

氮化铀氧化机理的微观尺度模拟

赵祎玮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)

(2026 年 3 月 3 日收到; 2026 年 6 月 6 日收到修改稿)

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**DOI:** 10.7498/aps.75.20260302**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260302

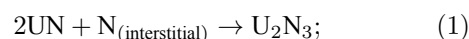
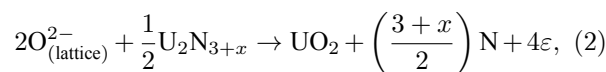
1 引言

氮化铀材料 (UN) 从 20 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 6.5×10^{-4} 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 下可固溶原子百分数 3.5% 的 O 原子^[6]. UN 氧化过程产生 α - U_2N_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: $\{001\}UO_2 // \{001\}U_2N_3 // \{001\}UN$ 和 $\langle 100 \rangle UO_2 // \langle 100 \rangle U_2N_3 // \langle 100 \rangle UN$ ^[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 $U_2N_{3+x}O_7$ ^[8]. 辐照实验同样也观察到 UN- U_2N_3 - UO_2 三明治结构, UN 与 UO_2 界面清晰, U_2N_3 与 UO_2 界面模糊, 且 UN 内部出现 UO_2 区域^[9]. 这进一步表明 U_2N_3

† 通信作者. E-mail: diyun1979@xjtu.edu.cn

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 U_2N_3 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 U_2N_3 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^[11] 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 U_2N_3 的晶格基础上, 分别构建 $U_2N_{2.6}$, U_2N_3 与 $U_2N_{3.4}$ 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 $U_2N_{2.6}$ 与超化学计量 $U_2N_{3.4}$ 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:

$$cv = \sigma / \mu. \quad (3)$$

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:

$$E_f = E_{\text{bulk}} - \sum_{i=1}^n n_i \mu_i, \quad (4)$$

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 °C 下以 1 fs 的时间步长弛豫 200 ps, 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^[12].

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^[13]. 氧分子计算中考虑磁性, 键长计算结果为 1.23 Å, 与实验数据 (1.21 Å) 符合较好^[14]. 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 Å, 与实验键长 (1.09 Å) 符合较好^[14]. 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^[15,16], 单 U 原子的计算结果为 -11.09 eV, 本文还对比了 UO_2 的形成能, UO_2 考虑 AFM 磁性, 与 DFT+ U 方法, U 与 J 值分别设置为 4.50 与 0.51^[17].

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 U_2N_3 计算, UN 采用 $2 \times 2 \times 2$ 超胞计算, 对于 U_2N_3 则是包含 80 个原子的单胞计算, 截断能为 500 eV, 采用 $3 \times 3 \times 3$ 的 Monkhorst-Pack k 点网格进行了结构优化, 收敛标准为 0.01 meV, 采用 0.02 eV 的高斯展宽, UN 设置为 AFM 磁性, U_2N_3 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 $5 \times 5 \times 5$ 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 方案和将 U 值设置为 4 实现^[18].

3 结果和讨论

3.1 UN 表面的初始氧化行为

在 LAMMPS 中构建 $40 \times 40 \times 30$ 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,

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

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 3.21 J/m^2 . 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,

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}} - (E_{\text{surface}} + \mu_{\text{O}}), \quad (7)$$

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 -2.7 eV , U 顶位吸附能为 -2.1 eV , 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^[19]. 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) 和图 1(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 0.15 eV) 不存在有利性, 但 O 的空位迁移具备较低的迁移能数值 (1.69 eV), 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.

