентов, как  $N_2$ , CO, UO, с увеличением содержания кислорода в материалах.

На рис. 3 показано изменение парциального давления монооксида углерода над уран-циркониевыми карбонитридами трех составов в зависимости от содержания кислорода в них при температуре 2023 К. Видно, что давление монооксида углерода растет с увеличением содержания примесей кислорода в топливе.

Экспериментальные данные по давлению монооксида углерода над уран-циркониевым карбонитридом с составом, близким к эквимолярному по углероду и азоту, и соотношением  $U/Zr = 9$  в интервале температур 2000–2300 К и содержании

**Таблица 3.** Химический состав и период решетки уран-циркониевых карбонитридов [6, 7]

| Номер состава | Состав                                     | Период решетки, нм | Содержание элементов, мас% |     |     |     |      |
|---------------|--------------------------------------------|--------------------|----------------------------|-----|-----|-----|------|
|               |                                            |                    | U                          | Zr  | C   | N   | O    |
| 1             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.44}N_{0.56})_{0.71}$ | 0.4886             | 90.8                       | 3.7 | 2.0 | 2.9 | 0.06 |
| 2             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.47}N_{0.53})_{0.9}$  | 0.4889             | 90.9                       | 3.8 | 2.0 | 2.8 | 0.20 |
| 3             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.62}N_{0.38})_{0.97}$ | 0.4901             | 90.9                       | 3.3 | 3.5 | 2.2 | 0.06 |
| 4             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.66}N_{0.34})_{0.99}$ | 0.4907             | 90.5                       | 3.7 | 3.2 | 2.0 | 0.16 |
| 5             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.4}N_{0.6})_{0.99}$   | 0.4887             | 89.9                       | 3.8 | 2.0 | 3.5 | 0.05 |
| 6             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.62}N_{0.38})_{0.98}$ | 0.4900             | 90.9                       | 3.3 | 3.5 | 2.2 | 0.06 |

кислорода до 5–5.5 ат% можно аппроксимировать зависимостью [9]

$$\lg P_{\text{CO}} = 2.35 - 40925/T - 19.59X_{\text{O}} + 2.12\lg[X_{\text{O}}/(1 - X_{\text{O}})],$$

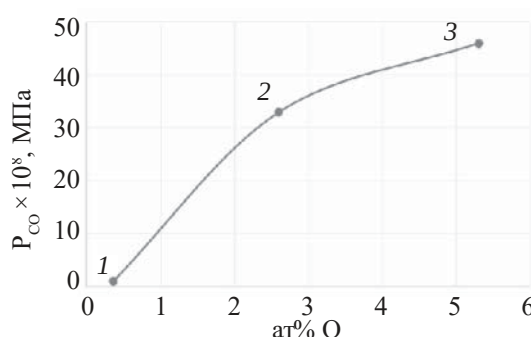
где  $P_{\text{CO}}$  – парциальное давление монооксида углерода, Па;  $X_{\text{O}}$  – концентрация кислорода, атомные доли.

Однако температурные зависимости парциальных давлений всех компонентов газовой фазы установлены не были.

В работе [19] методом высокотемпературной масс-спектрометрии в комбинации с методом Кнудсена была исследована сублимация четырех композиций уран-циркониевых карбонитридов, содержащих примеси кислорода, в интервале температур 1773–2323 К. В табл. 6 представлен формульный и химический составы исследованных материалов, а также периоды решетки. Присутствия в образцах второй фазы – диоксида урана – обнаружено не было.

Образцы  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.30}\text{N}_{0.68}\text{O}_{0.01})_{0.92}$ ,  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.48}\text{O}_{0.03})_{0.95}$  и  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.63}\text{N}_{0.34}\text{O}_{0.02})_{0.97}$  содержали уран и цирконий в соотношении  $\text{U}/\text{Zr} = 9/1$ , а образец  $\text{U}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.49}\text{O}_{0.01})_{0.92}$  – в соотношении  $\text{U}/\text{Zr} = 1/9$ . Такой модельный состав был взят для уточнения влияния циркония на сублимацию данных материалов. Методика эксперимента описана в работе [19].

