

氮化铀氧化机理的微观尺度模拟研究

赵玮玮¹⁾ 刘福柱²⁾ 柳文波¹⁾ 雷鹏辉¹⁾ 恽迪^{1†)}

1) (西安交通大学能源与动力工程学院, 西安 710000)

2) (西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710000)

摘要

氮化铀 (UN) 具备优异的物理性能, 然而在有氧环境下的易氧化问题制约了该燃料的应用。实验观察到 UN 氧化经历 U_2N_3 过渡相最终形成 UO_2 , 但微观机理尚不明确。本文结合第一性原理与分子动力学, 系统研究 UN 初始氧化、 U_2N_3 亚稳态结构及氧化过程中的能量与动力学演化行为。结果表明, 表面作为氮空位缺陷的势阱, 具备吸引氮空位的趋势, 氧原子可能通过氮空位向晶内扩散。 $U_2N_{3\pm x}$ 在所考察的亚化学计量 ($U_2N_{2.6}$) 和超化学计量 ($U_2N_{3.4}$) 范围内表现出高度的构型灵活性, 且存在丰富的亚稳态构型。热力学分析结果表明, $U_2N_3O_x$ 体系的稳定性会随着氧含量的增加而逐渐增加, 其中 N 的扩散能力略低于 O。本研究从微观尺度阐明了 UN 氧化过程中 U_2N_3 作为过渡相的结构基础与演化机制, 为理解 UN 的宏观氧化行为提供了重要的理论依据和原子尺度的参数参考。

关键词: UN 燃料; U_2N_3 ; 氧化行为; 分子动力学

PACS: 61.72.-y, 71.15.Pd, 64.70.K-

† 通信作者 E-mail: diyun1979@xjtu.edu.cn

第一作者 E-mail: zhaoyw@stu.xjtu.edu.cn

录用稿件, 非最终出版稿

1 引言

氮化铀材料（UN）从上世纪五十年代开始因其高铀含量、高热导率和高熔点的优点，作为快中子增殖堆的重要燃料之一被投入研究，当前已经成为空间堆^[1]以及事故容错燃料（ATF）的重要备选材料^[2]。然而，UN 可在较低温度或氧分压下迅速氧化，导致材料表层起皮脱落，影响结构完整性^[3]，该行为严重限制了其在 ATF 中的应用。

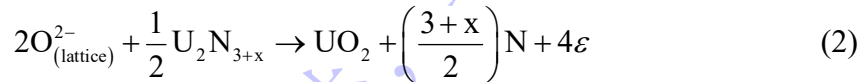
UN 具有极窄的化学计量范围^[4]，即使在 650ppm 的 O 掺杂下，也易形成 UO_2 析出相^[5]，高温有利于 O 在晶格中的固溶，1600°C 下可固溶 3.5at% 的 O 原子^[6]。UN 氧化过程产生 $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ 过渡相（后简称 U_2N_3 ）， U_2N_3 与 UO_2 具有高度相似的晶格结构，且两者的理想晶格常数差异小于 3%，这为二者之间的结构演化提供了有利条件。

在氧化过程中，UN 与形成的 U_2N_3 与 UO_2 相存在明确的晶向关系： $\text{UO}_2\parallel\{001\}\text{U}_2\text{N}_3\parallel\{001\}\text{UN}$ 和 $\langle 100 \rangle \text{UO}_2 \parallel \langle 100 \rangle \text{U}_2\text{N}_3 \parallel \langle 100 \rangle \text{UN}$ ^[7]，形成 UN- U_2N_3 - UO_2 的“三明治”结构^[3]。相界面反应如下，

UN 与 U_2N_3 界面：



U_2N_3 与 UO_2 界面：



UN 为 NaCl 型结构， U_2N_3 为 α 相 Mn_2O_3 型结构（空间群 Ia-3），具备大量的结构性空位， UO_2 为标准萤石结构。而在 U_2N_3 晶胞中，U 和 N 原子各自存在两种不同对称性的亚晶格位置，O 可进入未被占据的四面体位置或替代 N，形成 $\text{U}_2\text{N}_{3+x}\text{O}_y$ ^[8]。辐照实验同样也观察到 UN- U_2N_3 - UO_2 三明治结构，UN 与

UO₂ 界面清晰，U₂N₃ 与 UO₂ 界面模糊，且 UN 内部出现 UO₂ 区域^[9]。这进一步表明 U₂N₃ 作为过渡相的普适性，界面差异可能与三者晶格匹配程度有关。

已有一些简单的 UN 氧化模型被提出^[3]，然而其微观层面的机理尚不清晰，尤其是过渡相 U₂N₃ 的结构特征和演化行为缺乏系统研究。因此，有必要从原子和电子尺度深入探究 UN 氧化行为，为宏观尺度模拟提供可靠的参数和理论依据。

本文结合第一性原理密度泛函理论(DFT)和分子动力学方法 (MD)，从电子结构、晶格亚稳态、能量稳定性等角度研究 UN 的氧化过程，并构建表面模型以模拟 O 原子与 UN 的相互作用，为理解 UN 氧化机制提供微观层面的理论支持。

2. 方法

本文使用 MD 方法和 DFT 方法，从热力学和动力学的角度探究 UN 向 U₂N₃ 转变，以及进一步氧化的行为和机理。MD 计算在 Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator(LAMMPS)^[10]中实现，采用 NEP 势函数，该势函数由西安交通大学丁向东教授团队开发。通过在 z 方向上增加真空层构建 UN 表面模型，设置全周期性边界条件构建晶内模型，在表面和晶内模型中探究晶格演化，元素分布与迁移行为，分析 UN 氧化过程特点。

在 U₂N₃ 的晶格基础上，分别构建 U₂N_{2.6}，U₂N₃ 与 U₂N_{3.4} 三种不同化学计量构型，以探究该晶胞的亚稳态问题。在亚化学计量 U₂N_{2.6} 与超化学计量 U₂N_{3.4} 模型中，对应生成额外的空位与间隙缺陷，通过变异系数 cv 量化点缺陷分布的随机性，公式如下，

$$cv = \frac{\sigma}{\mu} \quad (3)$$

在整个超胞中划分出 $5 \times 5 \times 5$ 网格，其中 σ 为各网格空位数的标准差， μ 为各网格空位数的平均值，变异系数越接近 0，缺陷越接近随机分布。

在 U_2N_3 与 $U_2N_{3.4}$ 体系中，通过 N 原子与标准位置距离平方和 d^2 衡量原子位置偏移量，通过最简化学式对应的形成能（例如 U_2N_3 对应 $UN_{1.5}$ 的计算结果）判定结构稳定性。形成能计算公式如下：

$$E_f = E_{bulk} - \sum \mu_i \quad (4)$$

其中 μ_i 为对应元素最稳定单质的化学势，对于 U，N 和 O 原子来说，分别设置为 αU ， O_2 和 N_2 的化学势，单原子化学势通过 DFT 计算获得。