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 $16c$

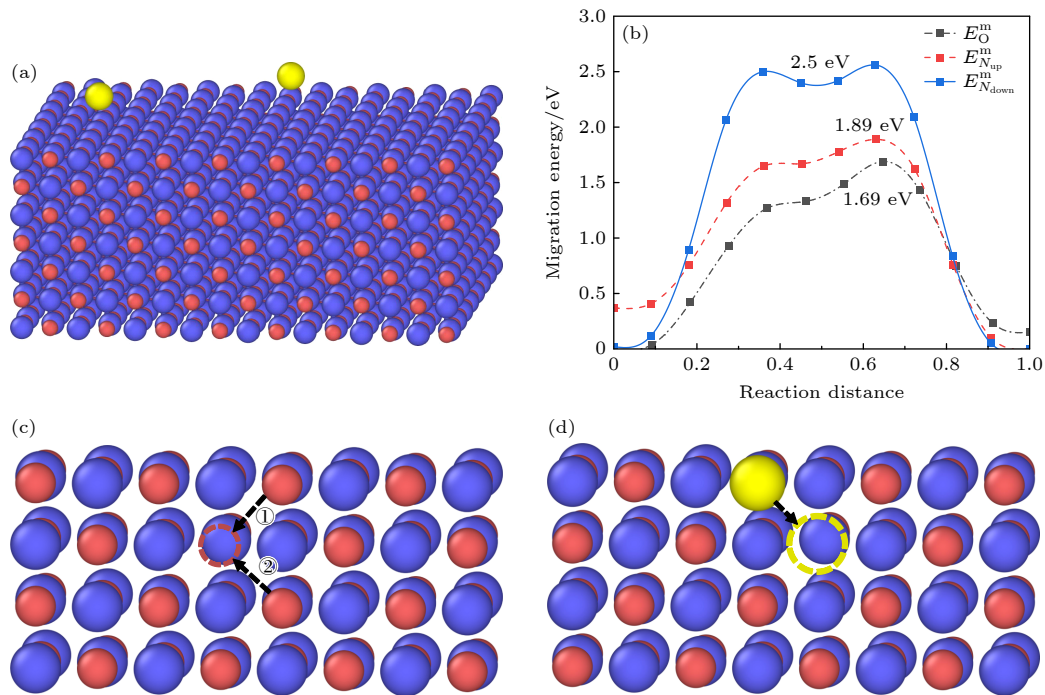


图 1 (a) O 在 UN 表面的吸附位置, 其中蓝色为 U 原子, 红色为 N (直径最小), 黄色为 O (直径最大); (b) 次表面 N 空位与表面 O 点缺陷的迁移能; (c) 次表面 N 空位向上 (表面) 和向下 (晶内) 的迁移路径示意图, 分别对应路径 1 与 2; (d) 表面 O 点缺陷以空位机制向晶内迁移的路径示意图

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.

的 N2 位置 (0.1 0.1 0.1) [20]. 为了能够较为准确描述 $U_2N_{3\pm x}$ 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 1×10^{-8} eV/Å, 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. 固定原子数比值 $(N+O)/U = 1.6$, 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(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 300 K 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 (-0.91 eV 变为 0.21 eV). 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.

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),

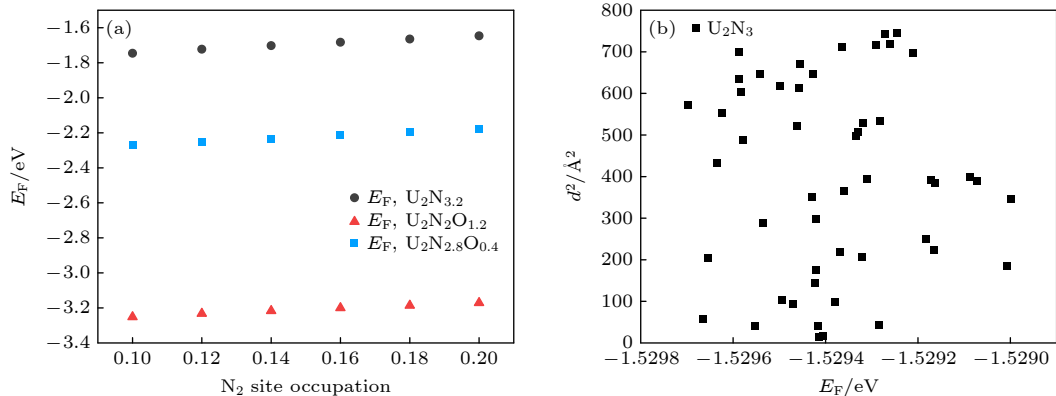


图 2 (a) $U_2(N, O)_{3.2}$ 间隙原子占据分析, 横坐标为间隙原子在 N2 位置的占据 (与 U 对比), 其中 $U_2N_{3.2}$ 为 N 原子在 N2 位的占据, $U_2N_2O_{1.2}$ 与 $U_2N_{2.8}O_{0.4}$ 均为 O 在 N2 位的占据结果; (b) U_2N_3 结构中为不同浓度 N 原子随机添加扰动后, 体系稳定性 (形成能 E_F) 与扰动大小 (扰动后原子距离原位置平方和 d^2) 关系

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).

