

Согласно рис. 2, расчетные значения парциальных давлений азота и урана неплохо согласуются с опытными, отличаясь не более чем в 5 раз. Таким образом, статистико-термодинамическая модель может использоваться при расчетах температурных зависимостей давления и активности азота и урана в области гомогенности UN.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р. А. и др. «Атомная энергия», 1969, т. 26, вып. 6, с. 494.
2. Gingerich K. «J. Chem. Phys.», 1959, v. 51, N 10, p. 4433.
3. Alexander C. e.a. «J. Nucl. Mater.», 1969, v. 31, p. 13.
4. Olson W., Milford R. «J. Phys. Chem.», 1963, v. 67, p. 953.
5. Yozzella P., Crescente M. Thermodynamic Properties of Uranium Mononitride Techn. Rept. NPWAC-47918, Oct. 1965.
6. Keller D. Development of Uranium Mononitride 1 st Quarterly Progress Report. Jan.—March 1964. USAE-Euratom Report BM-1-x-10083, Eurals-10331 BM-1 Apr. 1964.
7. Inouye H., Leitnaker I. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1968, v. 51, N 1, p. 6.
8. Hoening C. Ibid., 1971, v. 54, p. 391.
9. Tugawa H. «J. Nucl. Mater.» 1974, v. 51, p. 78.
10. Benz R., Hutchinson W. Ibid.) 1970, v. 36, p. 135.
11. Хромов Ю. Ф. и др. «Заводск. лаборатория», 1978, т. 44, № 3, с. 296.
12. Kaufman L., Clougherty E. Metallurgy of High Pressures and Temperatures. N. Y., 1964, p. 322.
13. Сторме Э. Тугоплавкие карбиды. М., Атомиздат, 1970.
14. Drowart J., Pattoret A., Smoes S. «J. Chem. Phys.», 1965, v. 42, p. 2629.
15. Oetting F., Leitnaker H. «J. Chem. Thermodyn.», 1972, v. 14, p. 199.
16. O'Hare P. e.a. In: Thermodynamic of Nuclear Materials, Vienna, IAEA, 1968, p. 265.

Поступила в Редакцию 10.04.79

УДК 536.422.15:669.882

## Термодинамический анализ взаимодействия $UO_{2\pm x}$ с углеродом

ХРОМОВ Ю. Ф., ЛЮТИКОВ Р. А.

Взаимодействие  $UO_{2\pm x}$  с углеродом вызывает определенный научный интерес, подкрепляемый требованиями практики [1, 2]. Степень взаимодействия и тип равновесия в системе  $U - C - O$  определяются условиями протекания реакции, составом реагентов и их соотношением в исходной смеси. Одной из характеристик равновесия является давление  $CO$  ( $P_{CO}$ ) в замкнутом объеме. Так, изменение активности углерода за счет смещения состава из одной области фазовой диаграммы в другую может изменить давление  $CO$  примерно в  $10^5$  раз [3, 4]. Аналогичное смещение равновесия может быть вызвано изменением состава  $UO_2$  во время реакции, так как кислородный потенциал  $UO_2$  в области гомогенности изменяется более чем в 4 раза [5]. К настоящему времени опубликовано довольно много работ, посвященных как анализу равновесия в отдельных областях диаграммы  $U - C - O$  [3, 4, 6, 7], так и изменениям кислородного потенциала  $UO_{2\pm x}$  [8]. Однако довольно узкие интервалы изменения температуры и состава затрудняют использование приводимых данных при других условиях. Поэтому целесообразно определить на основании имеющихся сведений функциональные зависимости  $\Delta G_{O_2}(UO_2)$  от температуры и состава, провести дополнительные измерения кислородного потенциала  $UO_{2\pm x}$  для уточнения полученных зависимостей и проанализировать условия равновесия в системе  $U - C - O$ .

В настоящей работе приведены результаты измерений равновесного давления  $CO$  для системы  $UO_2 + C$  при избытке углерода, анализируются

изменения кислородного потенциала в области гомогенности  $UO_{2\pm x}$  [2, 5, 8—10] и проведен расчет  $P_{CO}$  для системы  $UO_2 - UC_2 - C$  при температуре 1500—2500 К. Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для оценки возможного роста давления в микротрещлах с керном из  $UO_{2\pm x}$  и пироуглеродным покрытием. Равновесное давление кислорода определяли на основе метода Кнудсена путем прямых масс-спектрометрических измерений [11] равновесного давления  $P_{CO}$  для системы  $UO_{1,9995} + C$ .