Поскольку основное внимание было уделено поведению циркония при высоких температурах, на рис. 4 представлены экспериментальные зависимости логарифмов парциальных давлений компонентов газовой фазы от обратной температуры для состава  $\text{U}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.49}\text{O}_{0.01})_{0.92}$ . Газовая фаза данной композиции содержала максимальное количество компонентов в сравнении с со-



**Рис. 3.** Изменение парциального давления монооксида углерода над уран-циркониевыми карбонитридами в зависимости от содержания кислорода в них при температуре 2023 К (график построен по данным работы [9]): 1 –  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.397}\text{N}_{0.596}\text{O}_{0.0075})_{0.917}$  (0.36 ат% O), 2 –  $\text{U}_{0.91}\text{Zr}_{0.09}(\text{C}_{0.475}\text{N}_{0.475}\text{O}_{0.051})_{0.99}$  (2.6 ат% O), 3 –  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.422}\text{N}_{0.476}\text{O}_{0.102})_{0.98}$  (5.3 ат% O).

ставами  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.30}\text{N}_{0.68}\text{O}_{0.01})_{0.92}$ ,  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.48}\text{O}_{0.03})_{0.95}$  и  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.63}\text{N}_{0.34}\text{O}_{0.02})_{0.97}$ . Компонентами газовой фазы были (в порядке убывания величин парциальных давлений): азот, уран, монооксид урана, атомарный цирконий, диоксид урана, моноснитрид урана (рис. 4). При сравнении с данными, приведенными на рис. 1, помимо наличия в масс-спектре атомарного циркония, обращает на себя внимание значительное (примерно на порядок) снижение парциального давления монооксида урана.

В газовой фазе составов  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.30}\text{N}_{0.68}\text{O}_{0.01})_{0.92}$  и  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.63}\text{N}_{0.34}\text{O}_{0.02})_{0.97}$  помимо азота, урана, монооксида урана, диоксида урана и моноснитрида урана обнаруживали только следы атомарного циркония, а у состава  $\text{U}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{C}_{0.50}\text{N}_{0.48}\text{O}_{0.03})_{0.95}$  – следы моноснитрида урана, что не позволило определить соответствующую

**Таблица 4.** Зависимость парциальных давлений азота ( $P_{\text{N}_2}$ ) и урана ( $P_{\text{U}}$ ) над уран-циркониевыми карбонитридами от температуры в виде  $\lg P [\text{мм рт.ст.}] = A - B/T$  ( $T$ , К) и теплоты сублимации [6, 7]

| Номер состава | $\lg P_{\text{N}_2} = A - B/T$ |                 | $\Delta H_{\text{S,T}}$ , кДж/моль | $\lg P_{\text{U}} = A - B/T$ |                 | $\Delta H_{\text{S,T}}$ , кДж/моль |
|---------------|--------------------------------|-----------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------------|
|               | $A$                            | $B/10^4$        |                                    | $A$                          | $B/10^4$        |                                    |
| 1             | $11.6 \pm 0.03$                | $3.0 \pm 0.05$  | 572.7                              | $8.1 \pm 0.03$               | $2.35 \pm 0.05$ | 457.7                              |
| 2             | $11.26 \pm 0.03$               | $2.86 \pm 0.05$ | 543.4                              | $11.22 \pm 0.03$             | $3.23 \pm 0.05$ | 618.6                              |
| 3             | $11.90 \pm 0.03$               | $2.96 \pm 0.05$ | 564.3                              |                              |                 |                                    |
| 4             | $10.13 \pm 0.03$               | $2.52 \pm 0.05$ | 480.7                              |                              |                 |                                    |
| 5             | $8.52 \pm 0.03$                | $1.92 \pm 0.05$ | 367.8                              |                              |                 |                                    |
| 6             | $9.50 \pm 0.03$                | $1.72 \pm 0.05$ | 330.2                              |                              |                 |                                    |



