



耐事故核燃料UN抗氧化机制与性能增强的研究进展

张钰 赵旭文 张玉娟 杨宇 吕文婷 刘晓光 褚明福 杨振亮 许靖堃 葛昌纯

Research progress and development trends in the anti-oxidation mechanism and performance enhancement of uranium nitride as an accident-resistant nuclear fuel

ZHANG Yu, ZHAO Xuwen, ZHANG Yujuan, YANG Yu, L Wenti, LIU Xiaoguang, CHU Mingfu, YANG Zhenliang, XU Jingkun, GE Changchun

引用本文:

张钰, 赵旭文, 张玉娟, 杨宇, 吕文婷, 刘晓光, 褚明福, 杨振亮, 许靖堃, 葛昌纯. 耐事故核燃料UN抗氧化机制与性能增强的研究进展[J]. 北科大: 工程科学学报, 2025, 47(4): 682–696. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.10.12.002

ZHANG Yu, ZHAO Xuwen, ZHANG Yujuan, YANG Yu, L Wenti, LIU Xiaoguang, CHU Mingfu, YANG Zhenliang, XU Jingkun, GE Changchun. Research progress and development trends in the anti-oxidation mechanism and performance enhancement of uranium nitride as an accident-resistant nuclear fuel[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2025, 47(4): 682–696. doi: 10.13374/j.issn2095–9389.2024.10.12.002

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2024.10.12.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高强度耐腐蚀ODSFeCrAl合金微观结构、力学性能研究进展

Research progress in microstructure and service performance of high-strength and corrosion-resistant ODSFeCrAl alloy
工程科学学报. 2022, 44(2): 198 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2020.12.17.005>

二氧化硅纳米流体强化对流换热研究进展

Research progress on silica nanofluids for convective heat transfer enhancement
工程科学学报. 2022, 44(4): 812 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.02.10.002>

TNM钛铝合金高温抗氧化行为研究

Research on high-temperature oxidation resistance behavior of TNM titanium aluminum alloy
工程科学学报. 2024, 46(10): 1826 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.12.09.004>

钒合金抗高温氧化腐蚀研究进展

Research progress on high-temperature oxidation resistance of vanadium alloys
工程科学学报. 2022, 44(11): 1868 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2022.05.29.001>

直接甲醇燃料电池 (DMFC) 阳极过渡金属基催化剂的研究进展

Research progress in anode transition metal-based catalysts for direct methanol fuel cell
工程科学学报. 2022, 44(4): 625 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2021.09.30.005>

欧洲固体氧化物燃料电池 (SOFC) 产业化现状

Commercialization and future development of the solid oxide fuel cell (SOFC) in Europe
工程科学学报. 2020, 42(3): 278 <https://doi.org/10.13374/j.issn2095–9389.2019.10.10.001>

耐事故核燃料 UN 抗氧化机制与性能增强的研究进展

张 钰¹⁾, 赵旭文¹⁾, 张玉娟^{1)✉}, 杨 宇²⁾, 吕文婷²⁾, 刘晓光^{1)✉}, 褚明福³⁾,
杨振亮³⁾, 许靖堃³⁾, 葛昌纯¹⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088 3) 中国工程物理研究院材料研究所, 绵阳 621900

✉通信作者, 张玉娟, E-mail: zhangyajuan@ustb.edu.cn; 刘晓光, E-mail: liuxg@ustb.edu.cn

摘 要 氮化铀具有高铀密度、高热导率和高熔点等优点, 被认为是最有潜力的耐事故核燃料之一。尽管氮化铀在核能安全等方面展现出极高的应用价值, 但高温抗氧化性能和腐蚀性能不佳是其作为候选耐事故核燃料亟需解决的问题。针对氮化铀基核燃料在堆内服役条件下的低抗氧化性能, 本文总结了氮化铀在空气中的氧化反应过程和提升氮化铀核燃料抗氧化性能的方法, 具体包括采用高耐腐蚀陶瓷烧结形成保护屏障、添加合适的金属元素合金化、表面涂层技术等方法。重点讨论了氮化铀与各种陶瓷抗氧化相包括二氧化铀、二硅化三铀和其他陶瓷抗氧化相烧结形成复合燃料的抗氧化性能。其中, 氮化铀–二氧化铀型复合燃料相比于氮化铀在高温和高压蒸汽环境下具有更高的氧化起始温度, 显示出较高的抗氧化性能。因此重点探索了氮化铀–二氧化铀型复合燃料成分和微观结构对抗氧化性能影响的微观机制以及改进措施。三氮化二铀相的生成在提高氮化铀–二氧化铀抗氧化性能方面起到关键作用, 但其高温稳定性仍存在争议。另外, 本文还归纳了当前氮化铀基新型燃料在抗氧化性能提升研究方面亟需解决的科学问题。

关键词 耐事故燃料; 氮化铀; 抗氧化性能; 二氧化铀; 三氮化二铀

分类号 TL211

Research progress and development trends in the anti-oxidation mechanism and performance enhancement of uranium nitride as an accident-resistant nuclear fuel

ZHANG Yu¹⁾, ZHAO Xuwen¹⁾, ZHANG Yujuan^{1)✉}, YANG Yu²⁾, LÜ Wenti²⁾, LIU Xiaoguang^{1)✉}, CHU Mingfu³⁾, YANG Zhenliang³⁾,
XU Jingkun³⁾, GE Changchun¹⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China

3) Institute of Materials Research, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

✉Corresponding author, ZHANG Yujuan, E-mail: zhangyajuan@ustb.edu.cn; LIU Xiaoguang, E-mail: liuxg@ustb.edu.cn

ABSTRACT The Fukushima accident in 2011 prompted significant efforts to develop accident-tolerant fuel (ATF). The U.S. Department of Energy defines ATF as a fuel that can withstand a longer reactor core cooling loss time than the standard fuel system (UO₂-Zr) in the event of an accident. These advanced fuels must maintain their thermodynamic and mechanical stability under extreme conditions to prevent or mitigate accidents. Various new nuclear fuels and claddings have been proposed and developed. Among the many ATF candidates to replace traditional UO₂ nuclear fuel, uranium nitride (UN) stands out owing to its high uranium density, thermal conductivity, and melting point, making it one of the most promising accident-resistant nuclear fuels. Despite its significant potential in

收稿日期: 2024–10–12

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52371091); 2024 年度科技智库青年人才计划资助项目(XMSB20240710064); 2024 年度人工智能赋能研究生教育探索项目(2024JGAI06)

enhancing nuclear safety and its applicability in various other fields, poor high-temperature oxidation and corrosion resistance remain urgent challenges for the UN as a candidate accident-resistant nuclear fuel. Given the low oxidation resistance of uranium nitride-based nuclear fuel under in-pile service conditions, this paper first discusses the oxidation process and mechanism of UN. The oxidation products of UN may vary depending on the experimental conditions, but they typically include UO_2 , U_2N_3 , U_3O_8 , and UO_3 . It was observed that UN is highly prone to oxidation, with an initial oxidation temperature of 200 °C leading to the formation of oxynitride and U_2N_3 . At 250 °C, the oxidation rate accelerates, nitrogen is released, and U_3O_8 is eventually formed at 400 °C. The calculation of the oxidation reaction of UN indicates that its oxidation is thermodynamically favorable and can occur even at low oxygen partial pressures, further demonstrating that UN readily reacts with oxygen in air. Oxidized UN typically exhibits a “sandwich” microstructure with an outer UO_2 layer, an intermediate U_2N_3 layer, and an inner UN layer. The results of oxidation experiments on UN single crystals suggest that the oxidation process involves the inward diffusion of oxygen atoms, whereas nitrogen atoms are released either as gas or partially dissolved in the lattice. This study summarizes three main methods for improving the oxidation resistance of UN: compounding UN with ceramic compounds, doping UN with metal elements, and applying surface coating technology. We focus on the oxidation resistance of composite fuels formed by the sintering of uranium nitride with various ceramic antioxidant phases, including uranium dioxide, triuranium disilicide, and other ceramic antioxidant materials. Among these, the uranium nitride-uranium dioxide composite fuel demonstrates a higher oxidation initiation temperature than pure uranium nitride in high-temperature, high-pressure steam environments, indicating superior oxidation resistance. Therefore, we focused on exploring the microscopic mechanisms and improvement strategies related to the influence of the composition and microstructure of uranium nitride-uranium dioxide composite fuel on oxidation resistance. Although the formation of the uranium trinitride phase plays a key role in enhancing the oxidation resistance of the uranium nitride-uranium dioxide composite, its high-temperature stability remains a subject of controversy. Finally, this study summarizes the scientific challenges that need to be addressed in the current research on improving the oxidation resistance of uranium nitride-based advanced fuels.

KEY WORDS accident tolerant fuel; uranium nitride; oxidation resistance; uranium dioxide; uranium trinitride

长期以来,二氧化铀(UO_2)燃料与锆合金包壳的组合在轻水反应堆(Light water reactor, LWR)^[1-2]的正常运行条件下,具有优异的热导率、较低的腐蚀速率以及在高辐照环境下的长期稳定性,已经成为国际核燃料系统的标准配置。然而,该系统在极端条件下会迅速退化^[3],特别是在超出设计基准的事故情况下,燃料芯块与包壳之间会发生显著的机械和化学相互作用(Pellet-cladding interaction, PCI)。例如,当反应堆功率迅速增加时,燃料芯块内部的温度分布不均匀,导致芯块的形状从原本的圆柱形变为“沙漏形”。这种变形产生的热应力会引发燃料芯块破裂,破裂的芯块对包壳施加切向应力,从而引发严重的机械相互作用^[4]。2011年的福岛事故促使人们大力开发耐事故燃料(Accident tolerant fuel, ATF)^[5],美国能源部将 ATF 定义为发生事故时能够比 UO_2 -Zr 燃油系统承受更长反应堆堆芯冷却损失时间的燃料^[6]。这些先进燃料需要在极端条件下保持热力学和机械稳定性,以防止或减轻事故。由此,核领域提出和发展了各种新型核燃料和包壳的概念。

在众多替代 UO_2 的 ATF 候选燃料中,氮化铀(UN)具有高铀密度、高热导率和高熔点,被认为是最有前途的燃料之一^[7-8]。UN 由于优异的导热

性,在反应堆正常运行时产生的裂变气体较少^[9],这有助于降低燃料芯块的温度梯度,减少热应力。沸水堆(Boiling water reactor, BWR)堆芯的模拟研究表明,用 UN 燃料代替 UO_2 可将燃料的利用率提高 1.4%^[10]。除了延长燃料的运行周期,改用 UN 燃料无需对现有 BWR 进行任何设计更改,也不需要燃料循环开始时额外添加有毒的可燃性抑制剂。不仅如此,UN 燃料还与大多数潜在包壳材料具有良好的兼容性,从而进一步提高了反应堆的安全性^[11]。

尽管 UN 在核能安全等方面展现出极高的应用价值,但其高温抗氧化性能不佳,这是其作为 ATF 候选燃料最亟需解决的问题^[12]。UN 燃料很容易发生粉化、氧化等反应,在空气环境下,UN 的氧化起始温度为 320 °C,当温度高于 400 °C 时,UN 会在 6 h 内完全粉化^[13-17],因此提高 UN 抗氧化性能已成为其面向商业应用亟待攻克的技术瓶颈^[13,18-19]。基于此,本文介绍了 UN 在空气中的氧化过程,重点关注并详细总结了提升 UN 抗氧化性能的材料和技术,指出了该领域面临的挑战和不足。

1 UN 的氧化过程与机理

与传统的 UO_2 燃料相比,UN、UC、 UB_2 和 U_3Si_2

等 ATF 候选燃料具有更高的铀密度和热导率(图 1 所示), 并且保持了相对较高的熔点. 轻水反应堆高密度燃料的筛选过程主要包括燃料的铀密度是否超过 UO_2 , 以及其熔点是否高于其他核心组件的熔点. 与 UO_2 相比, UN 的铀密度增加了 30%, 更高的铀含量使得反应堆堆芯能够装载更多的固态燃料. 此外, 氮化物燃料在辐照下表现出令人满意的性能.