通过皮尔逊相关系数衡量变异系数 cv ，距离平方和 d^2 与形成能的相关性，计算公式如下，

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (E_{f_i} - \bar{E}_f)(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (E_{f_i} - \bar{E}_f)^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (5)$$

其中 E_f 为体系形成能， x 为变异系数或距离平方和。每种构型采样数为 50 组。

在确定 U_2N_3 构型的基础上，在 $600^\circ C$ 下以 1fs 的时间步长弛豫 200ps，计算扩散系数，观察晶格原子演化行为，以探究 U_2N_3 过渡相的形成机理。所有超胞及 UN 表面模型均采用 NPT 系综^[11]。

本文的 DFT 计算均使用第一性平面波计算软件 DS-PAW，该软件采用投影缀加平面波（PAW）方法构建赝势^[12]。氧分子计算中考虑磁性，键长计算结果为 $1.23 \text{ \AA}$ ，与实验数据($1.21 \text{ \AA}$)符合较好^[13]。氮分子因没有未配对的电子，DFT 计算中不考虑磁性，计算的键长结果是 $1.12 \text{ \AA}$ ，与实验键长($1.09 \text{ \AA}$)符合较好^[13]。O 原子化学势为 -4.81 eV ，N 原子化学势为 -8.23 eV 。U 原子化学势通过 αU

体系获得，未考虑磁性^[14, 15]，单 U 原子的计算结果为-11.09eV，本文还对比了 UO₂ 的形成能，UO₂ 考虑 AFM 磁性与 DFT+U 方法，U 与 J 值分别设置为 4.50 与 0.51^[16]。

在 DS-PAW 中使用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函方法（GGA+PBE）完成 UN 与 U₂N₃ 计算，UN 采用 2×2×2 超胞计算，对于 U₂N₃ 则是包含 80 个原子的单胞计算，截断能为 500eV，采用 3×3×3 的 Monkhorst-Pack k 点网格进行了结构优化，收敛标准为 0.01meV，采用 0.02eV 的高斯展宽，UN 设置为 AFM 磁性，U₂N₃ 设置为 AFM3 磁性，在进行静态自洽计算时，采用 Tetrahedron method with Blochl corrections 方法和 5×5×5 的 Monkhorst-Pack k 点网格。采用 DFT+U 方法进行 U 的 5f 轨道强关联特性修正，该方法通过 Dudarev's simplified 方案 and 将 U 值设置为 4 实现^[17]。

3. 结果和讨论

3.1 UN 表面的初始氧化行为

在 LAMMPS 中构建 40×40×30 的 UN 超胞表面模型，z 方向添加 15 Å 真空层，底层 5 层原子固定，采用 NPT 系综模拟 O 原子的吸附。UN 的表面通过下述公式计算，

$$\gamma = \frac{(E_{surface} - E_{bulk})}{A} \quad (6)$$

其中 γ 为表面能， $E_{surface}$ 为含有表面的体系总能量， E_{bulk} 为与表面模型中原子数相同的体相构型的总能量。表面能计算结果为 3.21J/m²。在弛豫过程中观察到两种吸附位，U 顶位和两 U 之间的桥位，通过如下公式计算吸附能，

$$E_{ads} = E_{tot} - (E_{surface} + \mu_O) \quad (7)$$

其中, E_{ads} 为吸附能, E_{tot} 为包含吸附原子的体系能量。计算结果显示, 桥位吸附能为-2.7eV, U 顶位吸附能为-2.1eV, 因此多数 O 原子稳定于桥位, 如图 1(a)所示。相关研究观察到 O 原子在 UN 表面的迁移依赖于表面的 N 空位^[18]。因此, 本文采用 NEB 方法计算次表面 N 空位的迁移能。向表面迁移的能垒为 1.89 eV, 终态比初态低 0.37 eV; 向晶内迁移需 2.5 eV, 初末态能量相近, 如图 1(b-c)所示。迁移势垒的大小与终末态稳定性结果均表明表面是 N 空位的势阱, 吸引空位向表面迁移。进一步构建表面 O 原子与次表面邻近位置 N 空位的缺陷构型, 计算表面 O 原子以空位机制向晶内迁移的能量, 迁移路径如图 1(d)所示, 尽管终末态能量对比 (差值 0.15eV) 不存有利性, 但是 O 的空位迁移具备较低的迁移能数值 (1.69eV), 这表明 O 原子与 N 空位协同完成向晶内迁移过程, 在动力学上是可行的。

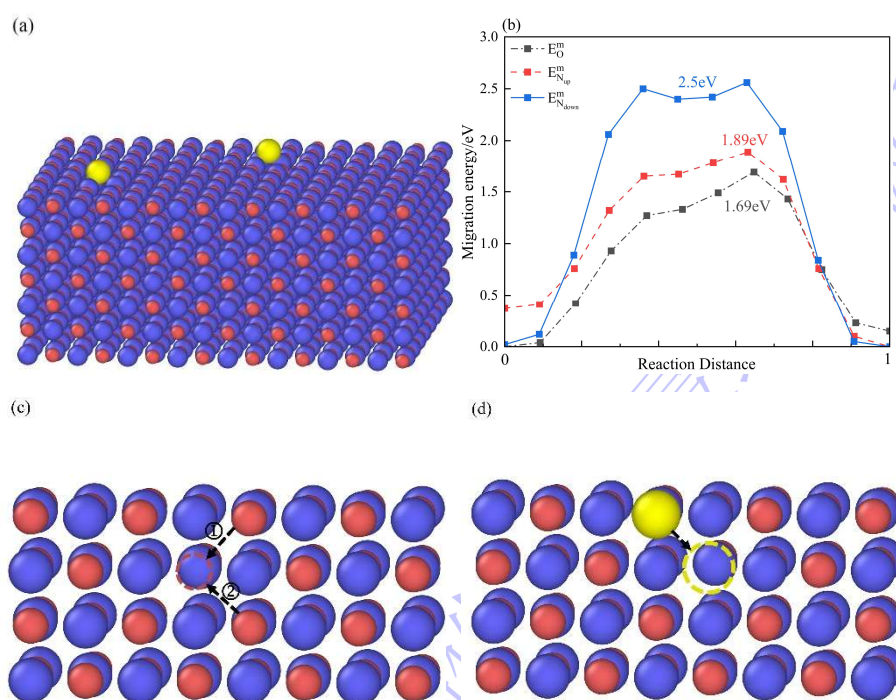


图 1 (a)O 在 UN 表面的吸附位置, 其中蓝色为 U 原子, 红色为 N(直径最小), 黄色为 O(直径最大); (b)次表面 N 空位与表面 O 点缺陷的迁移能; (c)次表面 N 空位向上 (表面) 和向下 (晶内) 的迁移路径示意图, 分别对应路径 1 与 2; (d)表面 O 点缺陷以空位机制向晶内迁移的路径示意图。

Fig. 1. (a) Adsorption positions of O on the UN surface, where blue represents U atoms, red represents N (smallest diameter), and yellow represents O (largest diameter); (b) Migration energy of the subsurface N vacancy

and the surface O point defect; (c) Schematic diagrams of the migration paths of the subsurface N vacancy upward (to the surface) and downward (into the crystal), corresponding to paths 1 and 2 respectively; (d) Schematic diagram of the migration path of the surface O point defect into the crystal via the vacancy mechanism.