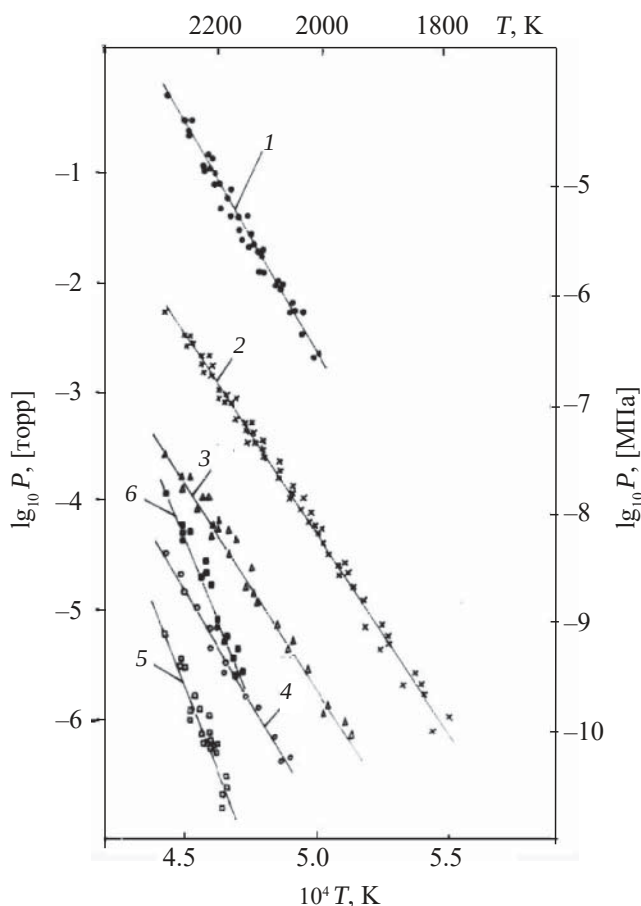


Рис. 4. Зависимость парциальных давлений компонентов газовой фазы от температуры в координатах Аррениуса для состава  $U_{0.1}Zr_{0.9}(C_{0.50}N_{0.49}O_{0.01})_{0.92}$  (табл. 6): 1 – азот, 2 – уран, 3 – монооксид урана, 4 – диоксид урана, 5 – моноксид циркония, 6 – цирконий [19].

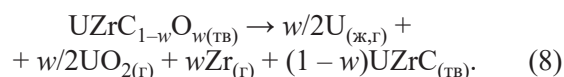
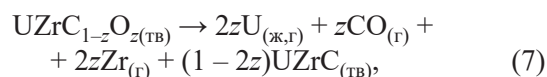
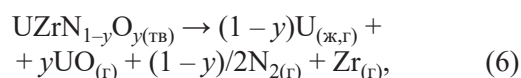
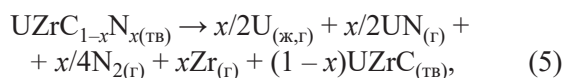
щие температурные зависимости для этих компонентов.

В табл. 7 приведены рассчитанные по методу наименьших квадратов параметры полулогарифмических зависимостей давление–обратная температура составляющих газовой фазы над двумя исследованными композициями ( $U_{0.1}Zr_{0.9}(C_{0.50}N_{0.49}O_{0.01})_{0.92}$  и  $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.50}N_{0.48}O_{0.03})_{0.95}$ , для которых надежно регистрировали температурную зависимость парциального давления циркония, а также соответствующие теплоты сублимации и среднеквадратичные погрешности измерений [19].

Сравнение этих данных с приведенными в работах [6, 7] (табл. 4) указывает на определенные различия в значениях как парциальных давлений азота и урана, так и теплот их сублимации. Тем не менее, при температуре 2000 К соответствующие парциальные давления по данным работ [6,7] для

состава  $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.62}N_{0.38})_{0.97}$  составляют:  $P_{N_2} = 1.7 \times 10^{-7}$  МПа и  $P_U = 1.6 \times 10^{-9}$  МПа, а по данным работы [19] для состава  $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.63}N_{0.34}O_{0.03})_{0.95}$   $P_{N_2} = 2.2 \times 10^{-7}$  МПа и  $P_U = 3.6 \times 10^{-9}$  МПа, что достаточно близко друг к другу.