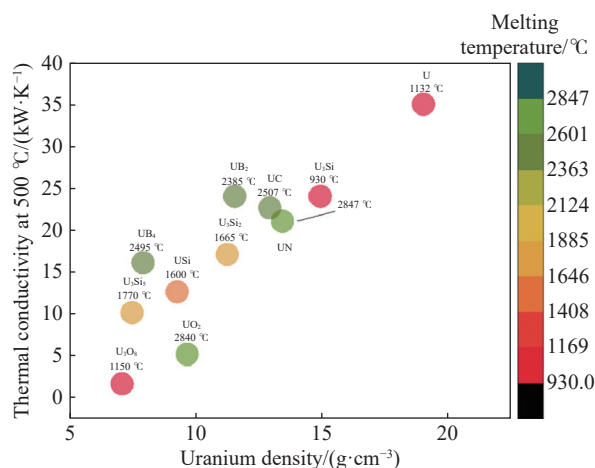
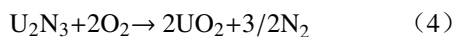
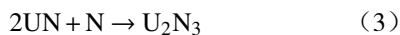


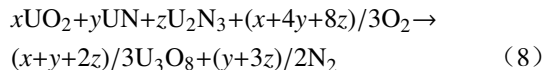
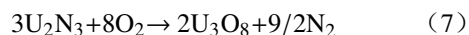
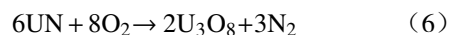
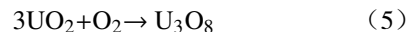
图 1 铀化合物的热导率与铀的密度^[17]

Fig.1 Thermal conductivity versus uranium density^[17]

关于铀氮化物在空气中的氧化行为, 根据不同的制造方法、样品配置、氧气分压、氧化气氛和温度, 会生成不同的产物, 但通常包括 UO_2 、 U_2N_3 、 U_3O_8 和 UO_3 ^[20-21]. Dell 等^[21] 研究发现在空气中, UN 多晶样品在 200 °C 到 300 °C 之间开始氧化, 按照反应(1)形成铀氧化物、 U_2N_3 和 N_2 , 反应中释放的 N 一部分通过形成 N_2 从表面溢出, 另一部分与 UN 反应生成 U_2N_3 , 如反应(2)和(3)所示. 在 250 °C 时开始快速氧化, U_2N_3 也可以转化为 UO_2 , 同时释放氮气, 如反应(4)所示.



随着反应温度的升高, 氧化反应进一步进行, 氧原子根据化学势梯度, 通过空位或者间隙发生交换迁移, 通过氧化物晶格进一步氧化体相中的 UO_2 、UN 和 U_2N_3 , 在 400 °C 时开始形成 U_3O_8 , 有研究将 UN 微球在空气中氧化至 700 °C, 发现最终氧化产物为 U_3O_8 , 其反应过程如公式(5)~(8)所示^[18,20].



He 等^[22] 利用密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 模拟上述 UN 氧化反应, 其净反应能量为 -8.97 eV, 表明 UN 氧化反应在热力学上是非常有利的, 在非常低的氧分压下也会发生. 在许多情况下, 人们注意到 UN 氧化形成 UO_2 为外层, 中间层为 U_2N_3 , UN 在内层的“三明治”结构^[23], Sole 等^[23] 在基础研究中证实了这一点, 他们将 UN 箔在 600 °C 下加热 2 min, 通过 TEM 衍射图观察了 U_2N_{3+x} 和 UO_2 的氧化产物. 为了更好地理解 UN 表面氧化的机理, Dell 等^[18] 研究了单晶 UN 的氧化, 将 UN 晶体的 (421) 面在 400 °C 的流动氧气中氧化 10 min 和 30 min, 随着表面氧化物的增厚, 观察到了“起泡”效应(图 2), 这是由于薄膜下方存在氮气泡. 随着氧化物的增厚, 可以观察到表面形貌细节仍然保留, 因此推测 UN 氧化的机理是氧向内扩散, 而不是铀向外扩散. 氮原子以气体形式通过氧化层释放, 而其他氮原子则部分溶解在氮化物物界面的晶格中, 从而形成上述所说的“三明治”结构.

2 提高 UN 抗氧化性的方法

针对目前传统燃料系统的局限性, 结合 UN 燃料作为 ATF 候选燃料优势以及目前该燃料基础研究取得的相关进展, 重点总结提升 UN 抗氧化性能的材料和技术, 图 3 所示为本文章结构框架图. 可以看到为了提升 UN 作为 ATF 候选燃料的性能, 国际上进行了广泛研究, 归纳主要通过以下三种方法来提升 UN 的抗氧化性能: (1) 与抗氧化性能优异的陶瓷复合, 构成抗氧化“屏障”对燃料进行保护; (2) 在 UN 中掺杂金属元素, 以改善抗氧化行为; (3) 表面涂层技术.

2.1 陶瓷化合物作为第二相与 UN 复合

在改善 UN 燃料抗氧化性方面, 复合燃料的设计思路已经得到广泛认可. 主要思想是将 UN 与具有更好抗氧化性的陶瓷材料结合起来. 这些抗氧化相材料会在 UN 周围形成保护屏障, 防止其氧化. 陶瓷抗氧化相包括 CrN ^[24]、 AlN ^[25-26]、 ZrN ^[27]、 U_3Si_2 ^[28-29]、 UB_2 ^[30]、 SiC ^[31]、 UO_2 ^[30-31]、 ZrO_2 ^[10] 等.

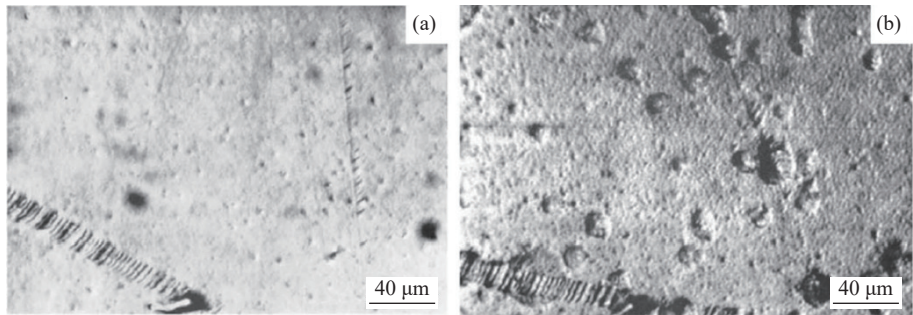


图 2 UN 单晶样品(421)晶面在流动的氧气中氧化后的图像. (a) 10 min; (b) 30 min^[12]

Fig.2 Images of (421) crystal faces of UN single crystal samples after oxidation in flowing oxygen: (a) 10 min; (b) 30 min^[12]

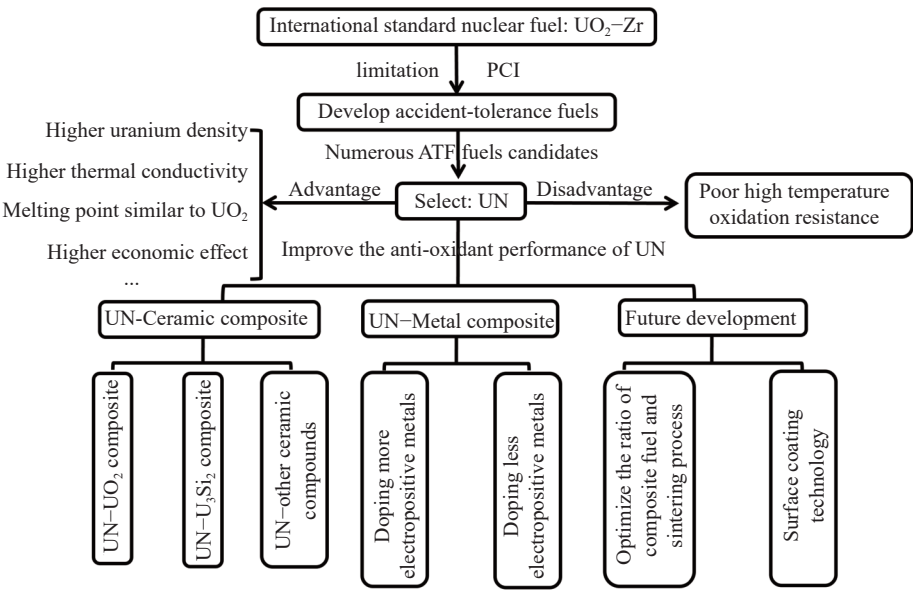


图 3 文章结构安排图

Fig.3 Article structure arrangement

2.1.1 UN-UO₂ 型复合燃料

在陶瓷抗氧化相中, UO₂ 已经在 LWR 中广泛应用, 并且具有稳定的辐照性能和良好的中子经济性等优势^[11], 同时在与空气接触时, 还表现出优异的抗氧化性, 这进一步提升了其作为抗氧化材料的吸引力. 本节总结了 UN-UO₂ 型复合燃料的制备方法与理化性能、抗水热氧化测试、抗氧化机理研究以及对抗氧化性能改进方法等内容.

(1) 制备方法与理化性能.