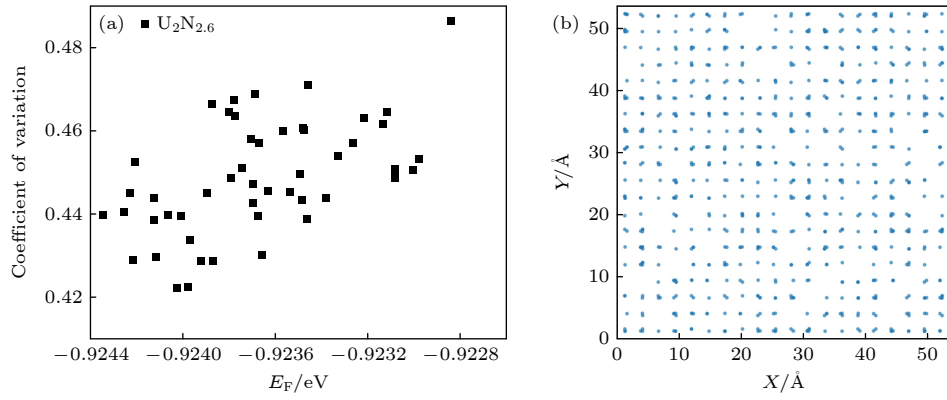

 图 3 (a) $\text{U}_2\text{N}_{2.6}$ 形成能与变异系数关系; (b) 其中一组数据空位的二维空间分布图

Fig. 3. (a) Relationship between the formation energy and coefficient of variation of $\text{U}_2\text{N}_{2.6}$; (b) two-dimensional spatial distribution map in one of the groups.

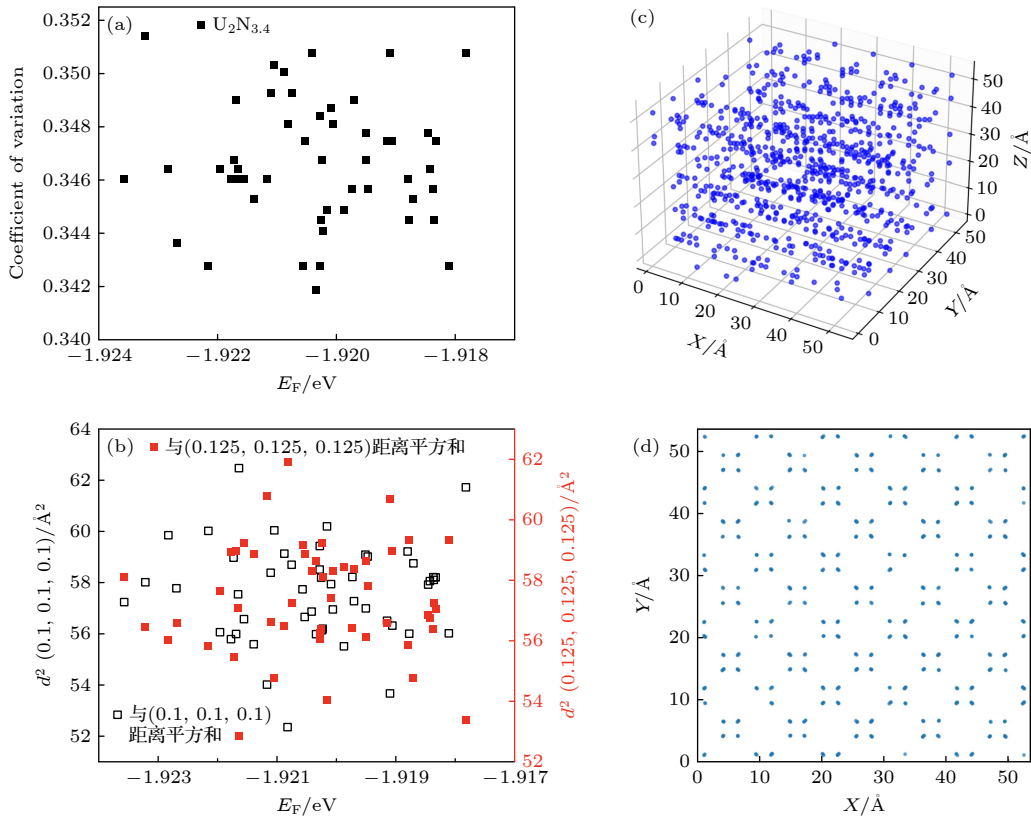


图 4 (a) $\text{U}_2\text{N}_{3.4}$ 间隙分布随机性 (变异系数 cv) 与形成能关系; (b) 间隙 N 原子距离两个标准位置 (0.125 0.125 0.125) 和 (0.1 0.1 0.1) 距离平方和 d^2 与形成能关系; (c) 间隙的三维空间分布图; (d) 间隙二维投影分布图

Fig. 4. (a) Relationship of the randomness of the interstitial distribution in $\text{U}_2\text{N}_{3.4}$ 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.