Калибровку омегатронного датчика РМО-4С проводили по чистой  $CO$  с дополнительной регистрацией соотношения пиков  $I_{12C}/I_{CO}$ , что позволяло надежно разделить близкие пики остаточного азота и  $CO$ . Для обеспечения надежного контакта твердых реагентов на поверхность частиц  $UO_2$  диаметром 0,2 мм наносили пироуглеродное покрытие осаждением из газовой фазы [12]. Предварительными экспериментами установлено, что активность углерода в покрытии близка к единице. В ячейку Кнудсена диаметром 15 и высотой 25 мм загружали ~5 г частиц  $UO_2$ , из которых примерно 1/3 не содержала пироуглеродного покрытия. Равновесие между твердой и газовой фазой устанавливалось за доли минуты. Десорбирование поглощенных газов  $CO$ ,  $N_2$  и других достигалось обезгаживанием исследуемых частиц при 1273 К в течение 10—12 ч. После снижения интенсивности пика  $CO$  ниже уровня фона начинали измерять в течение 5—10 мин зависимость  $P_{CO} = f(T)$  в диапазоне 1473—1723 К. Погрешность определения равновесного давления  $CO$ , обуслов-



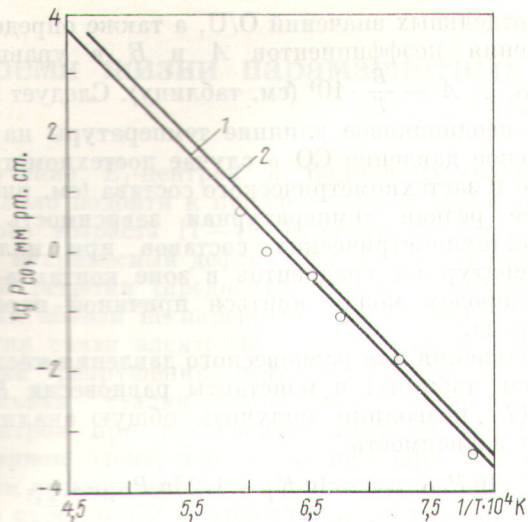
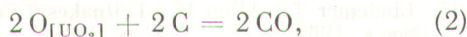


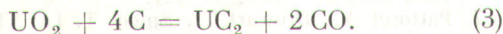
Рис. 1. Зависимость давления CO в системе  $UO_2 - UC_2 - CO$  от температуры: 1 — данные настоящей работы,  $lg P_{CO(атм)} = 9,726 - \frac{1,998}{T} \cdot 10^4$  (○ — эксперимент); 2 — опубликованные данные [14]

ленная систематической погрешностью калибровки, составляла  $\pm 35\%$ . Состав исследуемой  $UO_2$  определялся после быстрого охлаждения ячейки Кнудсена. Методом э. д. с. [13] и по значениям параметра кристаллической решетки ( $a \approx 5,4710 \text{ \AA}^*$ ) [10] было установлено, что равновесие в системе  $UO_{2\pm x} - UC_2 - CO$  соответствовало значению  $O/U = 1,9995 \pm 0,0005$ .

Результаты измерения давления CO в системе  $UO_2 - UC_2 - CO$  были обработаны методом наименьших квадратов и в виде аналитической зависимости от температуры приведены на рис. 1 вместе с опубликованными данными [14]. Близость полученных и опубликованных значений  $P_{CO}$  указывает на то, что в предшествующих экспериментах [14] по исследованию равновесия в системе  $UO_2 - UC_2 - CO$  при 1373—2100 К отношение  $O/U$  изменялось, приближаясь к значению  $\sim 2,00$ , найденному после аналогичных измерений. Полученная аналитическая зависимость была использована для оценки  $\Delta \bar{G}_{O_2}$  в предположении, что восстановление  $UO_2$  происходит, как и было принято ранее [15], по следующему механизму:



т. е. по уравнению



Используя константу равновесия  $K_p$  для стадии (2), можно записать

$$P_{O_2[U_{1,9995}]}^{1/2} = P_{CO}/a_C K_p,$$

\*  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ ;  $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ ;  $1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па}$ .

Значения постоянных  $A$  и  $B$ , входящих в температурную зависимость равновесного давления кислорода для некоторых составов  $UO_{2\pm x}$

Отн - шение O/U	$lg P_{O_2(атм)} = A - \frac{B}{T} \cdot 10^4$		Отно- шение O/U	$lg P_{O_2(атм)} = A - \frac{B}{T} \cdot 10^4$	
	A	B		A	B
1,970	18,56	7,52	2,000 <sub>мин</sub> *	14,72	6,08
1,975	17,36	7,20	2,000 <sub>макс</sub> *	-0,08	1,88
1,980	18,88	7,44	2,020	-0,48	0,98
1,985	19,32	7,48	2,050	1,92	1,30
1,990	22,00	7,92	2,100	2,96	1,40
1,995	22,08	7,84			

\* Интервал  $UO_{2\pm x}$ , где  $x \leq 0,0005$ .