2015 年, Yang 等^[32] 制备了由 UN-UO₂ 组成的金属陶瓷复合燃料, 以提高当前使用的 UO₂ 颗粒的导热率和铀密度. 他们将三种不同质量百分比 (30%、50% 和 70%) 的 UN 原料粉末与通过集成干法生产的 UO₂ 粉末混合, 制备了三种 UN-UO₂ 粉末混合物. 在充满 Ar 气体的手套箱中, 将装有粉末混合物、氧化锆球和乙醇的氧化锆罐密封, 然后使用行星式研磨机以 31.42 rad·s⁻¹ 的研磨速度对这些粉末混合物充分研磨 5 h 并干燥, 研磨后, 将悬浮

液在充满氩气的手套箱中干燥, 最后使用热压机将研磨的粉末混合物热压烧结成圆盘状复合材料. 使用 X 射线衍射进行相分析, SEM 分析表明烧结复合材料主要由 UO₂ 和 UN 相的混合物组成, 与纯 UO₂ 相比, 含 33% 体积分数 UN 的 UO₂-UN 复合材料的铀密度增加了 13% (理论密度为 10.91 g·cm⁻³), 热导率高达 100%. 同年, Jaques 等^[29] 在氩气填充的手套箱中, 将 5 g 合成的 UN 与两种不同质量百分比 (5% 和 10%) 的 UO₂ 在行星球磨机中混合和研磨, 采用直径 5 mm 的氧化钨作为研磨介质, 料粉质量比为 14 : 1, 转速为 41.87 rad·s⁻¹, 研磨 1 h. 然后在 1900 °C 下, 超高纯度氩气 (Ultra high purity argon, UHP-Ar)、Ar 和 N₂ 混合气体 (其中 N₂ 的体积分数为 1×10⁻⁴)、Ar 和 N₂ 混合气体 (其中 N₂ 原子分数为 1%) 三种气氛环境中烧结制备了 UN-UO₂ 复合燃料, 研究发现, UO₂ 含量的增加和高温会导致微观结构粗化, 并且提高烧结温度会降低烧结密度. 相比于先前使用热压烧结工作, 2020 年 Costa

等^[33]将 UN 微球和 $\text{UO}_{2.13}$ 粉末的混合物通过放电等离子烧结技术 (Spark plasma sintering, SPS) 在不同的温度、压力、时间和冷却速率下进行烧结, 研究了不同的 SPS 烧结参数对烧结密度以及最终微观结构的影响. 他们的研究表明, 温度或压力越高, UN 含量越低, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 含量越高. 此外, 冷却速率影响材料的数量、尺寸和形态: 冷却越快, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相的量越少; 缓慢冷却时, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相是长程层状结构, 快速冷却时沉淀物从层状结构变为粗晶结构. 如图 4 所示, 其中 30 代表 UN 微球的质量分数, SC 代表缓慢冷却速率, FC 代表快速冷却速率. 同时, 他们的研究也表明, SPS 方法可以非常有效地在短短 3 min (温度 1773 K, 压力 80 MPa) 内烧结出高密度 (96% 理论密度) 的 UN- UO_2 复合燃料. 这些研究是新燃料研发的第一步, 展示了可行的制备工艺.

(2) 抗氧化测试.

自 20 世纪 60 年代以来, 关于 UN 在反应堆运行环境下的氧化与降解行为已有诸多研究成果^[18,20-21,34-43]. 然而, 针对 UN- UO_2 复合燃料的氧化和降解行为的研究相对较少^[31,42]. Watkins 等^[42]探讨了 UO_2 掺杂对 UN 基复合燃料的抗氧化性能的影响. 结果显示, 由于 UN- UO_2 复合材料在水热氧化条件下, 晶界侵蚀是主要的降解机制, 贯穿整个材料内部, 而纯 UN 材料氧化则是从表面开始, 逐渐向内扩展. 因此, UN- UO_2 复合材料的降解比纯 UN 严重. Shivprasad 等^[31]进一步研究了不同体积百分比 UO_2 (5% ~ 30%) 对 UN 在高温蒸汽中的抗氧化性能影响. 通过热重分析 (TGA), 他们发现 82% (体积分数) 蒸汽环境下, UO_2 提高了氧化起始

温度, 但未能显著提高材料的整体抗氧化性, 氧化速率未显示出显著降低. Gong 等^[44]研究了不同组分和微观结构的 UN- UO_2 复合燃料的热导率和氧化性能, 结果也表明, UO_2 的加入在一定程度上可以提高复合燃料的氧化起始温度.

Costa 等^[45]的研究了中高密度 UN- UO_2 (91% ~ 97% 理论密度) 复合材料在 LWR 中的氧化行为. 通过 TGA 分析, 他们发现, 初始 UN (质量分数 10%) - UO_2 复合材料的最大反应温度 (Maximum reaction temperatures, MRT) 略高于 UO_2 材料 (图 5 所示), 其氧化初始温度 (Oxidation onset temperatures, OOT) 为 (593 ± 6) K, 比纯 UO_2 参考样品高 23 K, 且复合材料的氧化速率较低. 这表明 UO_2 能够作为氮化物相的抗氧化屏障, 在一定程度上减缓 UN 的氧化过程.

总的来说, 通过调节 UN- UO_2 复合材料中的 UO_2 的比例可以在一定程度上提高氧化初始温度和最大反应温度, 但其降解行为仍受晶界侵蚀等因素的影响. 未来的研究应重点关注如何优化复合材料的微观结构, 减少晶界侵蚀, 并通过合适的添加剂或涂层技术进一步提升其在高温、高压蒸汽环境下的抗氧化性能.

(3) 抗氧化的机理.

UN- UO_2 复合燃料的抗氧化增强机理在很大程度上依赖于 U_2N_3 相的生成及其作用机制. 已有研究指出, UN 和 UO_2 之间的相互作用主要涉及 U_2N_3 的生成, 且这一过程并不受烧结气氛、UN 相的密度、形态、类型或 O/U 比率的影响^[29,32,46]. 目前已有实验工作揭示了 UO_2 、 U_2N_3 、UN- U_2N_3 以及 UN- U_2N_3 - UO_2 体系中的这一重要作用过程^[47-50].

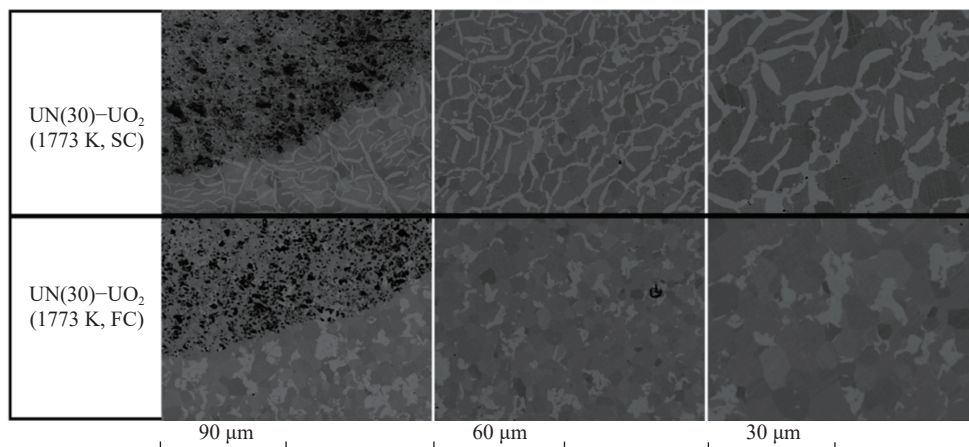


图 4 冷却速度对沉淀物 ($\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$) 的尺寸和形态的影响^[33]. 上图和下图分别显示了样品 UN(30) - UN (1773 K/80 MPa/3 min/SC) 和 UN(30) - UN (1773 K/80 MPa/3 min/FC) 的微观结构

Fig.4 Influence of cooling rate on precipitate size and morphology ($\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$)^[33]. The top and bottom images show the microstructures of samples UN(30) - UN (1773 K/80 MPa/3 min/SC) and UN(30) - UN (1773 K/80 MPa/3 min/FC) microstructures, respectively

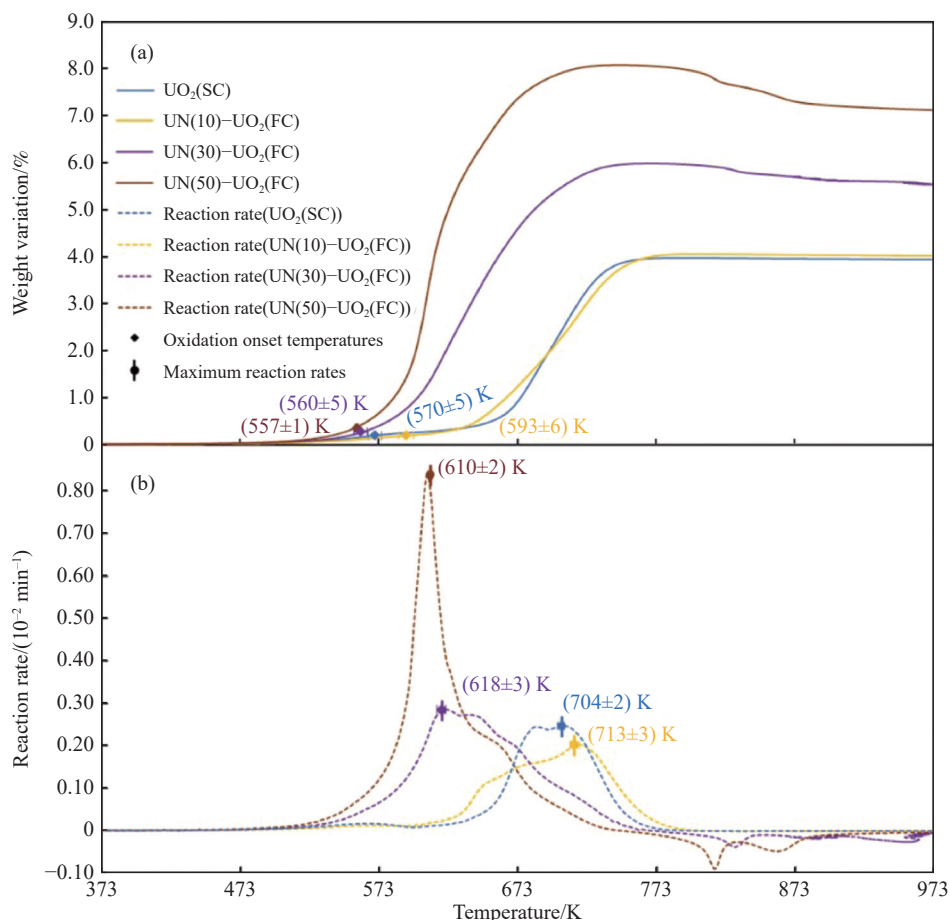


图5 UN-UO₂ 复合燃料 TGA 测试中 UN 微球初始量对 (a) 重量变化和 (b) 反应速率的影响^[45]

Fig.5 Influence of the initial amount of UN microspheres on (a) weight variations and (b) reaction rates^[45]

Yang 等^[32]通过热压烧结制备了不同配比的 UN(质量分数 30%~70%)-UO₂ 复合材料,并通过 XRD 分析证实了 α -U₂N₃ 相的生成,进一步表明 UN 和 UO₂ 在烧结过程中发生了显著的相互作用. Mishchenko^[46]采用放电等离子烧结技术,在 1673 K 和 1873 K 的真空条件下将 UN 颗粒与 UO₂ 粉末烧结,发现 N 原子在 UO₂ 基体中具有较高的迁移性,沿 UO₂ 晶界形成了二次氮化物相.退火处理后,也观察到了 α -U₂N₃ 相的生成.