基于上述结果，得知 O 原子的表面吸附位点具有明确的选择性，优先稳定吸附于两个 U 原子中间位置。通过 NEB 方法计算缺陷迁移行为发现，表面是 N 空位的势阱，能够自发吸引 N 空位向表面聚集。另一方面，O 置换原子借助邻近 N 空位以空位机制向晶内迁移是动力学可行的路径。

3.2 U_2N_3 化学计量范围与晶格亚稳态

U_2N_3 晶胞中存在两种不同对称性的结构性空位，分别为占据为 0.98，Wyckoff 为 48e 的 N1 位置(0.11 0.37 0.13)，和占据为 0.06，Wyckoff 为 16c 的 N2 位置(0.1 0.1 0.1) [19]。为了能够较为准确的描述 $U_2N_{3\pm x}$ 中原子和点缺陷在这种复杂亚晶格上的分布，使用 MD 方法构建不同化学计量的亚稳态构型，构建 $5 \times 5 \times 5$ 的 $U_2N_{3\pm x}$ 超胞，能量收敛标准为 $1 \times 10^{-8} \text{ eV/\AA}$ ，计算对应体系的变异系数，与标准位置的距离平方和，分析这些参数与形成能的关系。

本文首先在化学计量比附近确认 N 和 O 原子在 N1 与 N2 位置的优先占据问题。固定 $(N+O)/U=1.6$ ，该比值可确保 N1 与 N2 位点均有可能被占据，设置三组化学式，包括 $U_2N_{3.2}$ 、 $U_2N_2O_{1.2}$ 和 $U_2N_{2.8}O_{0.4}$ ，改变 N 原子与 O 原子在 N1 与 N2 位置的占据比例，其中，前两组模拟（ $U_2N_{3.2}$ 与 $U_2N_2O_{1.2}$ ）用于对比 N 与 O 对亚稳态构型的影响，第三组模拟（ $U_2N_{2.8}O_{0.4}$ ）则用于在考虑氧化过程（即体系含有较多间隙 O）的前提下，更精细地观察 $N/U \approx 1.5$ 附近的原子排布，同时考察 N 与 O 在阴离子亚晶格上混杂时的构型行为。计算结果如图 2 (a)所示，表明 N 与 O 原子均优先占据 N1 位置，空位分布具有规律性而非在所有 N1 与 N2 位置上完全随机，在此基础上，进一步从三方面研究 $U_2N_{3\pm x}$ 的亚

稳态问题，包括化学计量扰动、亚化学计量的额外空位和超化学计量的间隙原子分布。

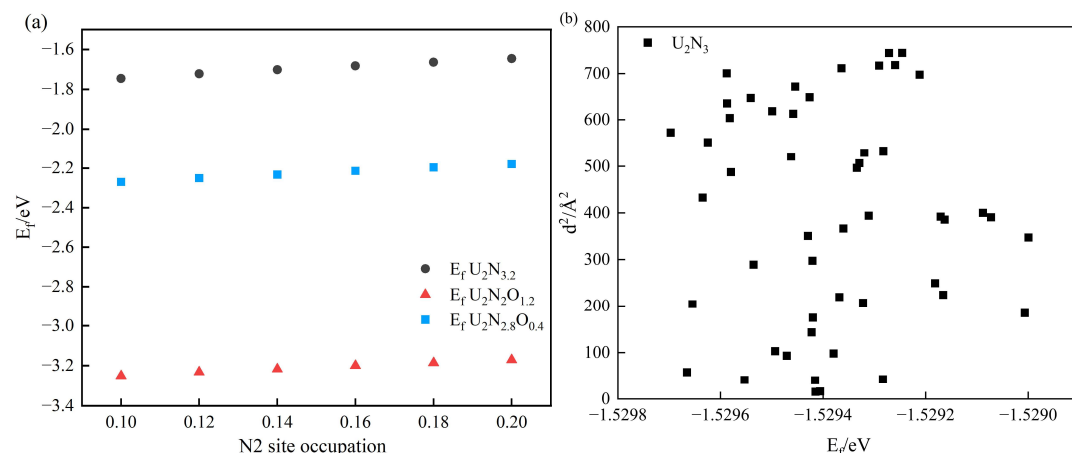


图 2 (a) $U_2(N,O)_{3.2}$ 间隙原子占据分析，横坐标为间隙原子在 N2 位置的占据（与 U 对比），其中 $U_2N_{3.2}$ 为 N 原子在 N2 位的占据， $U_2N_2O_{1.2}$ 与 $U_2N_{2.8}O_{0.4}$ 均为 O 在 N2 位的占据结果；(b) U_2N_3 结构中为不同浓度 N 原子随机添加扰动后，体系稳定性(形成能 E_f)与扰动大小(扰动后原子距离原位置平方和 d^2)关系。

Fig. 2. (a) Analysis of interstitial atom occupancy in $U_2(N,O)_{3.2}$. The abscissa represents the occupancy of interstitial atoms at the N2 position (compared with U). Among them, $U_2N_{3.2}$ represents the occupancy of N atoms at the N2 position, and both $U_2N_2O_{1.2}$ and $U_2N_{2.8}O_{0.4}$ represent the occupancy results of O at the N2 position; (b) After randomly adding perturbations to N atoms at different concentrations in the U_2N_3 structure, the relationship of the system stability(formation energy E_f) and the magnitude of the perturbations.

图 2 (b)是通过对 U_2N_3 结构中的随机 N 原子数在随机的三个方向上添加 1 Å 以内的随机扰动，然后再通过能量最小化和 300K 的 NPT 系综下的弛豫获得体系能量，从而判断不同扰动下 U_2N_3 结构的稳定性。其中 d^2 为扰动后的所有 N 原子与无扰动的对应 N 原子的距离平方和，计算结果显示， d^2 与形成能 E_f 的皮尔逊相关系数-0.01，可认为 U_2N_3 结构稳定性与扰动无关，体系 N 原子在对应亚晶格上具有相当大的灵活度，该结果可能有助于原子在体系中的迁移。

本文以 $U_2N_{2.6}$ 为例分析亚化学计量空位分布，在体系中的随机位置增加 N 空位，计算空位变异系数与形成能，结果如图 3 (a)所示，其中一组数据的空位二维分布图如图 3 (b)所示，空位是在原来的 N1 位置上分布的，因此大体呈