Химические реакции сублимации уран-циркониевых карбонитридов, обуславливающие появление в газовой фазе экспериментально обнаруженных компонентов при высоких (более 1700 К) температурах, были представлены в виде



Приведенная выше схема реакций сублимации подтверждалась данными масс-спектрометрии и, несмотря на ее идеализированный характер (напри-

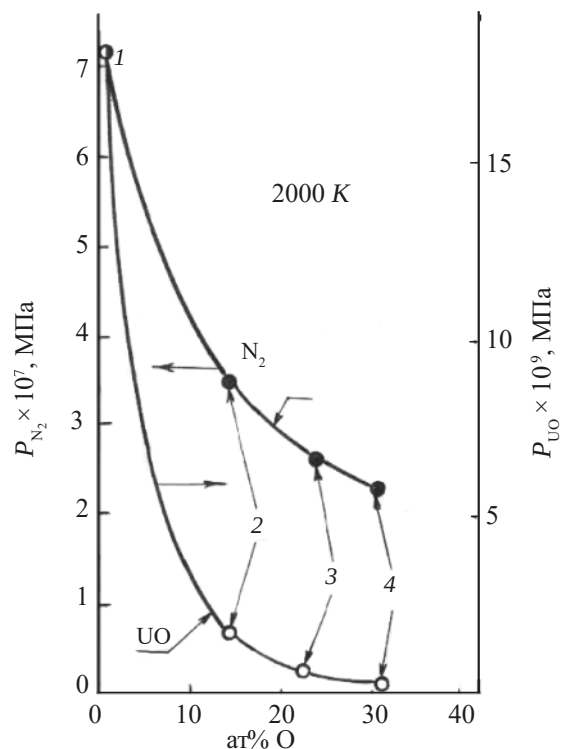


Рис. 5. Изменение парциальных давлений  $N_2$  и  $UO$  над уран-циркониевыми карбонитридами в зависимости от содержания углерода при температуре 2000 К. 1 – UN [17], 2 – состав 2, 3 – состав 3, 4 – состав 4 (табл. 6) [19].

**Таблица 5.** Состав газовой фазы и парциальные давления компонентов над уран-циркониевыми карбонитридами при температуре 2023 К [9]

| Номер состава | Состав топлива                                                          | Компонент газовой фазы | Парциальное давление, Па |
|---------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| 1             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.397}N_{0.596}O_{0.0075})_{0.917}$<br>(0.36 ат% O) | CO                     | $1.1 \times 10^{-2}$     |
|               |                                                                         | N <sub>2</sub>         | $1.2 \times 10^{-1}$     |
|               |                                                                         | U                      | $6.6 \times 10^{-3}$     |
|               |                                                                         | UO                     | $5.5 \times 10^{-4}$     |
|               |                                                                         | $P_{CO}/P_{N_2}$       | 0.1                      |
|               |                                                                         | $P_U/P_{UO}$           | $12 \pm 1$               |
| 2             | $U_{0.91}Zr_{0.09}(C_{0.475}N_{0.475}O_{0.051})_{0.99}$<br>(2.6 ат% O)  | CO                     | $3.3 \times 10^{-1}$     |
|               |                                                                         | N <sub>2</sub>         | 2.2                      |
|               |                                                                         | U                      | $5.7 \times 10^{-3}$     |
|               |                                                                         | UO                     | $1.9 \times 10^{-3}$     |
|               |                                                                         | $P_{CO}/P_{N_2}$       | 0.15                     |
|               |                                                                         | $P_U/P_{UO}$           | $3.0 \pm 0.3$            |
| 3             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.422}N_{0.476}O_{0.102})_{0.98}$<br>(5.3 ат% O)    | CO                     | $4.6 \times 10^{-1}$     |
|               |                                                                         | N <sub>2</sub>         | 2.7                      |
|               |                                                                         | U                      | $7.4 \times 10^{-3}$     |
|               |                                                                         | UO                     | $4.9 \times 10^{-3}$     |
|               |                                                                         | $P_{CO}/P_{N_2}$       | 0.7                      |
|               |                                                                         | $P_U/P_{UO}$           | $1.5 \pm 0.2$            |