此外,He 等^[22]的研究采用了含 5%(质量分数) UO₂ 的 UN 模型系统 (UN-UO₂),并通过透射电子显微镜 (TEM) 分析了质子辐照后的材料微结构.低倍 STEM 图像 (图 4(a)) 清晰显示了 UN 和 U₂N₃ 之间清晰的相界,而 U₂N₃ 和 UO₂ 之间的相界则较模糊.部分区域还观察到了 UN-U₂N₃-UO₂ 的三明治结构 (图 6(a) 中能量色散谱图 EDS 标注的 SS 区域),表明 UN、U₂N₃ 和 UO₂ 之间在高温和辐照环境下发生复杂相互作用.基于这些实验观察,He 等进一步使用高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和快速傅立叶变换 (FFT) 技术,分析了三相体系的晶体

结构与取向关系.研究结果表明, U₂N₃ 和 UO₂ 之间具有高度的晶体取向匹配,具体表现为 {002}U₂N₃||{002}UO₂ 和 [001]U₂N₃||[001]UO₂、U₂N₃{101}||UO₂{101} 和 U₂N₃[101]||UO₂[101]. 这种高度一致的晶格取向表明, U₂N₃ 和 UO₂ 在原子层面的界面结合非常紧密,在材料结构中具有高度的兼容性.进一步的密度泛函理论 (DFT) 计算显示, U₂N₃ 与 UO₂ 之间的界面能为 127 mJ·m⁻² (界面模型如图 6(b) 所示),表明二者之间的界面非常稳定,能够在高温和辐照条件下保持结构完整性.

为了进一步探讨 α -U₂N₃ 相在 UN-UO₂ 复合燃料中的生成机制, Costa 等^[33]通过差示扫描量热法 (DSC) 研究了嵌入 UO₂ 基质中的 UN 微球的行为,发现 α -U₂N₃ 相的生成主要由氧 (O) 和氮 (N) 的相互扩散驱动,并在冷却过程中形成沉淀. SEM-BSE 图像如图 7(a) 和 (b) 展示了嵌入 UO₂ 基质中的 UN 微球结构,图 7(c) 亮区显示了贯穿整个颗粒的 α -U₂N₃,而虚线和点线分别代表 UO₂ 基质与 UN 微球的原始界面及扩散形成的新界面, O 和 N 的扩散驱动了 α -U₂N₃ 相的生成,同时在复合材料的内

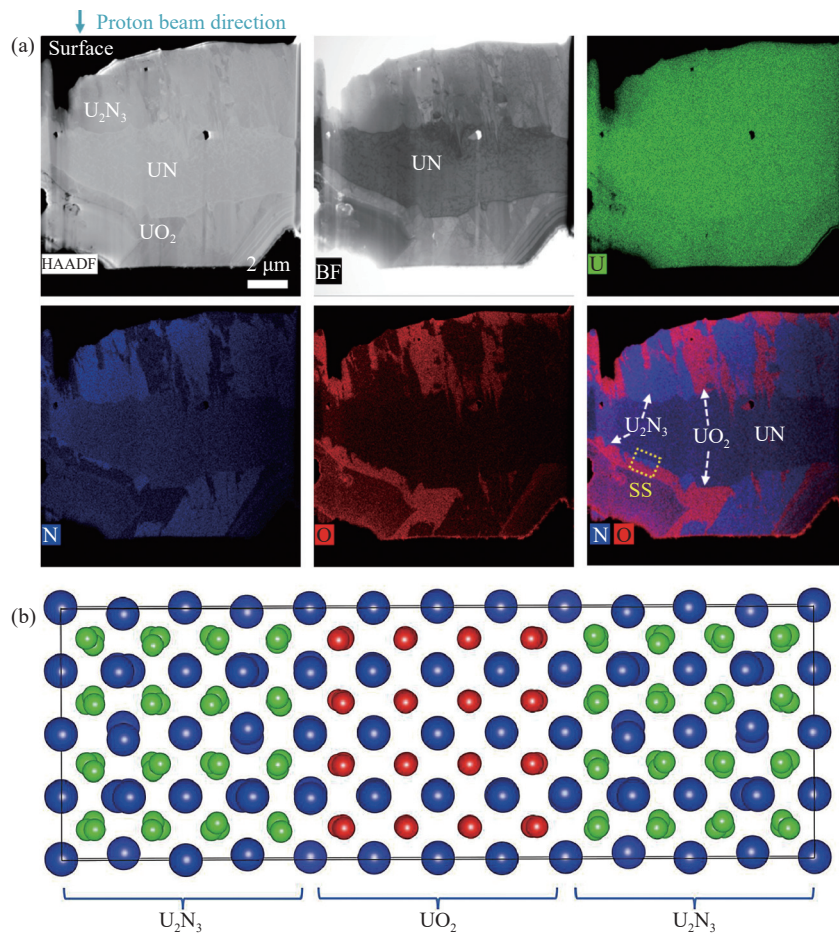


图 6 (a) 质子辐照下 UN-5UO₂ 复合物的低放大 STEM 图像和 EDS 元素图^[22]; (b) UO₂-U₂N₃ 界面模型 (红色和绿色球体分别代表 U、O 和 N 原子)

Fig.6 (a) Low-magnification STEM images and EDS elemental maps of the UN-5UO₂ composite after proton irradiation^[22]; (b) UO₂-U₂N₃ interface model (red and green spheres represent U, O, and N atoms, respectively)

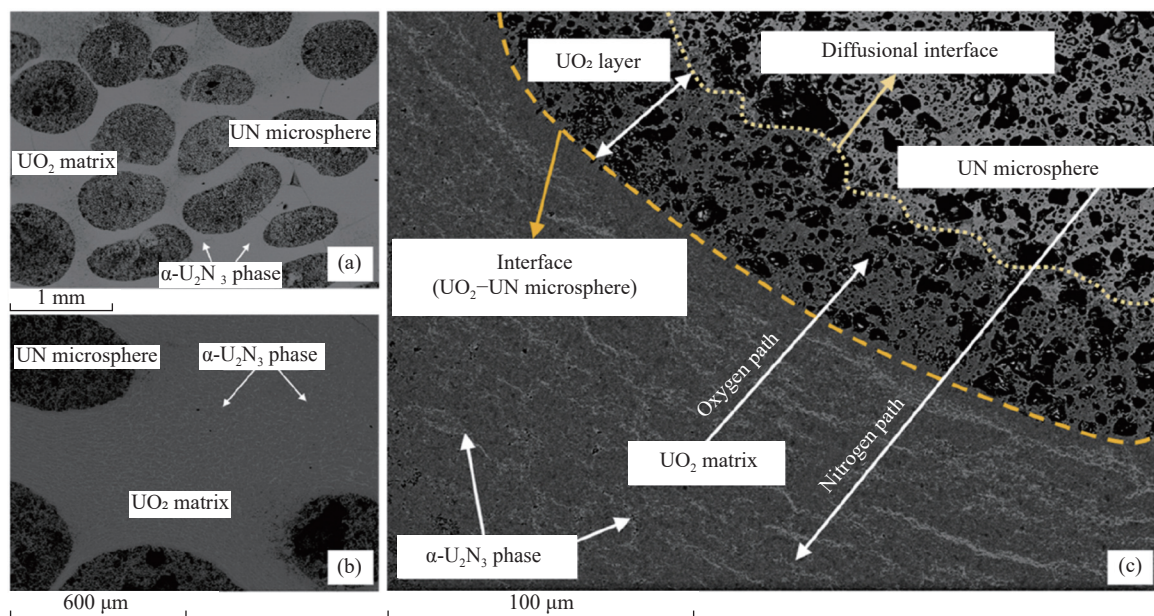


图 7 (a, b) 嵌入 UO₂ 基质中的低倍率 UN 微球的 SEM-BSE 图像; (c) α -U₂N₃ 相的形成机制图^[33]

Fig.7 (a, b) SEM-BSE images of low-magnification UN microspheres embedded in a UO₂ matrix; (c) illustrating the proposed formation mechanism of α -U₂N₃ phase^[33]

部结构中形成了新的 UO_2 。这些研究进一步证明, U_2N_3 相在不同工艺条件下都能够稳定生成, 并在提高 UN- UO_2 复合材料的抗氧化性能中发挥重要作用。

在 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相生成之后, 其在复合材料氧化过程中的作用也至关重要。尽管 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 在提高 UN- UO_2 抗氧化性能中的潜力得到了诸多研究工作的支持, 但关于其作用效果仍存在争议。目前, Lu 等^[51]发现 U_2N_3 相的耐腐蚀性能优于金属 U 和 UN, 相应的涂层或薄膜也可以有效保护铀金属免受氧化。此外还有研究表明, U_2N_3 相可以通过形成 U-N-O 三元化合物, 阻止氧原子的向内扩散, 进而提高抗氧化性能^[36,40]。然而, 有研究指出, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相在高温下的不稳定性可能成为燃料失效的风险因素。具体而言, 在高温环境下, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 可能发生氧化或分解, 增加燃料破裂风险^[52]。因此, 在某些情况下, 避免 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相的形成可能对燃料的长期稳定性更有利, 这可以通过调整烧结参数或改变气氛(如使用氩气)来实现^[50]。

Costa 等^[45]进一步分析了 UO_2 、UN 和 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 不同比例对 UN- UO_2 复合材料氧化行为的影响, 揭示了 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相在氧化过程中的复杂作用机制。差示扫描量热 DSC 测试结果(图 8)显示, 复合燃料的氧化反应首先从燃料表面裂纹和 UO_2 晶界开始。这些裂纹和晶界为 U_3O_8 的成核与生长提供了路径, 并逐渐扩展到材料内部。随着氧化反应的深入, UO_2 晶粒内部的 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相也发生了氧化, 这一过程体现在 DSC 曲线中 673 K 时的强烈放热峰。随之, 嵌入 UO_2 基质中的 UN 微球逐渐暴露在氧气中发生氧化。图 9 显示了氧化后的微观形貌, 材

料表面严重腐蚀, 并伴有大量晶间裂纹。这表明, 氧化不仅限于材料的表面和裂纹区域, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相的氧化反应贯穿了材料的整个微观结构, 加剧了复合材料的劣化过程。

总而言之, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相的生成在 UN- UO_2 复合燃料的抗氧化性能提升中具有关键作用, 特别是在阻止氧原子扩散方面。然而, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相的高温稳定性仍存在争议, 在某些情况下其氧化和分解可能带来不利影响。因此, 未来研究应着重优化 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相的生成条件, 通过调整工艺参数来平衡其抗氧化性能与高温稳定性, 从而提高 UN- UO_2 复合燃料的整体抗氧化性能和安全性。

(4) UN- UO_2 型复合燃料的抗氧化性能改进

在 UN- UO_2 复合燃料体系中, 随着对燃料性能和安全性需求的不断提高, 研究人员开始关注难熔金属的引入。如钼(Mo)、钨(W)等^[52-55], 因其具有高熔点、优异的导热性、低中子俘获截面以及在高温条件下的化学稳定性等优势, 成为了理想的添加材料。从目前报道来看, 难熔金属在改进 UN- UO_2 复合燃料抗氧化性能方面的作用机理归纳为两个方面: (1) 难熔金属可以作为物理封装材料或发生高温化学反应形成金属氧化层保护 UN 基体, 提高抗氧化性能。(2) 难熔金属的引入可以提高燃料整体的导热性, 进而提高燃料的高温稳定性。

Costa 等^[56]通过压力辅助扩散实验(装置如图 10 所示), 该系统由石墨模具底部的抛光 UN 颗粒, 中间的抛光金属盘和顶部的 $\text{UO}_{2.13}$ 组成, 研究了多种难熔金属(如 V、Nb、Ta、Cr、Mo、W)在 UN- UO_2 复合材料中的界面相互作用, 发现 Mo 和 W 可

