

p - T -диаграмма состояния системы уран — азот

ЛЕВИНСКИЙ Ю. В.

УДК 541.01.123:546.791

В системе уран — азот образуется ряд нитридов, имеющих значительную упругость диссоциации, поэтому фазовые равновесия целесообразно рассматривать с учетом давления. В этом случае весьма полезной может оказаться p - c - T -диаграмма состояния, а также проекции линий одновариантных равновесий на плоскость давление — температура, или p - T -диаграмма состояния. Впервые такая диаграмма предложена Баглом и Бауэром [1] без привязки к реальным значениям температуры и давления и без учета фазовых превращений урана и перехода $U_2N_3(ОЦК) \rightleftharpoons U_2N_3(ГПУ)$. Появившиеся в последнее время многочисленные исследования равновесия системы уран — азот [2—14] позволяют предложить более полный и подробный вариант p - T -диаграммы (рис. 1).

На рис. 1 кривая 1-6-7-10-13 представляет давление паров урана над твердыми и жидкой фазами урана [15], кривые 6-18; 7-20 и 10-24 представляют равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta$, $\beta \rightleftharpoons \gamma$ и $\gamma \rightleftharpoons Ж$ соответственно. Точкой 16 обозначено безвариантное равновесие моонитрида урана с жидкостью $Ж$ и газом $Г$. Положение этой точки ($T = 2850^\circ C$, $p = 2,5 \text{ атм}$) приведено

по данным работы [1]. Кривая 16-11-8 является проекцией на плоскость p - T изобар-изотерм трехфазного равновесия богатого ураном моонитрида с жидкостью и газом. Положение этой кривой определяется данными работ [1, 3, 6, 16]. Кривые 16-11-8 и 10-13 пересекаются при $T \approx 1900^\circ C$ и $p \approx 10^{-5} \text{ атм}$. Это означает, что при температурах выше $1900^\circ C$ общее равновесное давление пара над моонитридом выше, а при $T < 1900^\circ C$ ниже, чем над чистым жидким ураном. Такое положение может возникнуть только при наличии у фазы UN конгруэнтно испаряющегося состава. Конгруэнтно испаряющаяся фаза имеет на p - T -диаграмме собственную кривую 5-11, которая на рис. 1 нанесена ориентировочно.

Так как азот очень мало влияет на температуру плавления и температуры фазовых превращений урана, то кривые 8-10; 3-7 и 2-6 равновесия твердого раствора азота в γ -, β - и α -уране с жидкостью, газом и друг с другом располагаются практически вертикально, а кривые равновесий $\gamma-U \rightleftharpoons UN \rightleftharpoons Ж$ (8-23), $\beta-U \rightleftharpoons \gamma-U \rightleftharpoons UN$ (3-21) и $\alpha-U \rightleftharpoons \beta-U \rightleftharpoons UN$ (2-19) почти сливаются с кривыми 6-18; 7-20 и 10-24 равновесий чистого урана.

Кривая 15-16 представляет трехфазное равновесие моонитрида урана, богатого азотом, с жидкостью и газом. Эта кривая находится при давлениях, больших $2,5 \text{ атм}$. Точка 15 соответствует безвариантному равновесию моонитрида урана, фазы $U_2N_3(ГПУ)$, жидкости и газа. Кривые 15-14 и 15-12 представляют равновесие $U_2N_3(ГПУ)$ с жидкостью и газом и с моонитридом урана и газом. Причем в первом случае $U_2N_3(ГПУ)$ предельно насыщен азотом, а во втором случае — ураном. Кривая 15-12-9 соответствует давлению разложения U_2N_3 . Данные для построения этой кривой (если пренебречь парциальным давлением урана в газовой фазе) в области температур $840—1345^\circ C$ взяты из работ [1, 12] и экстраполированы в область более низких температур.