**Таблица 6.** Химический состав и периоды решеток исследованных уран-циркониевых карбонитридов [19]

| Номер состава | Состав                                             | Период решетки, нм | Содержание элементов, мас% |      |     |     |      |
|---------------|----------------------------------------------------|--------------------|----------------------------|------|-----|-----|------|
|               |                                                    |                    | U                          | Zr   | C   | N   | O    |
| 1             | $U_{0.1}Zr_{0.9}(C_{0.50}N_{0.49}O_{0.01})_{0.92}$ | 0.4880             | 19.5                       | 69.1 | 4.6 | 5.5 | 0.1  |
| 2             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.30}N_{0.68}O_{0.01})_{0.92}$ | 0.4884             | 90.0                       | 4.0  | 1.4 | 3.7 | 0.09 |
| 3             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.50}N_{0.48}O_{0.03})_{0.95}$ | 0.4885             | 91.0                       | 3.7  | 2.4 | 2.7 | 0.17 |
| 4             | $U_{0.9}Zr_{0.1}(C_{0.63}N_{0.34}O_{0.02})_{0.97}$ | 0.4987             | 91.0                       | 3.8  | 3.1 | 2.0 | 0.15 |

**Таблица 7.** Параметры температурной зависимости парциальных давлений компонентов газовой фазы над уран-циркониевыми карбонитридами (составы 1 и 3, табл. 6) в виде  $\lg P$  [МПа] =  $A - B/T$  (T, К) и теплоты сублимации [19]

| $U_{0.1}Zr_{0.9}(N_{0.49}C_{0.50}O_{0.01})_{0.92}$ (состав 1, табл. 6) |                        |                  |                  |                             |
|------------------------------------------------------------------------|------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| Молекула                                                               | Интервал температур, К | $A \pm \Delta A$ | $B \pm \Delta B$ | $\Delta H_{S,T}$ , кДж/моль |
| U                                                                      | 1773–2323              | $6.1 \pm 0.1$    | $28600 \pm 200$  | $550 \pm 5$                 |
| UO                                                                     | 1813–2323              | $4.0 \pm 0.5$    | $26700 \pm 1000$ | $510 \pm 20$                |
| UO <sub>2</sub>                                                        | 1913–2323              | $2.5 \pm 1.0$    | $25500 \pm 2200$ | $490 \pm 40$                |
| UN                                                                     | 1973–2323              | $11.0 \pm 2.0$   | $47000 \pm 5000$ | $900 \pm 100$               |
| Zr                                                                     | 2123–2323              | $10.8 \pm 1.2$   | $44000 \pm 3000$ | $840 \pm 50$                |
| N <sub>2</sub>                                                         | 1863–2323              | $9.7 \pm 0.4$    | $32400 \pm 800$  | $620 \pm 20$                |
| $U_{0.9}Zr_{0.1}(N_{0.48}C_{0.50}O_{0.03})_{0.95}$ (состав 3, табл. 6) |                        |                  |                  |                             |
| U                                                                      | 1773–2223              | $6.6 \pm 0.2$    | $29500 \pm 500$  | $565 \pm 8$                 |
| UO                                                                     | 1813–2223              | $6.1 \pm 0.4$    | $30400 \pm 1000$ | $580 \pm 20$                |
| UO <sub>2</sub>                                                        | 1913–2223              | $5.3 \pm 0.6$    | $30000 \pm 2000$ | $570 \pm 40$                |
| Zr                                                                     | 2123–2223              | $9.1 \pm 1.5$    | $41000 \pm 3500$ | $790 \pm 70$                |
| N <sub>2</sub>                                                         | 1873–2223              | $11.2 \pm 0.5$   | $35600 \pm 1000$ | $680 \pm 20$                |

мер, не учитывалось изменение стехиометрии при сублимации и т. п.), в целом отражала следующие особенности процесса:

1) сублимация уран-циркониевых карбонитридов происходила неконгруэнтно с преимущественной потерей азота, что приводило к смещению исходного состава в сторону более богатой углеродом фазы;

2) примеси кислорода способствовали дополнительному выделению азота и появлению в газовой фазе оксидных компонентов  $UO$ ,  $UO_2$  и  $CO$ ;

3) в газовой фазе над уран-циркониевыми карбонитридами помимо  $N_2$ ,  $U$ ,  $UO$ ,  $UO_2$  и  $UN$  был обнаружен еще один компонент – атомарный цирконий.