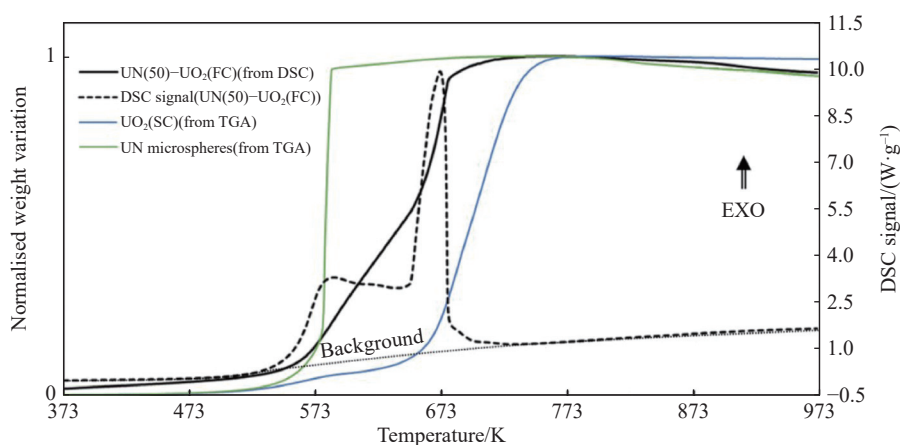


图 8 50%UN- UO_2 复合燃料在空气流量 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 下以 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 速率加热至 973 K 的差示扫描量热分析^[45]。DSC 数据显示出两个与放热峰相关的线性动力学区域: 573 ~ 650 K 和 660 ~ 685 K

Fig.8 Differential scanning calorimetry analysis of UN(50)- UO_2 composite fuel heated at $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ up to 973 K with $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ air^[45]. The DSC data showed two linear kinetic regions associated with exothermic peaks: 573–650 K and 660–685 K

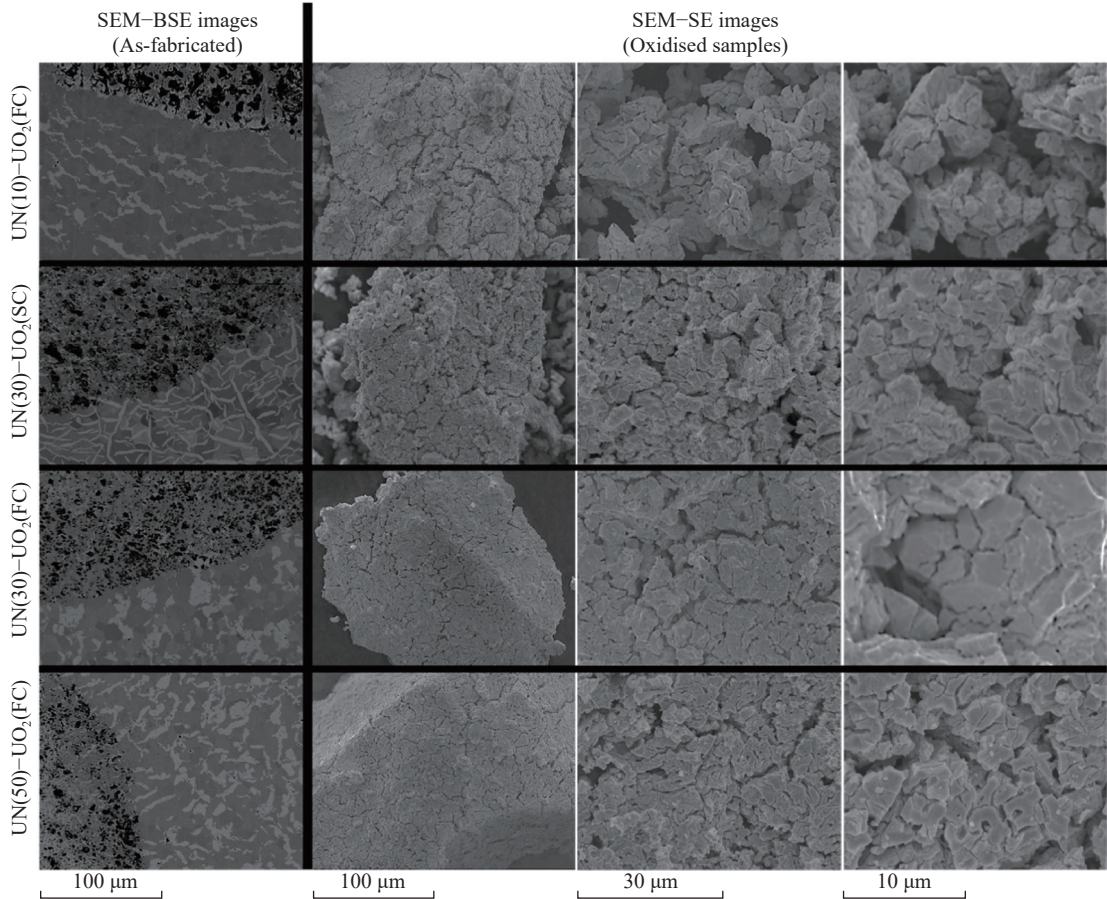


图 9 氧化后 10%UN-UO₂ (快冷)、30%UN-UO₂ (慢冷)、30%UN-UO₂ (快冷) 和 50%UN-UO₂ (快冷) 复合燃料的微观形貌^[45]

Fig.9 Microstructure of 10%UN-UO₂ (fast cooling), 30%UN-UO₂ (slow cooling), 30%UN-UO₂ (fast cooling), and 50%UN-UO₂ (fast cooling) composite fuels after oxidation^[45]

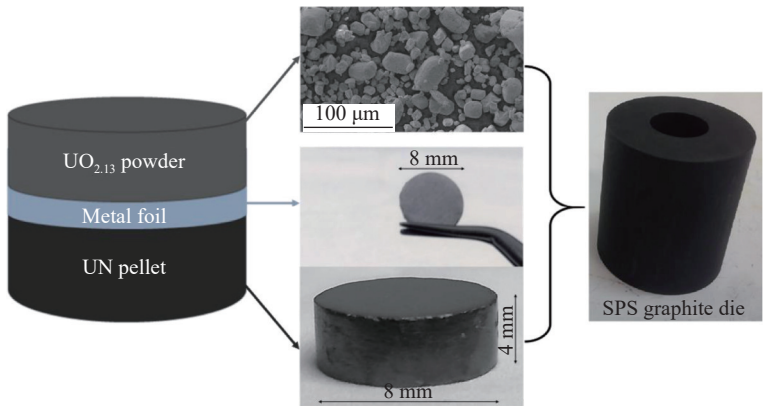


图 10 压力辅助扩散实验装置^[56]

Fig.10 Experimental setup for the pressure-assisted diffusion experiments^[56]

以作为物理封装材料, 避免 UN 与 UO₂ 之间发生相互作用. 尽管这种方法尚处于研究初期, 难熔金属在保护 UN 免受 UO₂ 影响方面的具体机制仍需深入研究, 但初步实验表明, 这一策略在陶瓷基燃料中具有较大的应用潜力. 此外, Shivprasad 等^[57]进一步研究了 Y 和 Cr 在 UN-UO₂ 复合材料中的抗氧化性能. 在高温蒸汽环境下, Y 与 UN 中的氮反应生成 YN, 而 Cr 在高温液相烧结过程中由于

蒸汽压高, 几乎无残留. 蒸汽氧化测试显示, 虽然两者均形成了附着性氧化层, 但 Cr 的抗腐蚀性能更出色. 复合燃料中 UO₂ 的导热性相对较差, 尤其是在高温条件下, 导热系数会进一步降低, 导致复合燃料芯部温度升高, 增加热应力并影响燃料的整体安全性. 难熔金属具有优良的导热性, 能够显著改善复合燃料的导热性, 降低温度梯度. 通过引入

这些难熔金属,燃料芯块的热应力可以减轻,从而提高燃料的热稳定性。

尽管难熔金属在 UN- UO_2 复合燃料体系中的作用得到了广泛的研究,但仍需进一步评估其在反应堆中的堆内外性能中的影响。目前的研究主要集中在实验室条件下的高温抗氧化和导热性能测试,尚无大量数据验证其在事故条件下的长期稳定性和抗事故能力。特别是在轻水反应堆(LWR)中,燃料的热物理性能和化学稳定性在极端条件下至关重要,未来需要进一步优化难熔金属的引入策略,确保在改善燃料抗氧化性能的同时,不影响燃料的其他关键性能。

2.1.2 UN- U_3Si_2 型复合燃料

近年来,UN- U_3Si_2 复合燃料的研究得到了广泛关注, U_3Si_2 相的引入使得燃料整体的抗氧化性能有一定的改善。Gong 等^[44]通过放电等离子烧结(SPS)技术制备了不同组分和微观结构的 UN- U_3Si_2 复合燃料,并对其显微硬度、热导率和热重性能进行了详细测试。研究发现, U_3Si_2 在复合材料的机械性能中起到了主导作用。随着烧结温度的提高,复合材料具有更加致密的微观结构,从而提高了氧化起始温度,提升材料的抗氧化性能。在蒸汽降解试验中,Lopes 等^[38]进一步证实,UN- U_3Si_2 复合颗粒在低于硅化物氧化温度的条件下表现出较好的抗氧化性能。研究还显示,UN 颗粒在蒸汽中的降解主要是由于沿晶界形成了 UO_2 相,进而导致晶间开裂。然而, U_3Si_2 相的引入通过改变裂纹类型和氧化反应的优先机制,显著改善了 UN 材料在蒸汽环境下的抗氧化性能,虽然未能显著抑制降解过程,但略微降低了降解速率。

尽管如此, U_3Si_2 在特定工况下表现出的不稳定性仍然是一个关键问题。特别是在包壳破裂的情况下,热力学计算表明,含有 U_3Si_2 的系统在热力学上是不稳定的,且无法通过调整冷却剂的化学成分来提高其稳定性。此外,与传统的 UO_2 燃料相比, U_3Si_2 氧化后释放的能量明显增加。按照压水反应堆(PWR)堆芯中的 114000 kg 燃料计算, U_3Si_2 的氧化将额外释放 7.5×10^{11} J 的能量^[58],这在事故情况下可能导致更严重的后果。并且 U_3Si_2 对含氢气氛非常敏感,容易形成 $\text{U}_3\text{Si}_2\text{H}_{1.8}$ 氢化物^[16],这使得 U_3Si_2 在氢气环境中表现出较差的稳定性。此外,在某些蒸汽氧化实验中, U_3Si_2 发生了剧烈氧化反应,导致样品从测试坩埚中弹出^[16-17,59-60],这进一步表明, U_3Si_2 在实际应用中可能存在安全隐患。