где  $lg K_p = 4,68 + 0,5794/T \cdot 10^4$  [16];  $a_C = 1$  и  $P_{CO}$  — измеренное равновесное давление CO (см. рис. 1).

Найденная температурная зависимость парциального давления кислорода для  $UO_{1,9995}$  описывается уравнением

$$lg P_{O_2(атм)}^{UO_{1,9995}} = \frac{5,1548}{T} \cdot 10^4 - 10,092.$$

Аналогичная зависимость для системы  $UO_2 + U_{ж}$  имеет вид [8]:

$$lg P_{O_2}^{UO_2+U_{ж}} = 9,16 - \frac{56,260}{T}.$$

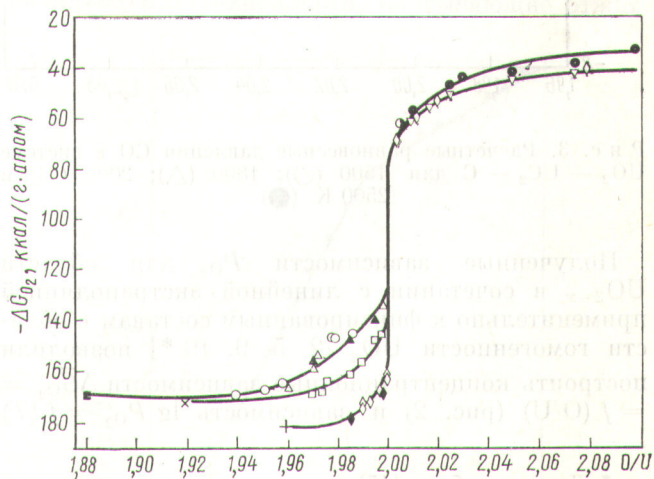


Рис. 2. Концентрационная зависимость  $-\Delta G_{O_2} = f(O/U)$  от температуры для двуокиси урана. При температуре 1873 К: +,  $\diamond$  — данные [8] и [5];  $\blacklozenge$ ,  $\nabla$  — результаты экстраполяции данных [5] и [9]; при 2073 К:  $\times$ ,  $\square$  — данные [8] и [10]; при 2200 К:  $\blacksquare$ ,  $\circ$ ,  $\triangle$  — данные [8], [5] и [10];  $\blacktriangle$ ,  $\bullet$ ,  $\bullet$  — результаты экстраполяции данных [10], [9] и [5, 9]