BCC 结构。 $U_2N_{2.6}$ 体系中空位变异系数与形成能的皮尔逊相关系数为 0.52，可认为两者在排除随机性的前提下具备一定正相关关系。另外完成了 50 组空位呈聚集分布的形成能计算，相较于随机分布构型，变异系数增加 (随机分布系数为 0.45，标准差为 0.01，聚集分布系数为 0.48，标准差为 0.01)，形成能也明显增大(-0.91eV 变为 0.21eV)。我们的计算结果说明对于亚化学计量 $U_2N_{2.6}$ ，额外的结构性空位偏向于随机分布，没有聚集的趋势。

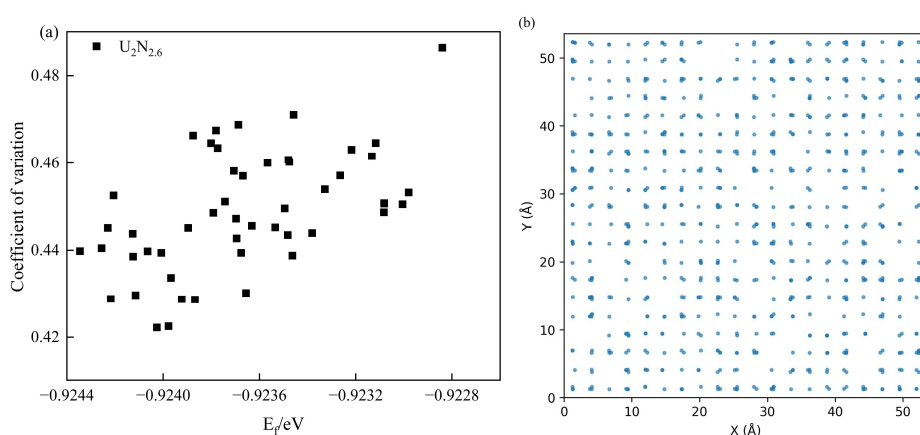


图 3 (a) $U_2N_{2.6}$ 形成能与变异系数关系; (b) 其中一组数据空位的二维空间分布图

Fig. 3. (a) Relationship between the formation energy and coefficient of variation of $U_2N_{2.6}$; (b) Two-dimensional spatial distribution map in one of the groups.

对于超化学计量 U_2N_{3+x} ，需要同时关注间隙原子的随机性以及占据的具体位置两个问题。本文探究两个标准位置，在引入间隙 N 时，每一个 N2 位置各有一个 U_2N_3 构型对应位置 1 (0.1 0.1 0.1)与标准萤石结构对应位置 2 (0.125 0.125 0.125)，以两个位置为界限，在线段上随机引入 N 间隙，以将体系的不确定性限制在本文关注的两个因素（距离平方和 d^2 与分布随机性 cv ），计算结果如图 4 所示。 cv 与形成能的相关系数为-0.02， d^2 的相关系数分别为 0.01（位置 1）与-0.02（位置 2）。图 4(d)还给出了其中一组数据引入的间隙在空间和 XY 平面上的投影。因此在超化学计量 $U_2N_{3.4}$ 附近，间隙 N 原子的分布与结构稳定性无关，且每一个 N 间隙在对应位置上都具备较高灵活度。这也是因为 U_2N_3 本身

具备的结构性空位已经有相当程度的均匀性，对比空位和间隙在 XY 上的投影，可以明显的发现可供额外 N 间隙填充的位置已经局限在这个均匀的空位网格上。

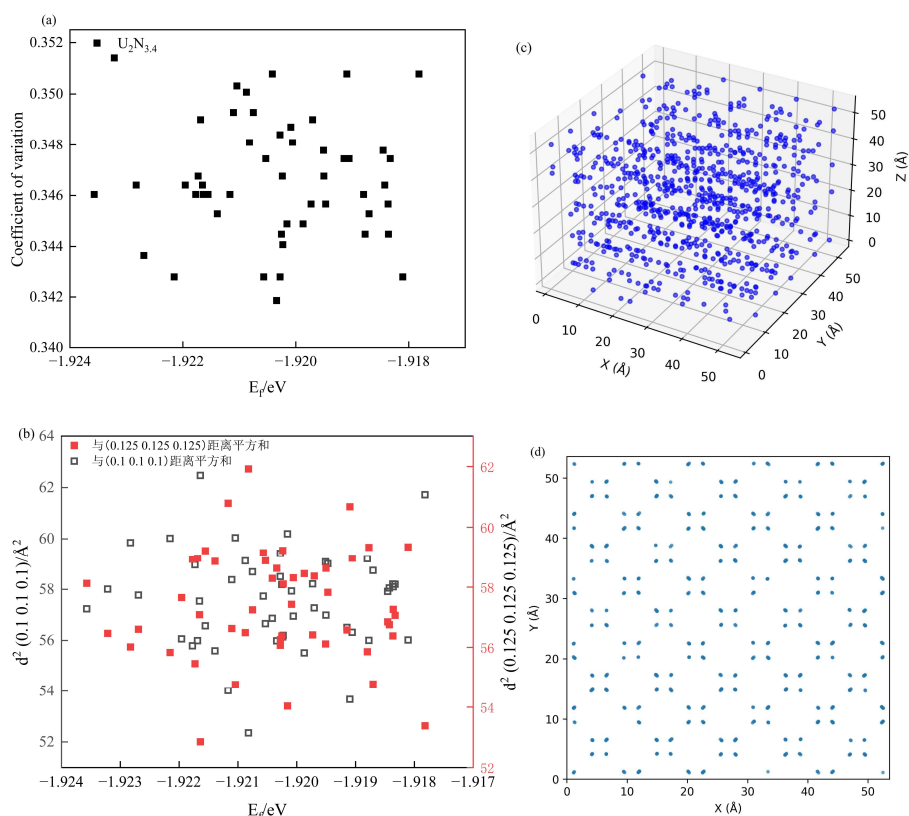


图 4 (a) $U_2N_{3.4}$ 间隙分布随机性(变异系数 cv)与形成能关系; (b) 间隙 N 原子距离两个标准位置 (0.125 0.125 0.125) 和 (0.1 0.1 0.1) 距离平方和 d^2 与形成能关系; (c) 间隙的三维空间分布图; (d) 间隙二维投影分布图

Fig. 4. Relationship of the randomness of the interstitial distribution in $U_2N_{3.4}$ and the structural formation energy; (b) Relationship of the sum of the squared distances of interstitial N atoms from two standard positions (0.125 0.125 0.125) and (0.1 0.1 0.1) and the formation energy; (c) Three-dimensional spatial distribution map of the interstitials in one of the groups; (d) Two-dimensional projection distribution map of the interstitials in one of the groups.