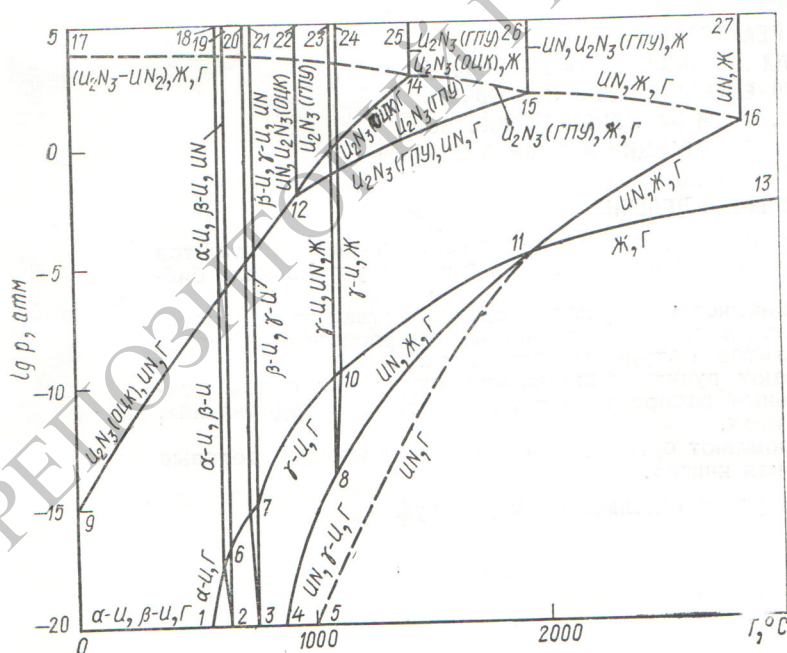
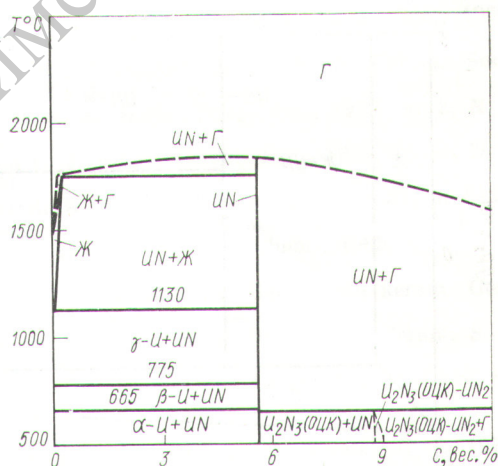
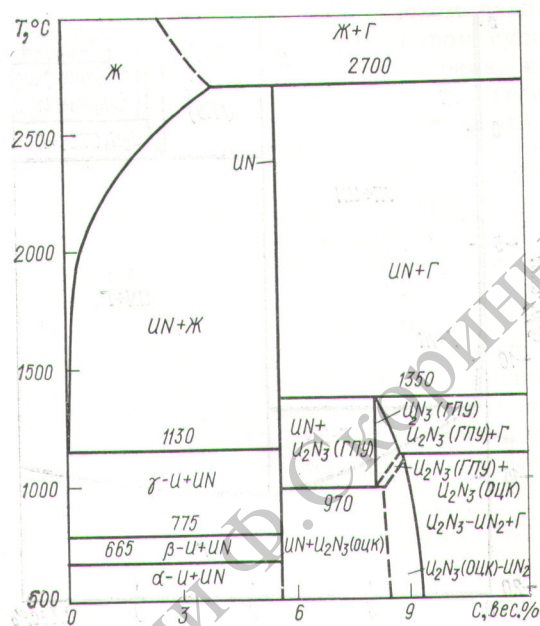
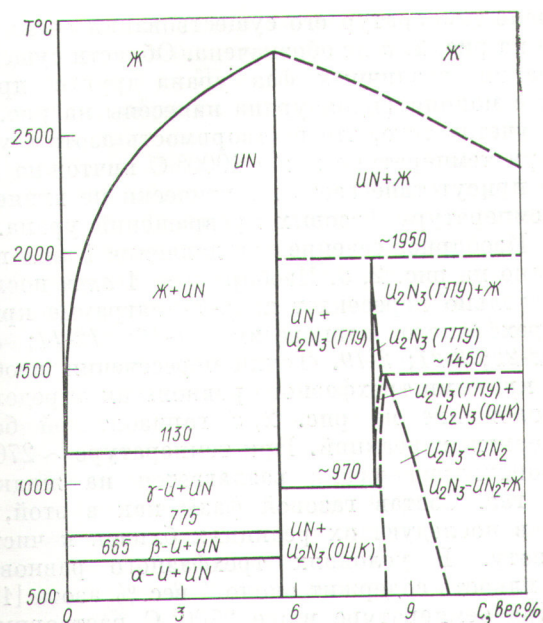


Рис. 1. p - T -диаграмма состояния системы уран — азот.