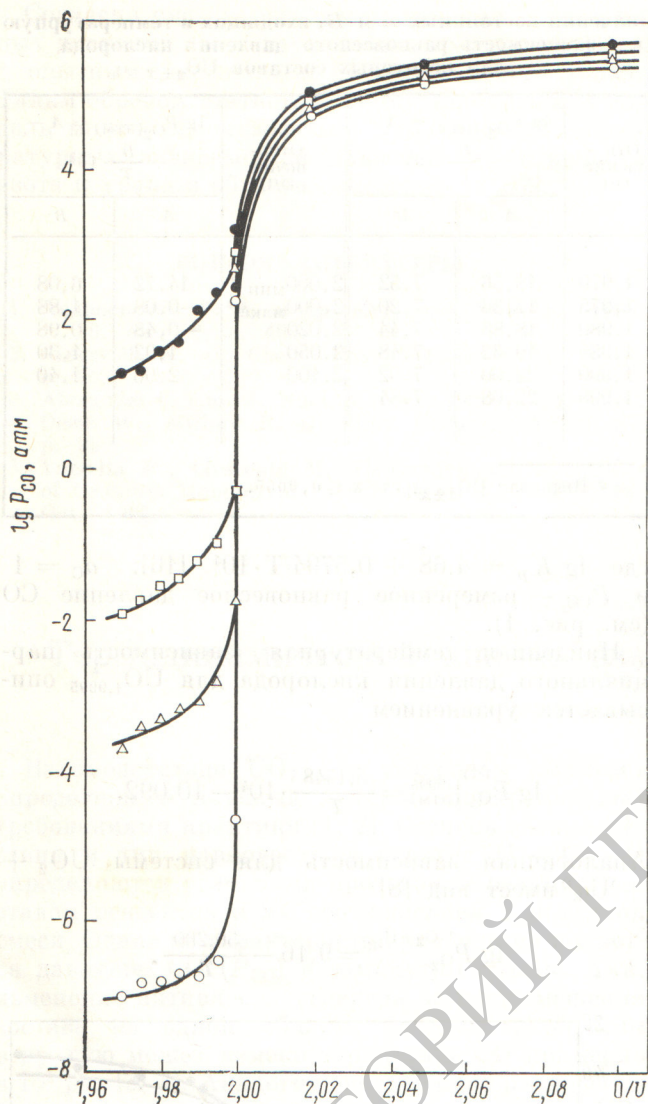


Рис. 3. Расчетные равновесные давления CO в системе  $UO_2 - UC_2 - C$  для 1500 (○); 1800 (△); 2000 (□) и 2500 К (●)

Полученные зависимости  $P_{O_2}$  для области  $UO_{2-x}$  в сочетании с линейной экстраполяцией применительно к фиксированным составам в области гомогенности  $UO_2$  [2, 5, 9, 10\*] позволили построить концентрационные зависимости  $\Delta \bar{G}_{O_2} = f(O/U)$  (рис. 2) и зависимость  $\lg P_{O_2} = f(T)$

\* Данные работы [17] не использовались, поскольку приводимые значения  $\Delta \bar{G}_{O_2}$  отличаются от результатов перечисленных работ на 12–14 ккал/г·атом (1 кал = 4,1868 Дж).

для отдельных значений  $O/U$ , а также определить значения коэффициентов  $A$  и  $B$  в уравнении  $\lg P_{O_2} = A - \frac{B}{T} \cdot 10^4$  (см. таблицу). Следует отметить неодинаковое влияние температуры на равновесное давление CO в случае достехиометрического и застехиометрического состава (см. рис. 2). Более резкая температурная зависимость  $P_{CO}$  у достехиометрических составов при наличии температурных градиентов в зоне контакта  $UO_2$  с углеродом может явиться причиной переноса углерода.

Уравнения для равновесного давления кислорода (см. таблицу) и константы равновесия  $K_p = f(T)$  позволили получить общую аналитическую зависимость

$$\lg P_{CO} (\text{атм}) = \lg K_p + 1/2 \lg P_{O_2(UO_{2\pm x})}$$

и построить график расчетных значений равновесного давления CO для системы  $UO_{2\pm x} - UC_2 - C$  при температуре 1500–2500 К и значениях  $O/U$  от 1,97 до 2,10 (рис. 3). Неодинаковое влияние температуры на равновесное давление CO в случае достехиометрической и застехиометрической  $UO_2$  (см. рис. 3), очевидно, связано с различной природой дефектов в этих двух областях гомогенности и требует дальнейших исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ugajin M., Arai T., Shiba K. «J. Nucl. Sci. Techn.», 1977, v. 14, N 2, p. 153.
2. Wheeler V., Jones I. «J. Nucl. Mater.», 1972, v. 42, p. 117.
3. Heiss A. Ibid., 1975, v. 55, p. 207.
4. Stoops R. e.a. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1964, v. 47, p. 59.
5. Markin T., Wheeler V., Bones R. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1968, v. 30, p. 807.
6. Steel B. e.a. «J. Nucl. Mater.», 1970, v. 35, p. 1.
7. Donne M., Schumacher G. Ibid., 1971, v. 40, p. 27.
8. Ackermann R. e.a. In: Thermodynamic of Nuclear Materials. Vienna, IAEA, 1975, v. 2, p. 3.
9. Hagemark K., Broli M. «J. Inorg. Nucl. Chem.», 1966, v. 28, p. 2837.
10. Javed N. «J. Nucl. Mater.», 1972, v. 43, p. 219.
11. Хромов Ю. Ф. и др. «Заводск. лаборатория», 1978, т. 44, с. 296.
12. Naomidis A. e.a. «Reactortagung», 1972, p. 375.
13. Баранов В. Г. и др. В кн.: II Всесоюз. конф. по химии урана. М., Атомиздат, 1978, с. 18.
14. Rand M. e.a. The Thermochem. Properties of Uranium compounds. N. Y., 1963.
15. Lindemer T., Allen H., Leitnakes T. «J. Amer. Ceram. Soc.», 1969, v. 52, N 5, p. 233.
16. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. М., Госхимиздат, 1953, с. 421.
17. Pattoret A., Drowart T., Smoes T. In: Thermodynamic of Nuclear Materials. Vienna, IAEA, 1968, p. 613.

Поступила в Редакцию 14.05.79