综上， U_2N_3 在亚化学计量 ($U_2N_{2.6}$) 和超化学计量 ($U_2N_{3.4}$) 两个成分点附近均表现出高度的构型灵活性与亚稳态多样性。这为其作为 UN 氧化过程中的过渡相及后续 O 的引入与迁移提供了结构基础。

3.3 UN 与 U_2N_3 氧化过程分析

3.2 节表明 U_2N_3 在本文关注的三个化学计量附近均具备灵活构型，但从 UN 转变为 U_2N_3 的浓度边界尚不明确。为确定 UN 向 U_2N_3 转变的临界条件，计算了不同 O 浓度（0%、10%、20%）下形成能随 $(N+O)/U$ 的变化，分别构建 $8 \times 8 \times 8$ 的 UN 超胞与 $4 \times 4 \times 4$ 的 U_2N_3 超胞，使用最速下降法完成结构弛豫，结果如图 5 所示。计算结果表明，当 $(N+O)/U \approx 1.2$ 时，UN 晶格开始向 U_2N_3 结构转变。进一步，我们比较了不同氧化程度下 $U_2N_3O_x$ 体系的稳定性。

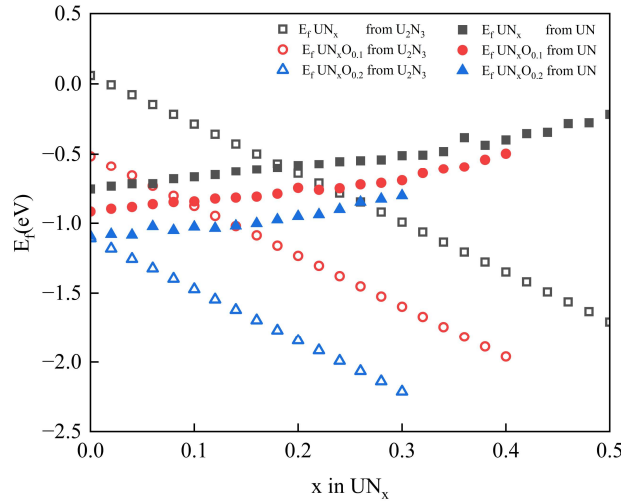


图 5 初始结构为 UN 与 U_2N_3 的不同 O 和 N 浓度下化合物形成能

Fig. 5. Results of formation energies of structures with initial structures UN and U_2N_3 respectively under corresponding O and N concentrations

使用 DS-PAW 分别补充计算了 U_2N_3 ， $U_2N_3O_{0.6}$ 和 $U_2N_3O_1$ 的形成能，单化合式的形成能分别为 -1.19eV，-1.24eV 和 -2.54eV，可以观察到随着结构性空位数量的下降，这证明氧化过程从能量角度是一个自发的演化过程。

图 6 展示了 UN 与 $U_2N_3O_x$ 体系的态密度与 Bader 电荷计算结果。图 6 (a) 表明，本文计算较好地再现了 UN 的金属性，以及 U_2N_3 约 0.65 eV^[20] 的窄带隙半导体性质。与 Wang X 等固定晶胞的结构优化^[17]不同，本文在弛豫中允许晶胞变化。在相同的 AFM3 磁性和 DFT+U 设置下，得到 UN 的晶格常数为

10.94 Å，略大于实验值（10.68–10.70 Å^[21]），如何在 DFT 中同时准确描述晶格与电子性质仍值得深入研究。态密度结果显示，O 的引入对带隙影响不大，U₂N₃ 的计算带隙为 1.36 eV，U₂N₃O_{0.6} 降至 1.28 eV。PDOS 显示 O 的 p 轨道贡献微弱，带隙变化可能与晶格常数减小有关（U₂N₃O_{0.6} 为 10.88 Å）。晶格常数变化与 U₂N_{3+x} 随 x 增加晶格常数增大的趋势一致^[22, 23]。

图 6(b)为 UN 与 U₂N₃O_x 体系的 Bader 电荷结果，结果显示，O 的 Bader 电荷在三种体系中几乎保持不变，表明其周围电子环境稳定，在 U₂N₃ 与 U₂N₃O_{0.6} 中可以观察到 U 原子为混合价态，这与体系的初始 AFM3 磁性设置有关^[17]，随着体系中 O 含量的增加，U 和 N 的 Bader 电荷降低，表明随着体系中 O 含量的增加，这两种元素失去电子，获得更高的氧化态。同时，U 相较于 N，对 O 的引入更为敏感，氧化态变化较大，这可能归因于 U 的 5f 电子在电荷转移过程贡献较高。

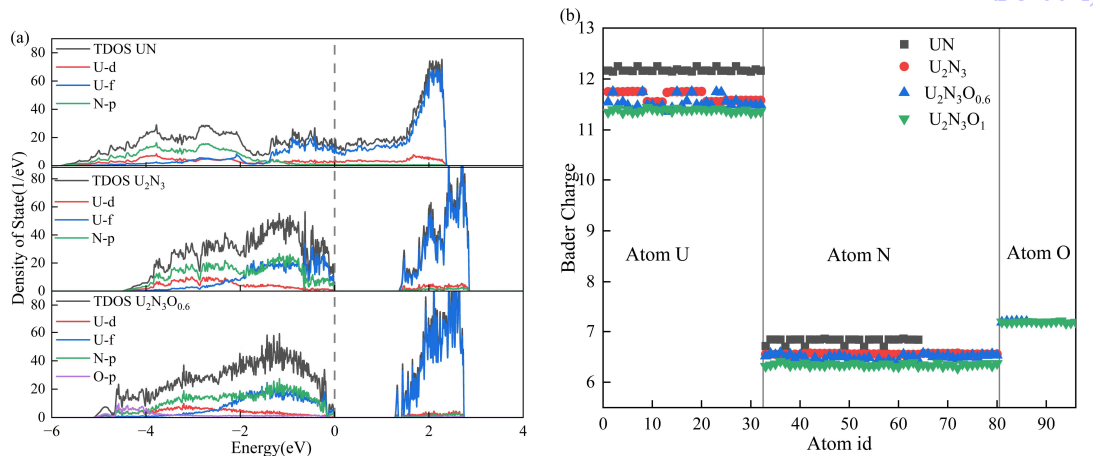


图 6 (a)UN,U₂N₃ 与 U₂N₃O_{0.6} 的态密度计算结果; (b) UN,U₂N₃,U₂N₃O_{0.6} 与 U₂N₃O₁ Bader 电荷结果.

Fig. 6. (a)DOS results of UN, U₂N₃ and U₂N₃O_{0.6} system; (b) Bader charge results of the UN, U₂N₃, U₂N₃O_{0.6} and U₂N₃O₁ systems.