2.1.3 UN 与其他陶瓷化合物复合

在 2021 年,Mishchenko 等^[24]利用涂层法(引入不溶于基体的 AlN)和掺杂法(添加可溶于基体的 $\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$)制备了 UN 基复合材料(UN-AlN、UN- $\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$ 和 UN-AlN- $\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$),并对这些材料在空气和缺氧蒸汽环境中的氧化行为进行了系统研究。引入 AlN 相的目的是防止 UN 直接与氧化环境接触,而 $\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$ 掺杂的目的是通过形成 $(\text{U}_2\text{Cr})\text{N}_3$ 相,减缓氧气在材料中的扩散。但结果发现,与纯 UN 相比,UN- $\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$ 复合颗粒在空气中的氧化行为得到了显著改善,观察到了三元氧化物 UCrO_4 的形成,这与 $(\text{U}_2\text{Cr})\text{N}_3$ 相的氧化起始温度延迟和反应速度减缓相一致。此外,在缺氧蒸汽环境下,UN- $\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$ 复合颗粒表现出更高的起始氧化温度,进一步证明了 $\text{Cr}_2\text{N}/\text{CrN}$ 的掺杂对抗氧化性能的积极影响。相比之下,UN-AlN 复合颗粒的氧化速度却高于纯 UN。这种现象被归因于 UN 与 AlN 之间不同的热膨胀系数,导致了内部应力的积累,在加热过程中引发基体破裂,从而加速了氧化反应的进行。

SiC 作为一种具有高抗氧化性的陶瓷材料,广泛应用于高温环境中,其优越的抗腐蚀性得到了验证^[61]。在 UN-SiC 复合材料中,SiC 的作用是通过形成保护性氧化层,减缓氧的扩散,减少铀氮化物的氧化。然而,当 SiC 与 UN 接触时,形成的铀硅化物却削弱了这种防护效果,特别是在高温条件下,这种抗氧化性能下降更加明显。因此,虽然 SiC 单独表现出良好的抗氧化性能,但与 UN 的相互作用使得其在这种复合材料中的实际效果并不理想。Shivprasad 等^[31]通过将 UN、Si 和石墨粉末压制烧结,制备了 UN-SiC 复合材料,但是发现 SiC 与 UN 发生反应,生成了铀硅化物。此外,他们还评估了在 UN- UO_2 复合材料中加入 Si 和 SiC 后的抗氧化性能,结果发现 Si 和 SiC 仍然会转化为铀硅化物,进一步证明了 UN-SiC 复合材料没能显著提升抗氧化性能^[57]。

目前也有关于 ZrN 陶瓷相对 UN 材料抗氧化性能作用的研究,Potter 和 Scott^[62]将 U 和质量分数少于 10% 的 Zr 氮化获得单相 U-Zr-N 复合样品,并将 UN 和 U-Zr-N 复合样品分别在真空中进行高温处理。结果表明,在 1600 °C 下,纯 UN 样品迅速分解并释放大量游离 U,而 U-Zr-N 复合材料的质量损失显著低于纯 UN,表现出更高的热稳定性。这与 Watkins 等^[63]在纯氩气氛中、1500 °C 时对含 10%Zr(质量分数)的 UN 复合材料进行高温

测试的结果一致, 进一步验证了 Zr 掺杂能够有效提高 UN 材料的热稳定性. 然而, Malkki 等^[25] 利用放电等离子烧结 (SPS) 制备的 UN-ZrN 复合颗粒, 经过高压釜测试发现明显的降解现象. 他们推测, 这一现象可能与热处理过程中引入的杂质有关, 这些杂质可能来自铀原料或 SPS 工艺中的石墨箔. 因此, ZrN 在 UN 材料中的作用有待进一步确认, 同时也应注意热处理过程中的杂质问题.

2.2 在 UN 中掺杂金属元素

目前已开展了许多关于 Al、Si、Y、V、Fe、Ti、Cr、Zr、Ni 等多种金属作为抗氧化相的研究^[31,46,64-65]. 在 2019 年之前, 许多研究尝试使用更具电正性的金属 (如 Zr 和 Y) 与 UN 制备复合材料, 期望这些金属在燃料芯块氧化过程中起到牺牲阳极保护作用. 值得注意的是, 在选择金属时需要谨慎. 原因在于, 许多电正性金属的吉布斯自由能较低, 容易与 UN 反应, 形成相应的金属氮化物或铀合金. 这种反应不仅会影响材料的稳定性, 还可能削弱其抗氧化性能. 因此, 选择的金属与 UN 保持较高的相容性尤为关键.

图 11 为不同氮化物的 Ellingham 图, 展示了不同金属形成氮化物的吉布斯自由能. 图中可以看到, Y、Zr、Ti 和 Al 的氮化物形成自由能均低于 UN, 表明这些金属对氮的亲合力强于铀. 当它们与 UN 相互作用时, 极易与铀中的氮结合形成金属氮化物. 相反, Fe、Cr 和 Si 对氮的亲合力较低, 在与 UN 接触时仍保持金属属性, 不易生成相应的氮化物. 因此, 后者在与 UN 的化学反应中表现出更好的稳定性, 可能是更理想的抗氧化相候选材料.

进一步, Mishchenko 等^[65] 对 UN 与 Si、Cr 液相烧结制备样品的抗蒸汽氧化性进行了研究. 实验结果显示, Si、Cr 在蒸汽环境下的抗氧化性能较好, 可能成为替代传统反应堆中使用 Zr 的潜在材料. 然而, Si 与 UN 反应会生成铀硅合金, 在高温烧结和高蒸汽压条件下, Cr 具有较高的挥发性, 会导致 Cr 含量减少并导致抗氧化性能显著下降. 他们还研究了 Al-N 化合物与 UN 燃料之间的相互作用. 热力学结果显示, Al-N 化物的氧化温度高于 UN, 可以作为涂层起到一定的保护作用, 但是 Al-N 化合物与 UN 共烧结时会形成铝铀合金破坏涂层, 不能有效防止 UN 与氧气和水蒸气反应, 无法在高温条件下提供足够的防护. 此外, 他们结合理论计算和实验研究了 UN 和多种金属的化学相容性^[65]. 研究发现, 3p 电子构型元素 (如 Al、Si、P) 无论是以氮化物形式还是单质形式加入到 UN 中, 其溶解度

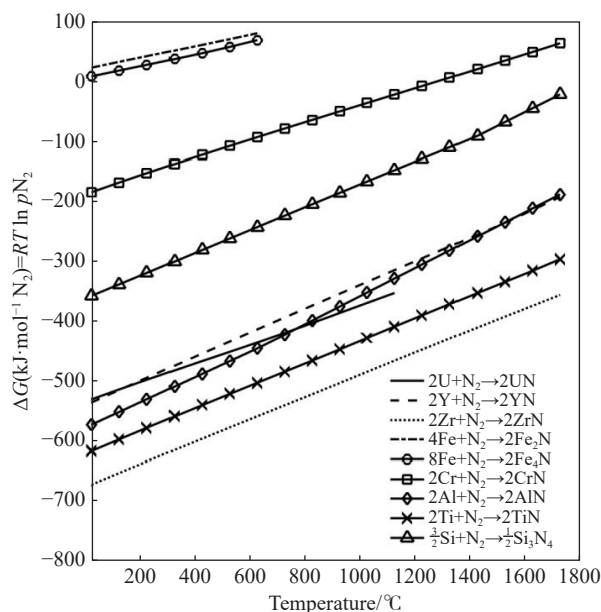


图 11 用于开发微结构工程铀氮化物的各种候选材料的 Ellingham 图^[31]

Fig.11 Ellingham diagram of various candidate materials for the development of microstructurally engineered uranium nitrides^[31]

有限. 而 3d 电子构型元素 (如 Cr、V、Ti), 在 UN 中的溶解度则相对较高, 这使得它们更适合作为 UN 的掺杂剂.

瑞典查尔姆斯理工大学采用改进的内部凝胶成型方法探究了 Al、Ni、Cr 与 UN 在高温下的化学相互作用及其对复合燃料抗氧化性能的影响^[64]. 如图 12 所示, 在烧结过程中, Al 与 UN 基体完全分离, 聚集导致大量裂纹和孔隙, 进而削弱了材料的整体抗氧化性能. Ni 在高温下富集于晶界, 生成少量 UNi₅ 合金, 并转化为 NiO, 加速了材料的氧化. 而 Cr 在基体中均匀分布, 并在燃料表面生成铬氧化物 (CrO₂ 和 Cr₂O₃) 保护层, 显著抑制了氧的扩散行为. 同时溶解测试进一步证实了这些金属对 UN 稳定性的不同影响. 掺 Ni 的 UN 颗粒在沸水中仅持续几分钟就发生崩解, 而掺 Cr 的颗粒则在经过 5 h 的沸水测试后仍保持稳定. 因此, Cr 被认为是一种具有潜力的提升 UN 抗氧化性的掺杂剂.

2.3 表面涂层技术

涂层技术可以为 UN 基体提供一层致密且化学惰性的保护屏障, 避免直接暴露在氧化性环境中, 从而抑制化学反应、延长使用寿命. 在涂层制备技术方面, 目前主要应用的工艺包括物理气相沉积 (PVD)^[66-67]、化学气相沉积 (CVD)^[68]、纳米粉末涂覆技术和原子层沉积 (ALD)^[69-70] 等. PVD 技术利用磁控溅射或电子束蒸发将涂层材料以气相形式沉积到 UN 基体表面, 形成致密且均匀的涂

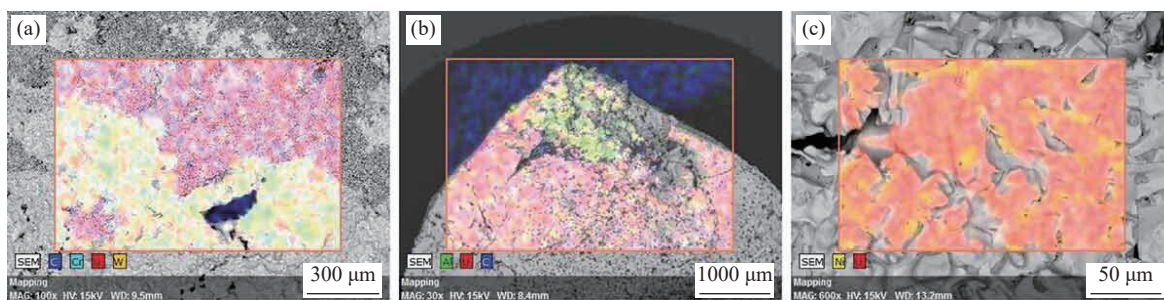


图 12 分别掺杂 (a) Cr, (b) Al, (c) Ni 的 UN 微球碳热还原氮化后表面的元素分布 SEM/EDS 图像^[64]

Fig.12 SEM/EDS images showing the elemental distributions on the surfaces of the nitrided by carbothermal reduction spheres of UN doped with (a) chromium, (b) aluminum, and (c) nickel, respectively^[64]

层. 这种方法的优点是涂层质量高且孔隙率低, 但设备成本较高, 在处理复杂几何形状或大规模制备时效率较低. CVD 技术是通过高温反应将前驱体气体分解并沉积到基体表面, 形成均匀且附着力强的涂层, 特别适用于复杂形状的燃料颗粒. 然而, 高温操作可能导致 UN 基体与涂层材料发生相互扩散或形成不利的中间相, 例如 UN 与 Zr、Y、Ti、Cr 等材料的反应会生成金属氮化物. 因此, 需要优化工艺参数以避免这些问题. 利用纳米粉末涂覆技术可以通过将 Mo 或 W 等金属纳米粉末均匀附着到 UN 颗粒表面, 并通过烧结或 SPS 固化形成涂层. 该方法工艺简单、成本较低, 同时纳米粉末的致密性能够有效增强涂层的覆盖效果和抗氧化性能. ALD 技术则通过单原子层的精确沉积实现超薄涂层和多层复合涂层的制备, 确保涂层的均匀性和完整性. 然而, ALD 工艺处理时间较长, 规模化应用的经济性仍需进一步研究. 针对球体材料的涂覆, 这些工艺都需要一定调整, 例如使用旋转鼓涂覆器、流化床反应器, 甚至开发专用的溅射反应器.