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 $\text{U}_2\text{N}_{3.4}$ 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.

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.

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, 单化合物的形成能分别为 -1.19 eV, -1.24 eV 和 -2.54 eV, 同时计算了 UO_2 的形成能为 -7.98 eV, 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^[21] 的窄带隙半导体性质. 与 Wang 等^[18] 固定晶胞的结构优化不同, 本文在弛豫中允许晶胞变化.

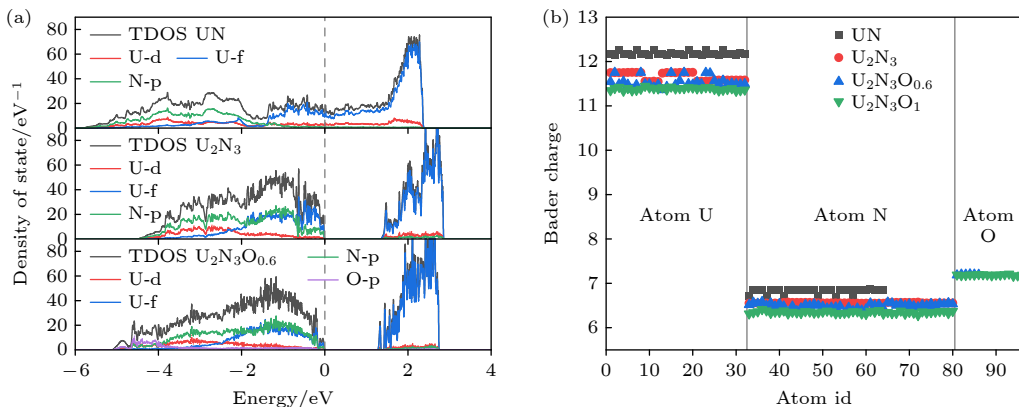


图 6 (a) UN, U_2N_3 与 $U_2N_3O_{0.6}$ 的态密度计算结果; (b) UN, U_2N_3 , $U_2N_3O_{0.6}$ 与 $U_2N_3O_1$ Bader 电荷结果

Fig. 6. (a) DOS results of UN, U_2N_3 and $U_2N_3O_{0.6}$ system; (b) Bader charge results of the UN, U_2N_3 , $U_2N_3O_{0.6}$ and $U_2N_3O_1$ systems.

在相同 AFM3 磁性和 DFT+ U 设置下, 得到 U_2N_3 的晶格常数为 10.94 Å, 略大于实验值 (10.68 — 10.70 Å^[22]), 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, U_2N_3 的计算带隙为 1.36 eV, $U_2N_3O_{0.6}$ 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 ($U_2N_3O_{0.6}$ 为 10.88 Å). 晶格常数变化与 U_2N_{3+x} 随 x 增加晶格常数减小的趋势一致^[23,24].

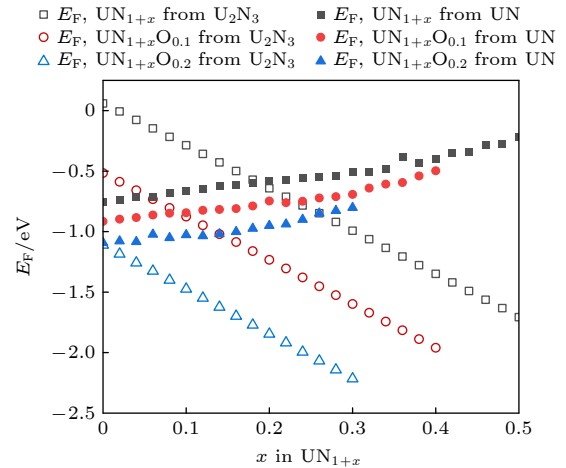


图 5 初始结构为 UN 与 U_2N_3 的不同 O 和 N 浓度下化合物形成能

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

图 6(b) 为 UN 与 $U_2N_3O_x$ 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 U_2N_3 与 $U_2N_3O_{0.6}$ 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^[18], 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 5 f 电子在电荷转移过程贡献较高. O 原子引入后 U 与 N 的 Bader 电荷变化具体情况见表 A1.