进一步从动力学角度探究了 UN 与 U₂N₃ 体系及其在氧化过程中的元素迁移行为，UN 采用 10×10×10 超胞，U₂N₃ 采用 5×5×5 超胞。首先，通过在 UN 晶格中引入间隙原子，观察元素的迁移模式。图 7 (a)展示了 600°C 下在 UN 晶

格中添加 6%的 N 原子后晶格结构的演化结果。图中红色方框区域观察到部分结构转变为 U_2N_3 相，这是由于 N 间隙原子在 UN 中并非均匀分布，在局部间隙浓度较高的区域，晶格会向更稳定的 U_2N_3 结构转变。此时，UN 中的元素迁移呈现多种机制，既包括图 7 (b)所示的 $\langle 110 \rangle$ 迁移机制，也涉及图 7 (c)中的 $\langle 100 \rangle$ 迁移机制。当在 UN 中添加 O 原子时，观察到的现象与添加 N 间隙原子大体一致。相比之下， U_2N_3 的迁移行为较为简单，仅表现为图 7 (c)中一致的 $\langle 100 \rangle$ 方向空位迁移。图 7(d)和(e)分别展示了 U_2N_3 与 UN 中所有迁移原子的位移三维投影，显示两种晶格中迁移机制的差异：UN 表现为复杂且灵活的三维迁移，且在 $\langle 100 \rangle$ 方向上无明显偏好；而 U_2N_3 中由于大量结构性空位构成网络，迁移几乎全部沿 $\langle 100 \rangle$ 方向。

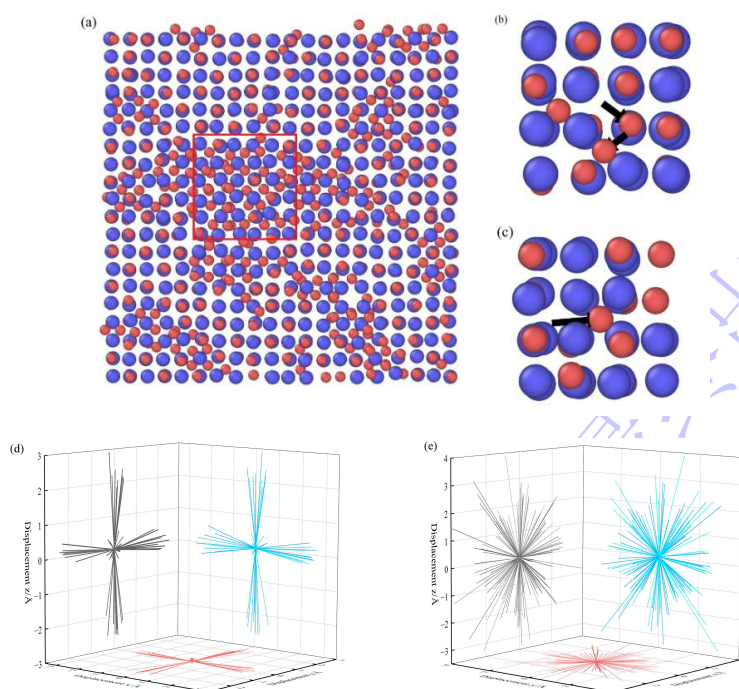


图 7 (a)UN 中增加 N 间隙后晶格结构演化结果，红色方框为 U_2N_3 结构; (b) 该结构中出现 $\langle 110 \rangle$ 间隙迁移机制，其中蓝色为 U 原子(直径较大)，红色为 N; (c)UN 体系中 N 的 $\langle 100 \rangle$ 方向迁移; (d) U_2N_3 晶格中间隙缺陷原子迁移向量三维示意图; (e) UN 晶格中间隙缺陷原子迁移向量三维示意图

Fig. 7. (a) Evolution results of the lattice structure after increasing the N interstices in UN. The red box indicates the U_2N_3 structure; (b) The $\langle 110 \rangle$ interstitial migration mechanism appears in this structure, where the

blue atoms are U atoms (with larger diameters) and the red ones are N atoms; (c) The migration of N in the $\langle 100 \rangle$ direction in the UN system; (d) Three-dimensional schematic diagram of the migration vector of interstitial defect atoms in the U_2N_3 lattice; (e) Three-dimensional schematic diagram of the migration vector of interstitial defect atoms in the UN lattice.

图 8 展示了 600°C 下 $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ 体系中 N 和 O 的扩散系数结果（具体数据见附录中 Table 2S）。随着氧含量 x 从 0 增加至 0.9， U_2N_3 中的结构性空位逐渐被 O 原子填充，N 和 O 的扩散系数均呈现略微下降的趋势，但变化幅度较小，且不同成分点间存在一定的统计波动。O 的扩散系数整体略高于 N，但两者处于同一量级（ $\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ），未观察到明显的此消彼长的竞争关系。这表明扩散行为主要由空位网络的全局构型主导，而非 N 和 O 之间的局部占位竞争。当 $x=1.0$ 时（ $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_1$ ），结构性空位几乎完全消失，N 和 O 的迁移被“冻结”，在 200 ps 的模拟时间内无法获得有效扩散系数。

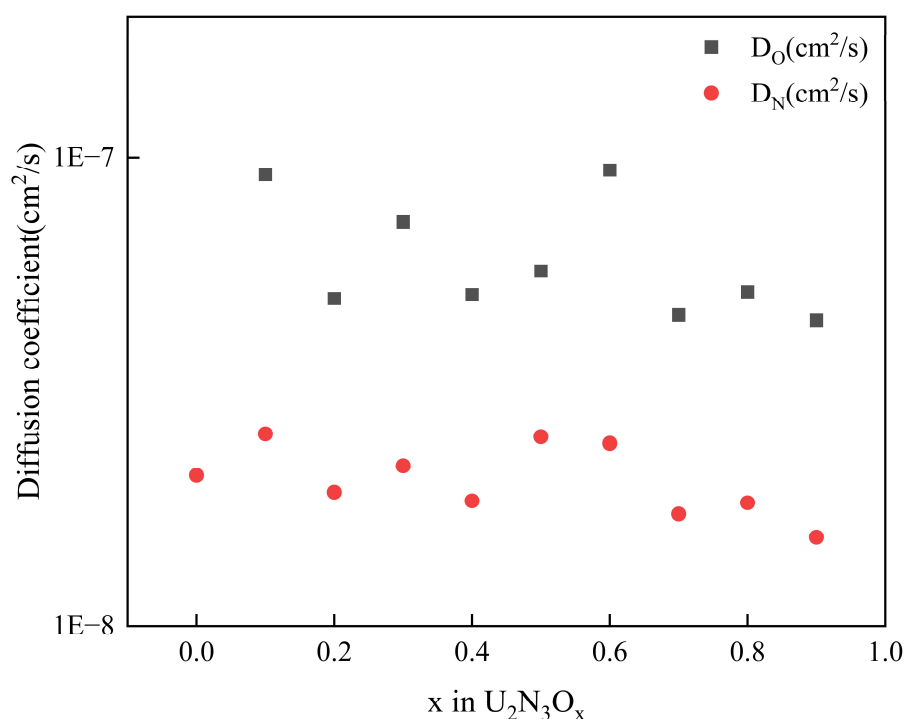


图 8 600°C 下 $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ 体系 N 与 O 扩散系数结果

Fig. 8 Results of diffusion coefficients of N and O in the $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ system at 600°C