理想的涂层材料应具备化学惰性强、热导率高、机械性能优异以及中子吸收截面低等特性, 以满足核燃料元件在极端条件下的运行需求. UN-X- UO_2 系统 ($X = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) 的界面相互作用理论研究表明^[56], Mo 和 W 因其高熔点和高热导率, 在防止 UN 与 UO_2 相互作用以及 UN 抗氧化方面表现出巨大优势, 是提升 UN- UO_2 复合燃料抗氧化性能的候选涂层材料. 此外, ZrN 等陶瓷材料在高温及化学腐蚀环境中表现出优异的稳定性, 也被认为是理想的涂层选择. 当前, 涂层复合材料设计已成为研究热点. Costa 等^[71]通过湿法和粘结剂法对 ZrN 球体进行 Mo 和 W 表面涂覆, 发现涂层呈多孔结构且颗粒间具有连接, 而通过 CVD 技术制备的 W 涂层则具有光滑致密的特性, 并可

渗入球体内部的孔隙. 每种工艺制备的涂层均未与 UO_2 基体发生化学相互作用, 提升了燃料整体的抗氧化性能, 为开发事故容错 UN- UO_2 复合燃料提供了重要的实验支持. 此外, 韩国原子能研究所 (KAERI)^[72]提出利用 Mo/Cr 纳米金属粉在正常和事故条件下能够形成包裹 UO_2 的金属膜, 金属膜将 UO_2 燃料芯块包覆在内部, 形成不同纳米尺度的微球, 从而显著提升燃料芯块的导热性能.

UN 燃料的涂层技术在未来具有较大的发展潜力, 未来可以重点研究以下方向: 一是结合 DFT 计算优化涂层材料与 UN 基体的界面相互作用, 确保在高温环境中的化学稳定性; 二是开发新型纳米结构和复合涂层技术, 以进一步提升涂层的均匀性与抗氧化性能; 三是改进现有制备工艺, 提高规模化生产的经济性和效率.

3 结论与展望

UN 作为反应堆燃料的核心组成部分之一, 既是反应堆能量的主要来源, 也是确保反应堆安全运行的关键材料之一, 其高温下的抗氧化性能直接影响了反应堆的安全. 本文首先介绍了 UN 的氧化过程及其机理. 根据不同的实验条件, UN 的氧化产物会发生变化, 但通常包括 UO_2 、 U_2N_3 、 U_3O_8 和 UO_3 等. 研究发现, UN 极易发生氧化, 氧化起始温度在 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 形成氧氮化物和 U_2N_3 ; 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时氧化速度加快, 释放氮气, 并最终在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时生成 U_3O_8 . 对 UN 氧化反应的计算研究表明, 其氧化行为在热力学上是有利的, 即使在低氧分压下也能发生, 这进一步证明了 UN 容易与空气中的氧气发生反应. UN 的氧化后的微观结构通常呈现出“三明治”结构, 外层为 UO_2 , 中间层为 U_2N_3 , 内层为 UN. 通过对 UN 单晶的氧化实验, 推测出氧化过程的机理是通过氧原子向内扩散, 而氮原子以气体的形式释放或部分溶解在晶格中. 接下来, 归纳了

目前提升 UN 抗氧化性能的三种主要方法: 将 UN 与陶瓷化合物进行复合、在 UN 中掺杂金属元素和应用表面涂层技术. 本文重点阐述了将 UN 与抗氧化性能优异的陶瓷化合物复合方法, 主要的陶瓷抗氧化相包括 UO_2 、 ZrN/ZrO_2 、 $\text{CrN/Cr}_2\text{N}$ 、 U_3Si_2 、 AlN 和 SiC . 研究表明, $\text{UN-U}_3\text{Si}_2$ 复合燃料在氧化实验中虽然表现出更高的性能, 但是这些实验是在低于硅化物中氧化物开始形成的温度下进行的, 并且由于 U_3Si_2 的热力学不稳定性, 使得 U_3Si_2 相不适合作为提高 UN 稳定性的复合材料; AlN 和 SiC 在用作抗氧化材料 UN 共烧结时, 与 UN 的相互作用使得其在这种复合材料中的实际效果并不理想, 而 UO_2 、 ZrN/ZrO_2 、 $\text{CrN/Cr}_2\text{N}$ 在作为陶瓷抗氧化相与 UN 共烧结形成的复合材料在抗氧化腐蚀性能方面展现出良好的性能, 是很有潜力的陶瓷抗氧化相. 我们重点总结了历年来关于 UN-UO_2 复合材料的制备工艺及其理化性能的研究, 在制备 UN-UO_2 复合材料时, 高压烧结和放电等离子烧结是最常见的两种烧结方法, 其中放电等离子烧结已经被证明能够在短时间内烧结出高密度的复合燃料, 在提高抗氧化性能的同时保证高的铀密度和热导率, 使得在复合材料中 UN 依旧能够保持其优良的物理性能. 抗氧化性能方面, 许多研究者通过热重分析发现, UN-UO_2 复合材料在氧化过程中的最大反应温度略高于 UO_2 材料, 其氧化初始温度也比纯 UO_2 高, 且复合材料的氧化速率较低. 这些研究结果为 UN-UO_2 复合材料可以成为未来新型 ATF 候选燃料提供了理论支持. 同时, 我们深入分析总结了 UN-UO_2 复合材料的氧化机理. 氧化最初发生在复合材料的表面裂纹和外层的 UO_2 陶瓷相中, 氧化过程中 U_3O_8 相的成核和生长使得更多的 UO_2 晶界暴露在氧气气氛中, 在此过程中, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相发生氧化, 它沿着 UO_2 晶粒存在并位于 UO_2 晶粒内部, 随着氧化反应的进行, 氧气到达 UN 相, 因此, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 相对于 UN-UO_2 复合材料抗氧化性能至关重要. 目前, 有许多研究者在传统的 UN-UO_2 复合材料的基础上进行了改进, 通过引入难熔金属的方法提高了这种复合燃料的各项物理性能及其抗氧化性. 但是, 根据当前的研究现状可以看出, 目前对于提高 UN 抗氧化性能的研究还未取得突破性成果, 关于 UN 燃料的抗氧化性能及机理研究还有诸多亟待解决的问题:

(1) UO_2 、 Cr 、 $\text{CrN/Cr}_2\text{N}$ 和 ZrO_2 等是耐事故 UN 基复合燃料中用来提高抗氧化性能最具发展潜力的掺杂相. 并且在实际堆内温度、压力、辐照等服

役工况条件下, UN 基体与各个抗氧化相之间的界面稳定性和化学相容性是 UN 基燃料应用的一个重要研究方向, 不同的抗氧化相与 UN 基体之间形成的固溶体对于 UN 基复合燃料的抗氧化性能的影响有待进一步研究.

(2) 抗氧化相的最佳添加量及分布状态是关键的技术研究, 不同的制备工艺对于复合燃料中各相组分组成和微观组织形态也起着重要的作用, 因此探索更加先进的制备技术对于提高 UN 基复合燃料的各项物理性能至关重要.

(3) 用于颗粒涂层候选燃料与 UN 基质之间的长期稳定性在高温、高辐射等极端条件下仍需进一步验证. 涂层材料的选择、涂层厚度和均匀性等因素对抗氧化性能有着重要影响, 如何优化这些参数仍然是一个亟待解决的问题.

(4) 随着材料基因工程的大力推进, 对于 UN 基复合燃料抗氧化机理的微观研究, 可以通过材料的多尺度模拟结合机器学习, 建立“微观结构-抗氧化性能”数据库, 以预测新型复合燃料结构, 推动我国在核燃料设计及新材料应用的基础研究.

参 考 文 献

- [1] Massih A R. UO_2 fuel oxidation and fission gas release. *Swedish Radiation Safety Authority Report*, 2018: 25
- [2] Une K, Nogita K, Kashibe S, et al. Microstructural change and its influence on fission gas release in high burnup UO_2 fuel. *J Nucl Mater*, 1992, 188: 65
- [3] Pellegrini M, Dolganov K, Herranz L E, et al. Benchmark study of the accident at the Fukushima Daiichi NPS: Best-estimate case comparison. *Nucl Technol*, 2016, 196(2): 198
- [4] Cox B. Pellet-clad interaction (PCI) failures of zirconium alloy fuel cladding—A review. *J Nucl Mater*, 1990, 172(3): 249
- [5] Mo H J, Zhang W, Wu L, et al. R&D progress of accident-tolerant UO_2 -based composite fuel pellets. *Nucl Power Eng*, 2020, 41(2): 36
(莫华均, 张伟, 吴璐, 等. 耐事故 UO_2 基复合燃料芯块的研发进展. 核动力工程, 2020, 41(2): 36)
- [6] Goldner F. Development strategy for advanced LWR fuels with enhanced accident tolerance//*Enhanced Accident Tolerant LWR Fuels National Metrics Workshop*. Germantown, MD, USA, 2012
- [7] Evans P E, Davies T J. Uranium nitrides. *J Nucl Mater*, 1963, 10(1): 43
- [8] Li Z S, Shao Z Y, Liu W T, et al. Preparation technology of uranium nitride fuel powder and pellet. *Atomic Energy Science and Technology*, 2021, 55(Suppl 2): 276
(李宗书, 邵宗义, 刘文涛, 等. 氮化铀燃料粉末及芯块制备技术研究. 原子能科学技术, 2021, 55(增刊 2): 276)
- [9] Matthews R B. Irradiation performance of nitride fuels // *Specialist*