进一步从动力学角度探究了 UN 与 U_2N_3 体系及其在氧化过程中的元素迁移行为, UN 采用 $10 \times 10 \times 10$ 超胞, U_2N_3 采用 $5 \times 5 \times 5$ 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 7(a) 中红色方框区域观察到部分结构转变为 U_2N_3 晶格, 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) 所示的双原子协同 $\langle 100 \rangle$ 迁移机制, 也涉及图 7(c) 中的单原子 $\langle 100 \rangle$ 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) 和图 7(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 中由于大量的结构性空位构成网络, 迁移几乎全部沿 $\langle 100 \rangle$ 方向.

图 8 展示了 600 °C 下 $U_2N_3O_x$ 体系中 N 和 O 的扩散系数结果 (具体数据见附录表 A2). 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

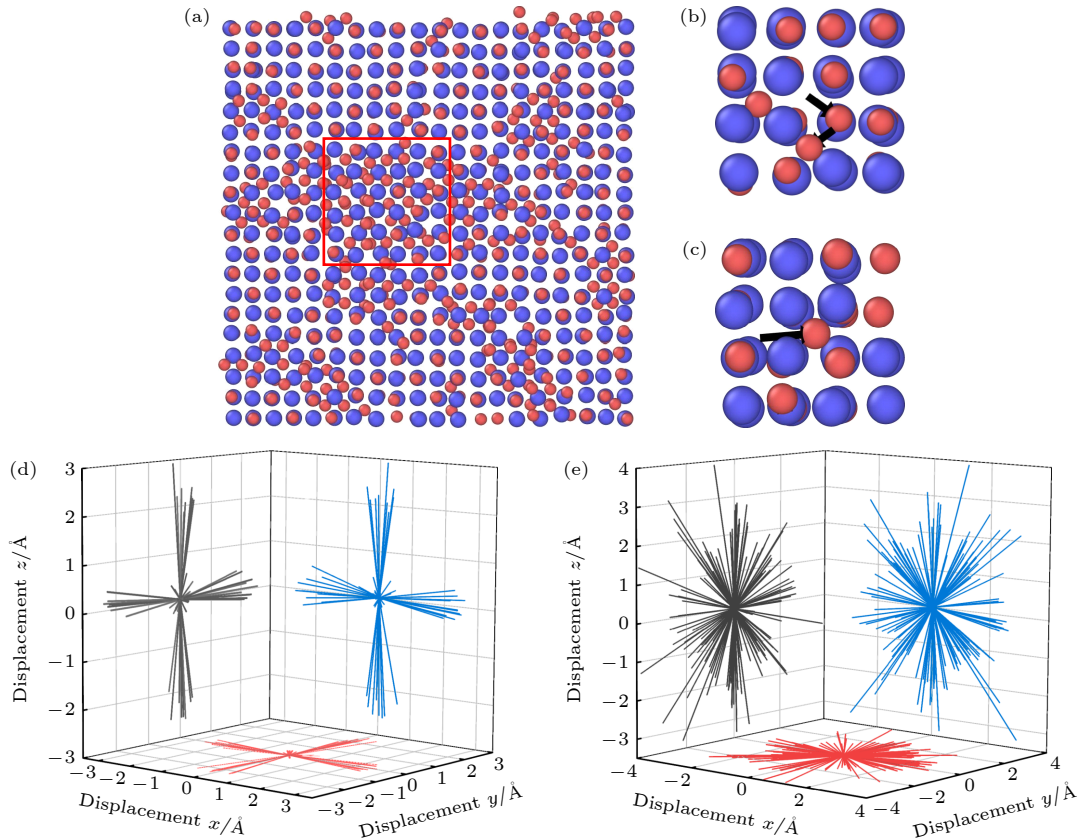


图 7 (a) UN 中增加 N 间隙后晶格结构演化结果, 红色方框为 U_2N_3 结构; (b) 该结构中出现双原子协同 $\langle 100 \rangle$ 间隙迁移机制, 其中蓝色为 U 原子 (直径较大), 红色为 N; (c) UN 体系中 N 的 $\langle 100 \rangle$ 方向迁移; (d) U_2N_3 晶格中间隙缺陷原子迁移向量三维示意图; (e) UN 晶格中间隙缺陷原子迁移向量三维示意图

Fig. 7. (a) Evolution results of the lattice structure after increasing the N interstitials in UN. The red box indicates the U_2N_3 structure; (b) the $\langle 100 \rangle$ dual-atom cooperative 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.