计算并对比了 UN 在表面和超胞内部的 O 和 N 的扩散系数，包括

UN_{1.06}O_{0.06}与 UN_{1.1}O_{0.1}两种情况。如表 2 所示，观察到真空层的存在抑制了 O 在 z 方向的迁移，且 UN 晶胞内间隙原子的增加，会限制 O 的扩散能力，这归因于更多的间隙位置被占据后，阻碍了元素的扩散通道，使得扩散能力下降。总体来说，UN 中元素扩散系数总体上接近或小于 U₂N₃ 体系的结果（见表 1）。U₂N₃ 中较快的原子迁移速度与广泛的结构性空位与灵活的原子构型有关（见 3.2 章节），尽管 UN 中迁移构型复杂（见图 7(e)），但这是由于局部形成 U₂N₃ 相所致，并未显著提升整体迁移能力。

表 1 UN 表面和晶内体系中，O 和 N 在 600°C 下扩散系数计算结果

Table 1 Calculation results of diffusion coefficients of O and N at 600°C in the UN interface and intragranular

system							
表面 UN _{1.06} O _{0.06}			表面 UN _{1.1} O _{0.1}			晶内 UN _{1.06} O _{0.06}	晶内 UN _{1.1} O _{0.1}
D _O	3.42 × 10 ⁻⁸			9.52 × 10 ⁻⁹			5.98 × 10 ⁻⁸
(cm ² /s)	D _{Ox}	D _{Oy}	D _{Oz}	D _{Ox}	D _{Oy}	D _{Oz}	2.50 × 10 ⁻⁸
	2.30 × 10 ⁻⁸	9.00 × 10 ⁻⁹	2.28 × 10 ⁻⁹	2.48 × 10 ⁻⁹	5.37 × 10 ⁻⁹	1.67 × 10 ⁻⁹	
D _N	2.42 × 10 ⁻⁹			3.2 × 10 ⁻⁹			1.21 × 10 ⁻⁸
(cm ² /s)	D _{Nx}	D _{Ny}	D _{Nz}	D _{Nx}	D _{Ny}	D _{Nz}	7.88 × 10 ⁻⁹
	7.82 × 10 ⁻¹⁰	8.17 × 10 ⁻¹⁰	8.90 × 10 ⁻¹⁰	1.32 × 10 ⁻⁹	1.28 × 10 ⁻⁹	5.93 × 10 ⁻¹⁰	

综上，UN 向 U₂N₃ 转变在热力学上自发进行，即形成能随空位填充而降低。动力学上，UN 迁移机制复杂，而 U₂N₃ 中结构性空位构成规则网络，原子迁移仅沿<100>方向。U₂N₃O_x 中 O 扩散系数略高于 N，两者均随氧含量增加呈缓慢下降趋势，未表现出此消彼长的直接竞争关系。

4. 结论

本文采用 DFT 和 MD 方法，从原子尺度系统研究了 UN 的氧化行为，重点分析了 UN 向 U₂N₃ 转变的过程，以及 U₂N₃ 引入 O 后的元素迁移机制。

首先，通过在表面模型中完成迁移能与扩散系数计算，发现 UN 表面会限

制间隙原子在表面法线方向的迁移，但 UN 表面作为 N 空位的势阱，存在吸引 N 空位向外界迁移的作用，O 原子可能以与 N 空位协同迁移的机制向晶内扩散。

针对 U_2N_3 的亚稳态特性，系统计算了化学计量 U_2N_3 、亚化学计量 $U_2N_{2.6}$ 和超化学计量 $U_2N_{3.4}$ 三种典型成分。结果表明，在所考察的成分点附近， $U_2N_{3\pm x}$ 均表现出高度的构型灵活性，超化学计量体系中额外 N 或 O 间隙受限于已均匀分布的结构性空位网格，存在多种亚稳态构型。无论是化学计量扰动、空位分布还是间隙原子引入， U_2N_3 均表现出较强的灵活性和亚稳态多样性。这种结构特性使其成为 UN 向 UO_2 演化过程中的理想过渡相。

最后，从能量与动力学角度分析了氧化过程。形成能计算表明，随着 O 含量的增加， $U_2N_3O_x$ 体系的热力学稳定性逐步提升，说明氧化过程在热力学上是自发的。电子结构分析表明，O 的引入导致 U 和 N 的氧化态升高，相比较 N，U 对 O 的响应较大。动力学模拟表明，UN 中 N/O 迁移路径复杂，存在单原子与两原子协同迁移机制；而 U_2N_3 中由于存在结构性空位网络，迁移行为以 $\langle 100 \rangle$ 方向空位扩散为主，表现出各向同性与高效迁移特征。

综上所述， U_2N_3 之所以在 UN 氧化初期广泛存在，既非因其热力学最稳定，也非偶然，而是由其丰富的亚稳态构型、灵活的结构适应性以及较低的迁移势垒共同决定。该结构从能量角度上具备自发的吸收外 O 原子的趋势，动力学角度随着原子逐渐在晶格上填充，会对原子迁移有阻碍作用，这些行为与 U_2N_3 的宽化学计量范围的特性为其向 UO_2 的转变提供了结构基础。本研究从原子尺度揭示了 U_2N_3 在 UN 氧化过程中的关键过渡作用，为理解 UN 燃料的氧化机理提供了新的微观视角，也为 UN 燃料的氧化动力学模型构建提供了原子尺

度的参数支撑。

致谢

本研究感谢 HZWTECH 提供的计算机机时支持。

参考文献

- [1] Demuth S F 2003 *Progress in nuclear energy* **42** 323
- [2] Steinbrueck M, Waeckel N, Jasiulevicius A 2024 Accident Tolerant Fuel: an Update Report 2020-2023[J] *Tollered: ANT International* p1-p17
- [3] Dell R, Wheeler V, McIver E 1966 *Transactions of the Faraday Society* **62** 3591
- [4] Rudel S S, Deubner H L, Müller M, Karttunen A J, Kraus F 2020 *Nature Chemistry* **12** 962
- [5] AbdulHameed M, Schneider A J, Beeler B, Cooper M W 2025 *arXiv preprint arXiv:2508.14329* [Materials Science]
- [6] Mishchenko Y 2018 Composite UN-UO₂ fuels *M.S. Dissertation* (Stockholm: KTH Royal Institute of Technology)
- [7] Sole M J, Van der Walt C 1968 *Acta Metallurgica* **16** 501
- [8] Jiang A, Zhao Y, Long Z, Hu Y, Wang X, Yang R, Bao H, Zeng R, Liu K 2018 *Journal of Nuclear Materials* **504** 215
- [9] He L, Khafizov M, Jiang C, Tyburska-Püschel B, Jaques B J, Xiu P, Xu P, Meyer M K, Sridharan K, Butt D P 2021 *Acta Materialia* **208** 116778