Как следует из данных приведенных в табл. 7, энтальпия сублимации циркония для составов  $U_{0.1}Zr_{0.9}(N_{0.49}C_{0.50}O_{0.01})_{0.92}$  и  $U_{0.9}Zr_{0.1}(N_{0.48}C_{0.50}O_{0.03})_{0.95}$  (табл. 6) оказалась весьма высокой:  $840 \pm 50$  и  $790 \pm 70$  кДж/моль, что свидетельствует о большей затрудненности прохождения реакций (5)–(8) [19] по сравнению с реакциями (1)–(4) [16].

Сравнение данных по сублимации уран-циркониевых карбонитридов показало, что введение циркония и увеличение содержания в них углерода приводило к снижению давления монооксида урана и азота (рис. 5). Это явление было объяснено тем, что цирконий в карбонитридах урана связывает примеси кислорода в термостойкий оксикарбонитрид циркония с более широкой (по кислороду) областью гомогенности по сравнению с карбонитридами урана, не содержащими цирконий.

Результаты, полученные в работе [19], могут быть полезны для прогноза особенностей поведения продуктов деления (ПД) при облучении данного ядерного топлива в реакторе. Здесь необходима оценка влияния последующего  $\beta^-$ -распада образующихся ПД на накопление новых соединений и фаз. При этом необходимо учитывать термодинамические свойства и временные зависимости этого процесса на основе данных, представленных в работе [20].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ опубликованных экспериментальных и расчетных данных по сублимации карбонитридов урана и уран-циркониевых карбонитридов с

различным содержанием углерода, азота и примесей кислорода при высоких температурах показал, что сублимация этих материалов происходила неконгруэнтно с преимущественной потерей азота, что приводило к смещению их исходных составов в сторону более богатой углеродом фазы. Газовая фаза в этом случае имела сложный состав, в её состав входили: азот, уран, монооксид урана, диоксид урана, моноснитрид урана, а для уран-циркониевых карбонитридов – и атомарный цирконий. Рассмотренный химический механизм сублимации данных материалов показал, что примеси кислорода в них оказывают существенное влияние на процесс сублимации, способствуя дополнительному выделению азота и появлению в газовой фазе оксидных компонентов:  $UO$ ,  $UO_2$  и  $CO$ . Введение циркония в карбонитриды урана и увеличение содержания углерода способствовало снижению парциальных давлений монооксида урана и азота, тем самым повышая термическую стабильность этого ядерного топлива. Таким образом, данное ядерное топливо перспективно для использования в энергонапряженных ядерных энергетических установках, а также в высокотемпературных реакторах, позволяющих достигать глубоких степеней выгорания (10–15%), при содержании примеси кислорода менее 0.2 мас%.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каптанов А.И., Мельникова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978. 2-е изд. 432 с.
2. Дегальцев Ю.Г., Пономарев-Степной Н.Н., Кузнецов В.Ф. Поведение высокотемпературного ядерного топлива при облучении. М.: Энергоатомиздат, 1987. 208с.
3. Доллежалъ М.А. // Атом. энергия. 1977. Т. 43. С. 432–438.
4. Kocovski V., Rehn D.A., Terricabras A.J., van Veelen A., Cooper M.W.D., Paisner S.W., Vogel S.C., White J.T., Andersson D.A. // J. Nucl. Mater. 2023. Vol. 576. Article 154241. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154241>.