- Conference on Space Nuclear Power and Propulsion Technologies—Materials and Fuels*. Podolsk-Moscow, 1993, OSTI ID: 7368772
- [10] Zakova J, Wallenius J. Fuel residence time in BWRs with nitride fuels. *Ann Nucl Energy*, 2012, 47: 182
- [11] Yang K, Kardoulaki E, Zhao D, et al. Cr-incorporated uranium nitride composite fuels with enhanced mechanical performance and oxidation resistance. *J Nucl Mater*, 2022, 559: 153486
- [12] Chen X Y, Ding Y, Ding J, et al. Tolerant fuel UN pellets research progress and development trend of accident. *Nucl Power Eng*, 2024, 45(Supl 1): 130
(陈向阳, 丁阳, 丁捷, 等. 耐事故燃料 UN 芯块研究进展和发展趋势. 核动力工程, 2024, 45(增刊 1): 130)
- [13] Nelson A T, Migdisov A, Wood E S, et al. U_3Si_2 behavior in H_2O environments: Part II, pressurized water with controlled redox chemistry. *J Nucl Mater*, 2018, 500: 81
- [14] Gong B W, Yang K, Zhao D, et al. Oxidation kinetics of SPS-densified U_3Si_2 fuels—Microstructure impact. 2022, 131(22): 225104
- [15] Wood E S, White J T, Grote C J, et al. U_3Si_2 behavior in H_2O : Part I, flowing steam and the effect of hydrogen. *J Nucl Mater*, 2018, 501: 404
- [16] Gonzales A, Watkins J K, Wagner A R, et al. Challenges and opportunities to alloyed and composite fuel architectures to mitigate high uranium density fuel oxidation: Uranium silicide. *J Nucl Mater*, 2021, 553: 153026
- [17] Watkins J K, Gonzales A, Wagner A R, et al. Challenges and opportunities to alloyed and composite fuel architectures to mitigate high uranium density fuel oxidation: Uranium mononitride. *J Nucl Mater*, 2021, 553: 153048
- [18] Dell R M, Wheeler V J, McIver E J. Oxidation of uranium mononitride and uranium monocarbide. *Trans Faraday Soc*, 1966, 62: 3591
- [19] Lessing P. *Oxidation Protection of Uranium Nitride Fuel Using Liquid Phase Sintering*. Idaho National Laboratory. United States, 2012, doi: 10.2172/1036778
- [20] Rama Rao G A, Mukerjee S K, Vaidya V N, et al. Oxidation and hydrolysis kinetic studies on UN. *J Nucl Mater*, 1991, 185(2): 231
- [21] Dell R M, Wheeler V J. The ignition of uranium mononitride and uranium monocarbide in oxygen. *J Nucl Mater*, 1967, 21(3): 328
- [22] He L F, Khafizov M, Jiang C, et al. Phase and defect evolution in uranium-nitrogen-oxygen system under irradiation. *Acta Mater*, 2021, 208: 116778
- [23] Sole M J, Van Der Walt C M. Oxidation and deformation studies of uranium nitride by electron microscopy. *Acta Metall*, 1968, 16(4): 501
- [24] Mishchenko Y, Johnson K D, Jädnäs D, et al. Uranium nitride advanced fuel: An evaluation of the oxidation resistance of coated and doped grains. *J Nucl Mater*, 2021, 556: 153249
- [25] Malkki P. *The Manufacturing of Uranium Nitride for Possible Use in Light Water Reactors* [Dissertation]. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology, 2015
- [26] Davies T J, Evans P E. The preparation and examination of mixtures of aluminium nitride (AlN) and uranium mononitride (UN). *J Nucl Mater*, 1964, 13(2): 152
- [27] Johnson K D, Raftery A M, Lopes D A, et al. Fabrication and microstructural analysis of UN- U_3Si_2 composites for accident tolerant fuel applications. *J Nucl Mater*, 2016, 477: 18
- [28] Ortega L H, Blamer B J, Evans J A, et al. Development of an accident-tolerant fuel composite from uranium mononitride (UN) and uranium sesquisilicide (U_3Si_2) with increased uranium loading. *J Nucl Mater*, 2016, 471: 116
- [29] Jaques B J, Watkins J, Croteau J R, et al. Synthesis and sintering of UN- UO_2 fuel composites. *J Nucl Mater*, 2015, 466: 745
- [30] Kardoulaki E, White J T, Byler D D, et al. Thermophysical and mechanical property assessment of UB_2 and UB_4 sintered via spark plasma sintering. *J Alloys Compd*, 2020, 818: 153216
- [31] Shivprasad A P, Telles A C, White J T. *Report on Waterproofing of UN Studies*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM (United States), 2019
- [32] Yang J H, Kim D J, Kim K S, et al. UO_2 -UN composites with enhanced uranium density and thermal conductivity. *J Nucl Mater*, 2015, 465: 509
- [33] Costa D R, Hedberg M, Middleburgh S C, et al. UN microspheres embedded in UO_2 matrix: An innovative accident tolerant fuel. *J Nucl Mater*, 2020, 540: 152355
- [34] Dell R M, Wheeler V J, Bridger N J. Hydrolysis of uranium mononitride. *Trans Faraday Soc*, 1967, 63: 1286
- [35] Silva G W, Yeaman C B, Sattelberger A P, et al. Reaction sequence and kinetics of uranium nitride decomposition. *Inorg Chem*, 2009, 48(22): 10635
- [36] Lu L, Li F F, Hu Y, et al. The initial oxidation behaviors of uranium nitride UN_x ($x=0, 0.23, 0.68, 1.66$) films. *J Nucl Mater*, 2016, 480: 189
- [37] Johnson K, Ström V, Wallenius J, et al. Oxidation of accident tolerant fuel candidates. *J Nucl Sci Technol*, 2016: 1
- [38] Lopes D A, Uygur S, Johnson K. Degradation of UN and UN- U_3Si_2 pellets in steam environment. *J Nucl Sci Technol*, 2017, 54(4): 405
- [39] Jolkkonen M, Malkki P, Johnson K, et al. Uranium nitride fuels in superheated steam. *J Nucl Sci Technol*, 2017, 54(5): 513
- [40] Li H B, Zhong H P, Gu Y J, et al. Oxidation kinetics of nitrated uranium determined by ultraviolet-visible reflectance spectroscopy. *J Alloys Compd*, 2018, 763: 153
- [41] Luo L Z, Hu Y, Pan Q F, et al. Extended study on oxidation behaviors of UN0.68 and UN1.66 by XPS. *J Nucl Mater*, 2018, 501: 371
- [42] Watkins J K, Butt D P, Jaques B J. Microstructural degradation of UN and UN- UO_2 composites in hydrothermal oxidation conditions. *J Nucl Mater*, 2019, 518: 30
- [43] Lawrence Bright E, Rennie S, Siberry A, et al. Comparing the corrosion of uranium nitride and uranium dioxide surfaces with

- H₂O₂. *J Nucl Mater*, 2019, 518: 202
- [44] Gong B W, Yao T K, Lei P H, et al. U₃Si₂ and UO₂ composites densified by spark plasma sintering for accident-tolerant fuels. *J Nucl Mater*, 2020, 534: 152147
- [45] Costa D R, Hedberg M, Middleburgh S C, et al. Oxidation of UN/U₂N₃-UO₂ composites: An evaluation of UO₂ as an oxidation barrier for the nitride phases. *J Nucl Mater*, 2021, 544: 152700
- [46] Mishchenko Y. *Composite UN-UO₂ Fuels* [Dissertation]. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology, 2018
- [47] Henry J L, Blickensderfer R. The quaternary system U-C-O-N at 1700 C. *J Am Ceram Soc*, 1969, 52(10): 534
- [48] Tagawa H. Equilibrium nitrogen pressures and thermodynamic properties of uranium sesquinitride. *J Nucl Mater*, 1971, 41(3): 313
- [49] Lindemer T B. Chemical thermodynamic representation of nonstoichiometry in (UO_{2-x}N_{3x4}). *Calphad*, 1989, 13(2): 109
- [50] Utlak S A, McMurray J W. Thermodynamic modeling of the UO_{8-x} solid solution phase. *J Nucl Mater*, 2020, 530: 151844
- [51] Lu L, Xiao H, Li F F, et al. Preparation and characteristics of uranium nitride thin films. *Rare Met Mater Eng*, 2015, 44(8): 1975
(陆雷, 肖红, 李芳芳, 等. 氮化铀薄膜的制备及性能研究. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(8): 1975)
- [52] Tucker D S, Wu Y Q, Burns J. Uranium migration in spark plasma sintered W/UO₂ CERMETS. *J Nucl Mater*, 2018, 500: 141
- [53] Cureton W F, Zillinger J, Rosales J, et al. Microstructural evolution of Mo-UO₂ cermet under high temperature hydrogen environments. *J Nucl Mater*, 2020, 538: 152297
- [54] O'Brien R C, Jerred N D. Spark plasma sintering of W-UO₂ cermet. *J Nucl Mater*, 2013, 433(1-3): 50
- [55] Lenz W H, Munding P R. High density W-UO₂ by activated sintering. *J Less Common Met*, 1963, 5(2): 101
- [56] Costa D R, Liu H, Lopes D A, et al. Interface interactions in UN-X-UO₂ systems (X=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W) by pressure-assisted diffusion experiments at 1773 K. *J Nucl Mater*, 2022, 561: 153554
- [57] Shivprasad A P, White J T, Telles A C. *Progress Towards Waterproofing Uranium Nitride*. Los Alamos National Lab, Los Alamos, NM (United States), 2019
- [58] Sweet R T, Yang Y, Terrani K A, et al. Performance of U₃Si₂ in an LWR following a cladding breach during normal operation. *J Nucl Mater*, 2020, 539: 152263
- [59] Wood E S, Moczygamba C, Robles G, et al. High temperature steam oxidation dynamics of U₃Si₂ with alloying additions: Al, Cr, and Y. *J Nucl Mater*, 2020, 533: 152072
- [60] Turner J, Abram T. Steam performance of UB₂/U₃Si₂ composite fuel pellets, compared to U₃Si₂ reference behaviour. *J Nucl Mater*, 2020, 529: 151919
- [61] Dong B, Yu C, Zhu H X, et al. Research progress on performance optimization of silicon nitride bonded silicon carbide composites. *China Ceram Ind*, 2021, 28(1): 22
(董博, 余超, 祝洪喜, 等. 氮化硅结合碳化硅复合材料性能优化的研究进展. 中国陶瓷工业, 2021, 28(1): 22)
- [62] Potter R A, Scott J L. (*U, Zr*) *N Alloy Having Enhanced Thermal Stability*: US patent, 4059539. 1977-11-22
- [63] Watkins J, Sikorski E, Li L, et al. Improved hydrothermal corrosion resistance of UN fuel forms via addition of metallic constituents // *GLOBAL 2019—International Nuclear Fuel Cycle Conference and TOP FUEL 2019—Light Water Reactor Fuel Performance Conference*. Seattle, 2019
- [64] Insulander Björk K, Herman A, Hedberg M, et al. Scoping studies of dopants for stabilization of uranium nitride fuel. *Nucl Sci Eng*, 2019, 193(11): 1255
- [65] Mishchenko Y, Johnson K D, Wallenius J, et al. Design and fabrication of UN composites: From first principles to pellet production. *J Nucl Mater*, 2021, 553: 153047
- [66] Leenaers A, Van den Berghe S, Detavernier C. Surface engineering of low enriched uranium-molybdenum. *J Nucl Mater*, 2013, 440(1-3): 220
- [67] Schmid G H S, Eisenmenger-Sittner C. A method for uniformly coating powdery substrates by magnetron sputtering. *Surf Coat Technol*, 2013, 236: 353
- [68] Vahlas C, Caussat B, Serp P, et al. Principles and applications of CVD powder technology. *Mater Sci Eng R Rep*, 2006, 53(1-2): 1
- [69] Knez M, Nielsch K, Niinistö L. Synthesis and surface engineering of complex nanostructures by atomic layer deposition. *Adv Mater*, 2007, 19(21): 3425
- [70] King D M, Liang X H, Zhou Y, et al. Atomic layer deposition of TiO₂ films on particles in a fluidized bed reactor. *Powder Technol*, 2008, 183(3): 356
- [71] Costa D R, Hedberg M, Lopes D A, et al. Coated ZrN sphere-UO₂ composites as surrogates for UN-UO₂ accident tolerant fuels. *J Nucl Mater*, 2022, 567: 153845
- [72] Kim D J, Rhee Y W, Kim J H, et al. Fabrication of micro-cell UO₂-Mo pellet with enhanced thermal conductivity. *J Nucl Mater*, 2015, 462: 289