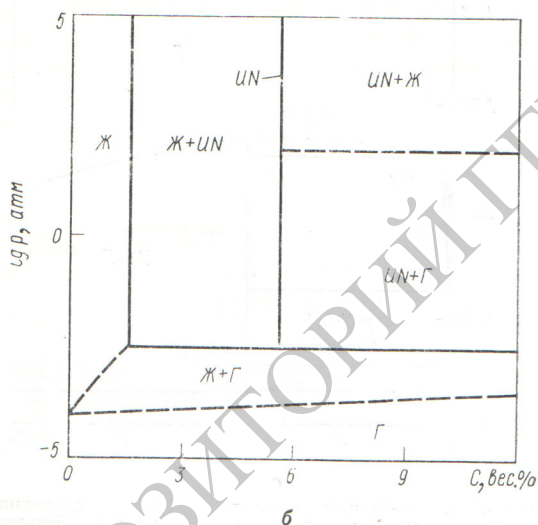
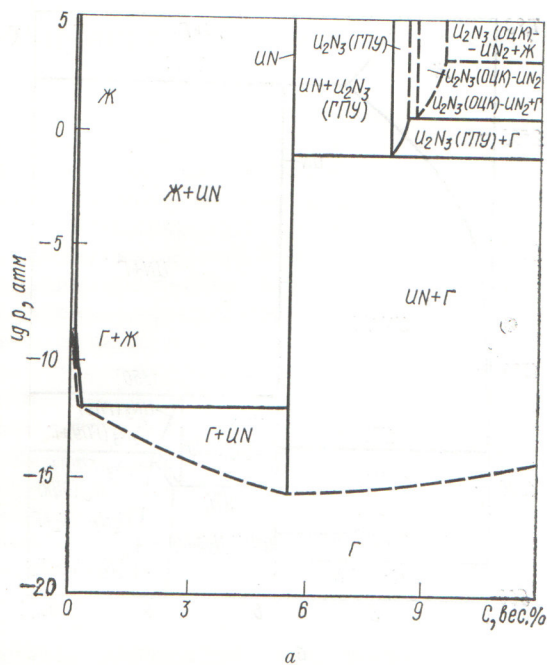


Р и с. 2. Изобарные сечения диаграммы состояния системы уран — азот при давлении, намного большем 1 атм (а); равном 1 (б) и 10^{-6} атм (в) (С — содержание азота, вес. %).

Точка 12 лежит в области температуры $\sim 970^\circ \text{C}$ и давления $1 \cdot 10^{-2} \text{ атм.}$ Кривая 12-14 равновесия U_2N_3 (ГПУ) $\rightleftharpoons \text{U}_2\text{N}_3$ (ОЦК) — Г проходит через точку с координатами: $p = 1 \text{ атм.}$, $T = 1150^\circ \text{C.}$ Кривые 15-14 и 14-17 равновесия предельно насыщенных азотом фаз U_2N_3 (ГПУ) и твердого раствора U_2N_3 (ОЦК) — UN_2 с жидкостью и газом нанесены ориентировочно. Очевидно, эти кривые лежат в области давлений 10^2 — 10^4 атм. Плавлению мононитрида урана и разложению нитридов U_2N_3 (ГПУ) и U_2N_3 (ОЦК) с образованием жидкости соответствуют кривые 16-27, 15-26 и 14-25, а равновесному превращению в твердой фазе $\text{UN} \rightleftharpoons \text{U}_2\text{N}_3$ (ГПУ) $\rightleftharpoons \text{U}_2\text{N}_3$ (ОЦК) соответствует кривая 12-22.

Рассмотрим некоторые характерные изобарные и изотермические сечения диаграммы состояния системы уран — азот. Изобарное сечение при $p \gg 1$ атм., т. е. при давлении, когда все фазы в обозначенном на рис. 1 интервале температур находятся в конденсированном состоянии, показано на рис. 2, а. При высоком давлении азота моонитрид урана плавится конгруэнтно. Нитрид урана U_2N_3 (ГПУ) образуется при температуре $\sim 1950^\circ C$ по реакции $UN \rightleftharpoons \bar{N} \rightleftharpoons U_2N_3$ (ГПУ), а разлагается при температуре $\sim 970^\circ C$ по реакции U_2N_3 (ГПУ) $\rightleftharpoons U_2N_3$ (ОЦК) $\rightleftharpoons UN$. Нижняя граница области гомогенности этой фазы соответствует содержанию ~ 8 вес. % азота. При температуре

~1450°С по реакции $U_2N_3 \text{ (ГПУ)} \rightleftharpoons \text{Ж} \rightleftharpoons U_2N_3 \text{ (ОЦК)}$ образуется фаза $U_2N_3 \text{ (ОЦК)} - UN_2$. Между фазами $U_2N_3 \text{ (ГПУ)}$ и $U_2N_3 \text{ (ОЦК)}$ расположена узкая двухфазная область. Верхние пределы области гомогенности нитридов $U_2N_3 \text{ (ГПУ)}$ и $U_2N_3 \text{ (ОЦК)} - UN_2$ соответствуют предельно насыщенным азотом фазам, т. е. представляют собой проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура — состав.



