

Л. М. КОВБА

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ УРАН — КИСЛОРОД

(Представлено академиком В. И. Спицыным 26 I 1970)

Система уран — кислород достаточно сложна. При низких температурах ($< 300\text{--}400^\circ$) фазовые превращения, особенно связанные со значительными изменениями структуры, идут медленно. Поэтому имеющиеся в литературе сведения о фазовых отношениях в системе уран — кислород зачастую противоречивы. Полученные нами данные позволяют уточнить границы фазовых областей в системе уран — кислород при атмосферном давлении и высказать некоторые соображения о возможных фазовых превращениях при высоких давлениях. Участок диаграммы уран — двуокись урана нами не изучался, но имеющиеся данные (*) достаточно надежны.

Полученные нами результаты и данные других авторов (2-8) суммированы на рис. 1. Используя метод количественного фазового анализа закаленных образцов, нами была определена верхняя граница области гомогенности фазы $U_4O_{9\pm y}$ при $1000^\circ - UO_{2,260}$, а при $700^\circ - UO_{2,257}$. Фазовые отношения в интервале составов $UO_{2,15} - UO_{2,30}$ при $850\text{--}1150^\circ$ по данным различных авторов представлены на рис. 2. Совпадение результатов, полученных различными методами, следует признать хорошим. Верхняя граница области гомогенности фазы UO_{2+x} выше 1150° дана по (9). Как известно, у U_4O_9 (7) найден фазовый переход II рода при 65° , обусловленный изменением симметрии ячейки от ромбоэдрической к кубической.

Имеющиеся термодинамические данные не позволяют однозначно решить вопрос о стабильности тетрагональных фаз β , γ и ромбической $\delta-U_3O_7$ относительно распада на $U_4O_{9\pm y}$ и U_8O_{21-z} при температурах ниже $300\text{--}400^\circ\text{C}$ и $p = 1$ ат. Так, ΔG реакции распада $\gamma-U_3O_7$ на U_8O_{21-z} и $U_4O_{9\pm y}$ выше 400°K выражается уравнением (в расчете на 1 г-атом урана):

$$\Delta G_T = +0,4 - T \cdot 1,04 \cdot 10^{-3} + 0,55 \cdot 10^{-3} (T - 400) - T \cdot 0,55 \cdot 10^{-3} \ln \frac{T}{400}.$$

Погрешность в величине ΔG в основном определяется погрешностью в ΔH , которая равна $\pm 0,23$ ккал/г-атом U. $\Delta G < 0$, начиная с 400°K , $\Delta G_{600^\circ} = -0,24$ ккал/г-атом, а при более высоких температурах еще меньше. Однако даже при $670\text{--}700^\circ\text{K}$ при реакции распада $\gamma-U_3O_7$ образуется, наряду с U_8O_{21-z} $\beta-U_3O_7$, а не U_4O_9 . Однако β -, γ - и $\delta-U_3O_7$ не образуются в результате взаимодействия двуокиси и закиси-окиси урана при $300\text{--}400^\circ\text{C}$: получается U_4O_9 и U_8O_{21} . Это согласуется с приведенными значениями ΔG_T для реакции распада $\gamma-U_3O_7$.

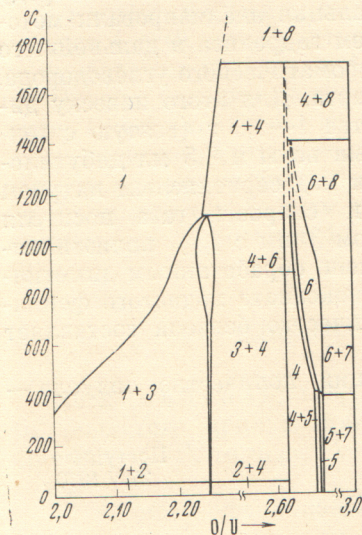


Рис. 1. $T-x$ диаграмма системы двуокись урана — кислород; 1 — UO_{2+x} , 2 — $\alpha-U_4O_9$, 3 — $\beta-U_4O_{9\pm y}$, 4 — $U_8O_{21\pm z}$, 5 — $\alpha-U_3O_{8\pm x}$, 6 — $\alpha'-U_3U_{8-x}$, 7 — $\gamma-U_3O_7$, 8 — O_2 . Пунктиром обозначены ориентировочные границы фазовых областей (выше 1150°)