- [10]Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, Bolintineanu D S, Brown W M, Crozier P S, In't Veld P J, Kohlmeyer A, Moore S G, Nguyen T D 2022 *Computer physics communications* **271** 108171
- [11]冉小能, 鲁济豹, 孙蓉 2020 *集成技术* **9** 47
- [11] Ran X N,Lu J B,Sun R 2020 Thermal Transport Between Graphene Nanosheets Connected Through Hydrogen Bonds[J] *Journal of Integration Technology* **9** 47-57
- [12]Blöchl P E 1994 *Physical review B* **50** 17953
- [13]Linstrom P J, Mallard W G 2001 *Journal of Chemical & Engineering Data* **46** 1059
- [14]Ren Z, Wu J, Ma R, Hu G, Luo C 2016 *Journal of Nuclear Materials* **480** 80
- [15]Beeler B, Mahbuba K, Wang Y, Jokisaari A 2021 *Frontiers in Materials* **8** 661387
- [16]Dorado B, Amadon B, Freyss M, Bertolus M 2009 *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics* **79** 235125
- [17]Wang X, Qiu R-Z, Long Z, Lu L, Hu Y, Liu K-Z, Zhang P-C 2019 *The Journal of Physical Chemistry C* **123** 17155
- [18]Bocharov D, Gryaznov D, Zhukovskii Y F, Kotomin E 2013 *Journal of nuclear materials* **435** 102
- [19] α - U_2N_3 ($UN_{1.6}$ rt) *Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition – 2022" in SpringerMaterials* (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0453983) (Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS) Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS) Japan)

- [20]Lu L, Li F, Hu Y, Xiao H, Bai B, Zhang Y, Luo L, Liu J, Liu K 2016 *Journal of Nuclear Materials* **480** 189
- [21]Liu K, Wang X, Liu J, Hu Y, Zhong H, Pan Q, Luo L, Chen S, Zhang Y, Long Z 2018 *Progress in Surface Science* **93** 47
- [22]Serizawa H, Fukuda K, Ishii Y, Morii Y, Katsura M 1994 *Journal of nuclear materials* **208** 128
- [23]Masaki N, Tagawa H 1975 *Journal of Nuclear Materials* **57** 187

录用稿件，非最终出版稿

Microscale simulation study on the oxidation mechanism of uranium nitride

Zhao Yiwei¹⁾ Liu Fuzhu²⁾ Liu Wenbo¹⁾ Lei Penghui¹⁾ Yun Di^{1†)}

1) (School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710000, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710000, China)

Abstract

Uranium nitride (UN) is a promising nuclear fuel for space reactors and accident-tolerant fuel (ATF) applications due to its high uranium density, high thermal conductivity, and high melting point. However, its rapid oxidation in oxygen-containing environments severely limits its practical use. Experimental observations have shown that UN oxidation proceeds through a U_2N_3 transition phase before eventually forming UO_2 , however, the underlying atomic-scale mechanisms have not been fully elucidated.

In this work, we systematically investigate the initial oxidation behavior of UN, the metastable structural characteristics of U_2N_3 , and the energetic and kinetic evolution during oxidation by combining first-principles density functional theory (DFT) and molecular dynamics (MD) simulations. UN surface models are constructed to study oxygen adsorption and vacancy migration using the nudged elastic band (NEB) method. For $U_2N_{3\pm x}$, we examine three representative compositions,

include stoichiometric U_2N_3 , hypo-stoichiometric $\text{U}_2\text{N}_{2.6}$, and hyper-stoichiometric $\text{U}_2\text{N}_{3.4}$. The randomness of point defects is quantified by the coefficient of variation, and the formation energies are calculated to assess thermodynamic stability. Diffusion coefficients of N and O are computed using mean square displacement (MSD) for $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ system at 600 °C.

Our results show that the UN surface acts as a trap for nitrogen vacancies. Additionally, the diffusion of oxygen atoms into the bulk through a vacancy-mediated mechanism is kinetically feasible. Within the investigated compositions (U_2N_3 , $\text{U}_2\text{N}_{2.6}$ and $\text{U}_2\text{N}_{3.4}$), all exhibit high configurational flexibility and rich metastability. In $\text{U}_2\text{N}_{2.6}$, the additional structural vacancies prefer a random distribution over clustering. In $\text{U}_2\text{N}_{3.4}$, the interstitial N atoms show no preference for specific positions and are highly flexible. Thermodynamically, the stability of $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ increases monotonically with oxygen content, indicating that the oxidation process is spontaneous. Electronically, introduction of oxygen increases the oxidation states of U and N, with U being more sensitive. Kinetically, the diffusion coefficients of both N and O in $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ gradually decrease as the oxygen content increases, although the decrease is modest and within the same order of magnitude ($\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$). Oxygen diffuses slightly faster than nitrogen. In contrast, UN exhibits complex three-dimensional migration pathways involving both $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$

mechanisms, while U_2N_3 shows a much simpler vacancy-diffusion mechanism strictly along the $\langle 100 \rangle$ direction due to its regular network of structural vacancies.

Collectively, our findings elucidate that the widespread presence of U_2N_3 during the initial stage of UN oxidation arises not from its thermodynamic stability but from its exceptional configurational flexibility, abundant metastable states, and low migration barriers. This work provides a microscopic understanding of the transition role of U_2N_3 in UN oxidation and offers atomic-scale parameters for developing oxidation kinetic models of UN fuels.

Keywords: UN fuel; U_2N_3 ; Oxidation behavior ; Molecular dynamics

† Corresponding author E-mail: diyun1979@xjtu.edu.cn

The first author E-mail: zhaoyw@stu.xjtu.edu.cn

录用稿件，
非最终出版稿

附录 A:

Table 1S UN 与 U₂N₃O_x 体系 Bader 电荷平均值与相对值结果

Table 1S Results of average and relative values of Bader charges in the UN and U₂N₃O_x systems

	UN		U ₂ N ₃		U ₂ N ₃ O _{0.6}		U ₂ N ₃ O ₁			
	U	N	U	N	U	N	O	U	N	O
Bader 电荷 平均值	17.8	11.83	11.66	6.56	11.54	6.49	7.2	11.39	6.35	7.19
与前列对应 元素的差			6.14	5.27	0.12	0.07		0.15	0.14	0.01

Table 2S 600℃下 U₂N₃O_x 体系 N 与 O 扩散系数结果

Table 2S Results of diffusion coefficients of N and O in the U₂N₃O_xsystem at 600℃

	D _O	D _N
U ₂ N ₃		2.10×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.1}	9.2×10 ⁻⁸	2.57×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.2}	5.00×10 ⁻⁸	1.93×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.3}	7.30×10 ⁻⁸	2.20×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.4}	5.10×10 ⁻⁸	1.85×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.5}	5.73×10 ⁻⁸	2.53×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.6}	9.40×10 ⁻⁸	2.45×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.7}	4.62×10 ⁻⁸	1.73×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.8}	5.17×10 ⁻⁸	1.83×10 ⁻⁸
U ₂ N ₃ O _{0.9}	4.50×10 ⁻⁸	1.55×10 ⁻⁸