Р и с. 3. Изотермические сечения диаграммы состояния системы уран — азот при температуре 1200 (а) и 2200 °С (б).

При высоких температурах моонитрид урана находится в равновесии с жидкостью, богатой ураном, и жидкостью, богатой азотом. Граница растворимости урана в последней жидкости нанесена на рис. 2, а ориентировочно, а граница растворимости азота в жидком уране построена в соответствии с данными работ [1, 2]. Область гомогенности моонитрида урана во всем интер-

вале температур его существования очень узка и на рис. 2, а не обозначена. Области существования различных фаз урана друг с другом и с моонитридом урана нанесены на рис. 2, а с учетом того, что растворимость азота в уране при температуре ниже 1000° С ничтожно мала и присутствие азота практически не влияет на температуру фазовых превращений урана.

Изобарное сечение при давлении 1 атм показано на рис. 2, б. Изобара $p = 1$ атм последовательно пересекает на p - T -диаграмме кривые трехфазного равновесия 11-16; 12-14; 8-13; 12-22; 3-21; 2-19. Точки пересечения изобары с кривыми трехфазного равновесия определяют положение на рис. 2, б горизонталей безвариантных реакций. При температуре $\sim 2700^\circ$ С моонитрид урана разлагается на жидкость и газ. Состав газовой фазы как в этой, так и в последующих реакциях близок к чистому азоту. В условиях трехфазного равновесия жидкость содержит около 4 вес. % азота [1, 2]. При температуре ниже 2700° С растворимость азота в жидкости равна предельной растворимости, так как давление в 1 атм выше равновесного давления азота над предельно насыщенным азотом жидкими растворами.

Реакция $UN \rightleftharpoons U_2N_3 \text{ (ГПУ)} \rightleftharpoons \Gamma$ протекает при температуре $\sim 1350^\circ$ С. При этой температуре нитрид U_2N_3 (ГПУ) содержит ~ 8 вес. % азота. Хотя моонитрид урана имеет очень узкую область гомогенности, ее все же можно оценить, используя, например, данные работы [5]. Так, при 1350° С моонитрид урана гомогенен в области $UN_{0.995} - UN_{0.998}$.

При температурах ~ 1100 и $\sim 970^\circ$ С происходят превращения $U_2N_3 \text{ (ГПУ)} \rightleftharpoons U_2N_3 \text{ (ОЦК)} \rightleftharpoons \Gamma$ и $U_2N_3 \text{ (ГПУ)} \rightleftharpoons U_2N_3 \text{ (ОЦК)}$. Однофазные области существования U_2N_3 (ГПУ) и U_2N_3 (ОЦК) разделены узкой двухфазной областью. Предельная растворимость азота в фазах U_2N_3 (ГПУ) и U_2N_3 (ОЦК) показана по данным работы [1]. При 1345 и 700° С предельная растворимость азота составляет 8,35 и 9,05 вес. % соответственно.

Изобарное сечение $p = 10^{-6}$ атм пересекает кривые трехфазного равновесия 8-11; 8-23; 3-21; 9-12; 2-19, двухфазного равновесия моонитрида урана с газом 5-11 и двухфазного равновесия чистого урана 10-24; 7-20; 6-18 (см. рис. 1). Это сечение представлено на рис. 2, в. Отличительной чертой диаграммы при $p = 10^{-6}$ является поведение моонитрида урана. При температурах выше точки 11, т. е. в области, где давление газа над чистым ураном ниже равновесного давления разложения богатого ураном моно-