300—400° С и $p = 1$ ат. Так, ΔG реакции распада $\gamma-U_3O_7$ на U_8O_{21-z} и $U_4O_{9\pm y}$ выше 400°K выражается уравнением (в расчете на 1 г-атом урана):

Согласно нашим данным и данным ряда других авторов, содержание кислорода в β - U_3O_7 меньше, чем в γ - и δ - U_3O_7 , а две последних фазы имеют практически одинаковый состав. α - U_3O_7 , представляет собой смесь β - U_3O_7 и двуокиси урана. Экспериментально определяемые температуры распада β - и γ - U_3O_7 даже при длительном отжиге не соответствуют равновесным данным, так как обратные реакции при этих температурах не идут.

Положение меняется, однако, при переходе к высоким давлениям, так как реакции образования β -, γ - и δ - U_3O_7 из U_4O_9 и U_8O_{21} сопровождаются значительным уменьшением объема (примерно на 8,5%), и при высоких давлениях эти фазы стабильны, и γ - U_3O_7 образуется, в частности, при потере кислорода закисью-окисью урана. Реакция образования γ - U_3O_7 из U_4O_9 и γ - U_2O_5 (фаза высокого давления) также сопровождается уменьшением объема, но меньшим (~2%). Стехиометрический состав фазы, сосуществующей с U_4O_9 , в настоящее время нельзя считать установленным вполне надежно: тип сверхструктуры, найденный в (10, 11), согласуется с составом U_8O_{21} , лежащим внутри области гомогенности этой фазы при комнатной температуре: $UO_{2,615} - UO_{2,660}$. Однако нами были исследованы кристаллы фазы U_8O_{8-x} с a/b субъчейки, равным 1,700, что характерно для $U_8O_{21\pm z}$, которые имели такую же сверхструктуру, как и закись-окись урана. Возможно, что тип сверхструктуры может меняться в зависимости от условий получения.

Фазовый переход α - $U_3O_8 \rightleftharpoons \alpha'$ - U_3O_8 , по-видимому, относится к фазовым переходам второго рода. Во всяком случае этому не противоречит тип изменения решетки Браве в точке перехода, который относится к числу возможных при фазовых превращениях II рода (12). Изучение зависимости температуры перехода $\alpha \rightarrow \alpha'$ - U_3O_8 от состава показало, что с увеличением содержания кислорода температура превращения понижается и в случае состава $UO_{2,71}$ равна 320° С. Образцы закиси-окиси урана с $O/U > 2,67$ получаются при термическом распаде α - UO_3 и $UO_3(A)$, а также при окислении двуокиси урана (~300° С). Однако и в этом случае образование U_3O_{8+x} , а не γ - UO_3 , по-видимому, объясняется кинетическими причинами. Закись-окись урана, прокаленная при 700—800°, не присоединяет кислорода в результате прокалывания при 300°.