5. *Lindemer T.B.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. Vol. 55, N 12. P. 601–606.
6. *Алексеев С.В., Зайцев В.А.* Нитридное топливо для ядерной энергетики: М.: Техносфера, 2013. 240 с.
7. *Chernikov A.S., Zaitsev V.A., Khromov Yu.F.* // At. Energy. 2017. Vol. 123, N 2. P. 96–104.
8. *Sano T., Katsura M., Kai H.* // Thermodynamics of Nuclear Materials. Vienna: IAEA, 1968. P. 301–315.
9. *Любимов Д.Ю., Болотов С.В., Кураева Е.М., Панов А.С., Гедговд К.Н., Булатов Г.С., Соловьев Ю.В.* // Материаловедение. 1998. № 12. С. 13–17.
10. *Henry J.L., Blickensdefer R.* // J. Ceram. Soc. 1969. Vol. 52, N 10. P. 534–539.
11. *Ikeda Y., Tamaki M., Matsumoto G.* // J. Nucl. Mater. 1976. Vol. 59, N 2. P. 103–111.
12. *Prins G., Gordfunke E.H.P., Depause R.* // J. Nucl. Mater. 1980. Vol. 89. P. 221–228.
13. *Загрязкин В.Н., Болотов С.В.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Атомное материаловедение. 1982. Вып. 3(14). С. 16–30.
14. *Besmann T., Shin D., Lindemer T.* // J. Nucl. Mater. 2012. Vol. 427. P. 162–168.
15. *Srivastava D., Garg S.P., Gosvami G.L.* // J. Nucl. Mater. 1989. Vol. 161. P. 44–56.
16. *Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Гулев Б.Ф., Макаренко В.И., Куранов К.В., Глазунов М.П.* // Материаловедение. 2000. № 11. С. 28–33.
17. *Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Глазунов М.П., Якункина Т.В.* // Материаловедение. 1998. № 9. С. 8–12.
18. *Белов А.Н., Лопатин С.И., Семенов Г.А., Виноградов И.В.* // Изв. АН СССР. Сер.: Неорг. матер. 1984. Т. 20. № 3. С. 454–456.
19. *Bulatov G.S., German K.E.* // Nucl. Eng. Des./Fusion: Int. J. Devot. Therm., Mech., Mater., Struct., Des. Probl. Fusion Energy. 2022. Vol. 3. N 4. P. 352–363. <https://doi.org/10.3390/june3040022>.
20. *Lyubimov D.Yu., Bulatov G.S., German K.E.* // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 1. P. 16–20. <https://doi.org/10.1134/S1066362221010033>.

## Comparative Analysis of Experimental Data on the Sublimation of Uranium Carbonitrides and Uranium–Zirconium Carbonitrides at High Temperatures

G. S. Bulatov\* and K. E. German\*\*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia  
e-mail: \*bulatov@ipc.rssi.ru, \*\*guerman\_k@mail.ru*

Received March 1, 2023; revised September 13, 2023; accepted September 14, 2023

The review is devoted to a comparison of new experimental data on the sublimation of uranium–zirconium carbonitrides with different contents of carbon, nitrogen, and oxygen impurities at high temperatures (1700–2300 K), obtained by us in the past 2 years, with data of previous works presented in the literature on the sublimation of uranium carbonitrides, obtained by us and by other authors using mass spectrometry and some other methods of thermodynamic analysis. The main attention is paid to the consideration of the composition of the gas phase and the analytical dependences of the partial pressures of its components on temperature, as well as the chemical mechanism and heats of sublimation. The main feature of the sublimation process of all materials based on uranium carbonitride (both pure and doped with zirconium) is its incongruent nature, due to the loss of nitrogen, which leads to a shift in their compositions towards the phase with higher carbon content. The chemical mechanisms of sublimation of carbonitrides of both types are considered, according to which oxygen impurities in these materials lead to the appearance of oxide components  $\text{UO}$ ,  $\text{UO}_2$  and  $\text{CO}$  in the gas phase and additional release of nitrogen. The introduction of zirconium into uranium carbonitride and an increase in the carbon content in it lead to a decrease in the partial pressures of uranium monoxide and nitrogen, which increases the thermal stability of this innovative fuel material.

**Keywords:** high-temperature nuclear fuel, uranium carbonitrides, uranium–zirconium carbonitrides, gas phase, partial pressures, oxygen, temperature.