нитрида, или, другими словами, температура кипения урана выше температуры трехфазного равновесия $UN \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$, мононитрид урана разлагается, образуя жидкость, обогащенную ураном, и газ, по составу близкий к азоту (см. рис. 2, б). Иная картина наблюдается при температурах ниже точки пересечения кривых 8-16 и 10-13. В этой области безвариантное равновесие жидкости и газа с богатым ураном мононитридом отмечается при температурах более высоких, чем испарение урана. Такое положение может быть только в том случае, если один из составов, находящихся в области гомогенности, испаряется конгруэнтно. Сплавы, находящиеся левее конгруэнтного состава (обогащенные ураном), но не выходящие из области гомогенности мононитрида, испаряются неконгруэнтно: газовая фаза обогащена ураном. Сплавы правее этого состава (обогащенные азотом) испаряются с преимущественным выделением азота. Если $p = 10^{-6}$ атм, безвариантная реакция $UN \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ проходит при температуре $\sim 1750^\circ C$, т. е. примерно на 150° более высокой, чем температура испарения урана. С уменьшением давления и увеличением температурного интервала между кривыми 8-11 и 10-11 газовая фаза, находящаяся в равновесии с богатым ураном мононитридом, будет все более обогащаться ураном.

При давлении 10^{-6} атм фаза U_2N_3 (ГПУ) является нестабильной. Фаза U_2N_3 (ОЦК) при температуре $\sim 650^\circ C$ разлагается, образуя мононитрид и газ, по составу близкий к чистому азоту.

Схемы изотермических сечений *p-T*-диаграммы при температурах 1200 и $2200^\circ C$ показаны на рис. 3. При $1200^\circ C$ (см. рис. 3, а) мононитрид урана определенного состава испаряется конгруэнтно, создавая равновесное давление $\sim 10^{-18}$ атм. Мононитрид, насыщенный ураном, разлагается неконгруэнтно, а образуя жидкость и газ, обогащенные ураном. Трехфазное равновесие $UN \rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ наблюдается при $p \approx 10^{-22}$ атм. Это давление примерно на три порядка меньше давления пара над чистым жидким ураном при $1200^\circ C$. Следовательно,

при насыщении жидкого урана азотом равновесное давление над жидким раствором существенно уменьшается. Мононитрид урана, насыщенный азотом, находится в равновесии с газом и нитридом U_2N_3 (ГПУ). Трехфазная реакция $UN \rightleftharpoons U_2N_3$ (ГПУ) $\rightleftharpoons Г$ протекает при $p \approx 0,1$ атм. При $p \approx 10$ атм из U_2N_3 (ГПУ) и газа образуется фаза U_2N_3 (ОЦК). Последняя, вероятно, участвует в безаварийном трехфазном равновесии U_2N_3 (ОЦК) $\rightleftharpoons Ж \rightleftharpoons Г$ при высоком давлении.

При $2200^\circ C$ (см. рис. 3, б) мононитрид урана разлагается, образуя жидкость, содержащую $\sim 1,5$ вес. % азота, и газ, по составу близкий к азоту. Эта безвариантная реакция проходит при $p \approx 3 \cdot 10^{-3}$ атм. При высоких давлениях возможно появление жидкости по реакции $UN \rightleftharpoons Г \rightleftharpoons Ж$

Поступила в Редакцию 19/IX 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bugl J., Bauer A. J. Amer. Ceram. Soc., 1964, v. 47, p. 425.
2. Benz R., Bowman M. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, N 2, p. 264.
3. Inouye H., Leitnaker J. J. Amer. Ceram. Soc., 1968, v. 52, N 11, p. 6.
4. Benz R. e. a. High. Temp. Sci., 1970, v. 2, N 3, p. 221.
5. Hoenig C. J. Amer. Ceram. Soc., 1971, v. 54, N 8, p. 391.
6. Gingerich K. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4433.
7. Alexander C. e. a. J. Nucl. Mater., 1969, v. 31, p. 13.
8. Price C., Warren I. Inorg. Chem., 1965, v. 4, N 1, p. 115.
9. Stoecker H., Naomidis A. Ber. Dtsch. keram. Ges., 1966, B. 43, N 12, S. 724.
10. Naomidis A., Stoecker H. Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967, v. 8, p. 193.
11. Sasa Y., Atoda T. J. Amer. Ceram. Soc., 1970, v. 53, N 2, p. 102.
12. Tagawa H. J. Nucl. Mater., 1971, v. 41, p. 313.
13. Berthold H. e. a. Ber. Dtsch. keram. Ges., 1973, B. 50, S. 111.
14. Андриевский Р. А. и др. «Атомная энергия», 1969, т. 26, вып. 6, с. 494.
15. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
16. Olson W., Mulford R. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 952.