Фазовый переход $U_8O_{21\pm z} \rightarrow \alpha'$ - U_3O_{8-x} относится к переходам I рода. Температуры, при которых над фазой α' - U_3O_{8-x} разного состава достигается давление кислорода равное 1 ат, могут быть приблизительно рассчитаны по величине $\Delta\bar{G}_{O_2}$, приведенных в (13), а температура распада U_8O_{21-z} по данным (3). Комбинируя эти данные и экстраполируя найденную при 400—1000° зависимость температуры превращения $U_8O_{21-z} \rightarrow \alpha'$ - U_3O_{8-x} от состава, можно построить ориентировочную фазовую диаграмму системы двуокись урана — кислород до 1800° С. У закиси-окиси урана известны 4 модификации (α , α' , β и γ). Наименее изучены условия образования β - U_3O_8 . Данные по синтезу β - U_3O_8 плохо воспроизводятся, но можно считать бесспорным, что образование β - U_3O_8 происходит при окислении α' - U_3O_{8-x} и $U_8O_{21\pm z}$, хотя условия процесса окончательно не выяснены. При высоком давлении α - U_3O_8 превращается в γ - U_3O_8 с параметрами моноклинной базоцентрированной субъчейки $a = 5,669 \text{ \AA}$; $b = 5,071 \text{ \AA}$; $c = 3,610 \text{ \AA}$; $\beta = 122^\circ 04'$, на которую приходится 2 атома урана. Параметры решетки, приведенные в работе (15), неверны.

Имеющиеся в литературе сведения о существовании p - U_3O_8 ошибочны. Единственной стабильной модификацией трехоксида урана при атмосфер-

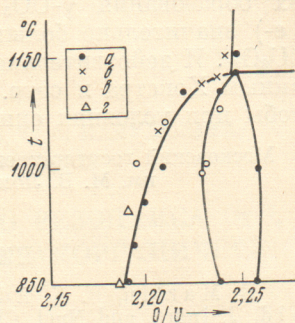


Рис. 2. Участок $T - x$ диаграммы системы двуокиси урана по данным разных авторов: a — наши данные, b — по (3), c — по (4), d — по (5)

ном давлении является γ - UO_3 , температура распада которой при $P_{\text{O}_2} = 1$ ат равна 655° (¹⁴). Хотя α -, β - и ε - UO_3 имеют меньший объем, чем стабильная γ - UO_3 , превращение γ - UO_3 в эти модификации при увеличении давления вряд ли возможно, так как разница в изобарных потенциалах образования γ - UO_3 и других модификаций трехоксида урана (α -, β - и ε -) значительно больше, чем ΔG реакции образования γ - U_3O_7 из U_4O_9 и U_8O_{21} . И действительно, при высоком давлении γ - UO_3 превращается, по данным Хокстра и сопр. (¹⁶) в η - UO_3 , хотя нам кажется сомнительным, чтобы при условиях синтеза отношение O / U сохранялось равным трем.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Martin, R. K. Edwards, J. Phys. Chem., 69, 1788 (1965). ² F. Cronvold, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1, 357 (1955). ³ L. E. J. Roberts, A. Walter, *ibid.*, 22, 213 (1961). ⁴ P. E. Blacburn, J. Phys. Chem., 62, 897 (1958). ⁵ T. L. Markin, R. J. Bones, U. K. A. E. A., Rpt. AERE — R 4042 (1962). ⁶ S. Aronson, J. E. Rulli, B. E. Schaner, J. Chem. Phys., 35, 1382 (1961). ⁷ B. Belbeoch, J. C. Boivineau, P. Perio, J. Phys. Chem. Solids, 28, 1267 (1967). ⁸ В. В. Пачев, Л. М. Ковба, Е. А. Инполитова, ДАН, 159, 1371 (1964). ⁹ А. М. Анчоню, Р. Кужора, Т. Сата, J. Nucl. Mater., 10, 8 (1963). ¹⁰ R. E. Rundle, N. C. Baenziger et al., J. Am. Chem. Soc., 70, 99 (1948). ¹¹ Н. Р. Хоekstra, S. Siegel et al., J. Phys. Chem., 59, 136 (1955). ¹² Е. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 11, 255 (1941). ¹³ М. Н. Ранд, О. Кубасчевски, The Thermochem. Properties of Uranium Compounds, N. Y., 1963. ¹⁴ E. H. P. Cordfunke, P. A. Ailing, Trans. Farad. Soc., 61, 50 (1965). ¹⁵ W. B. Wilson, J. Inorg. and Nucl. Chem., 19, 212 (1961). ¹⁶ S. Siegel, H. Hoekstra, E. Sherry, Acta crystallogr., 20, 292 (1966).