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 (约 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$), 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.

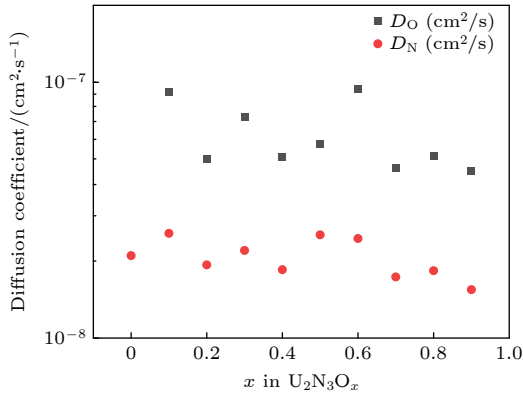


图 8 600 °C 下 $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ 体系 N 与 O 扩散系数结果
Fig. 8. Results of diffusion coefficients of N and O in the $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ system at 600 °C.

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 $\text{UN}_{1.06}\text{O}_{0.06}$ 与 $\text{UN}_{1.1}\text{O}_{0.1}$ 两种情况. 如表 1 所列, 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 中元素扩散系数接近或小于 U_2N_3 体系的结果 (见表 1). U_2N_3 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 节), 尽管 UN 中迁移构型复杂 (见图 7(e)), 但这是由于局部形成 U_2N_3 相所致, 并未显著提升整体迁移能力.

综上, UN 向 U_2N_3 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 U_2N_3 中结构性空位构成规则网络, 原子迁移仅沿 $\langle 100 \rangle$ 方向. $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ 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, 从原子尺度系统地研究了 UN 的氧化行为, 重点分析了 UN 向 U_2N_3 转变的过程, 以及 U_2N_3 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 $\text{U}_2\text{N}_{2.6}$ 和超化学计量 $\text{U}_2\text{N}_{3.4}$ 三种典型成分. 结果表明, 在所考察的成分点附近, $\text{U}_2\text{N}_{3\pm x}$ 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, $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ 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.

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 $\text{UN}_{1.06}\text{O}_{0.06}$			表面 $\text{UN}_{1.1}\text{O}_{0.1}$			晶内 $\text{UN}_{1.06}\text{O}_{0.06}$	晶内 $\text{UN}_{1.1}\text{O}_{0.1}$
	3.42×10^{-8}			9.52×10^{-9}			5.98×10^{-8}	2.50×10^{-8}
$\frac{D_{\text{O}}}{/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})}$	$D_{\text{O}x}$	$D_{\text{O}y}$	$D_{\text{O}z}$	$D_{\text{O}x}$	$D_{\text{O}y}$	$D_{\text{O}z}$		
	2.30×10^{-8}	9.00×10^{-9}	2.28×10^{-9}	2.48×10^{-9}	5.37×10^{-9}	1.67×10^{-9}		
$\frac{D_{\text{N}}}{/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})}$	2.42×10^{-9}			3.2×10^{-9}			1.21×10^{-8}	7.88×10^{-9}
	$D_{\text{N}x}$	$D_{\text{N}y}$	$D_{\text{N}z}$	$D_{\text{N}x}$	$D_{\text{N}y}$	$D_{\text{N}z}$		
	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.

感谢 HZWTECH 提供的计算机机时支持.

附 录

表 A1 UN 与 $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ 体系 Bader 电荷平均值与相对值结果

Table A1. Results of average and relative values of Bader charges in the UN and $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ systems.

	UN		U_2N_3		$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.6}$			$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_1$		
	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

表 A2 600 °C 下 $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ 体系 N 与 O 扩散系数结果

Table A2. Results of diffusion coefficients of N and O in the $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ system at 600 °C.

	$D_{\text{O}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{N}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
U_2N_3		2.10×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.1}$	9.2×10^{-8}	2.57×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.2}$	5.00×10^{-8}	1.93×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.3}$	7.30×10^{-8}	2.20×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.4}$	5.10×10^{-8}	1.85×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.5}$	5.73×10^{-8}	2.53×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.6}$	9.40×10^{-8}	2.45×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.7}$	4.62×10^{-8}	1.73×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.8}$	5.17×10^{-8}	1.83×10^{-8}
$\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_{0.9}$	4.50×10^{-8}	1.55×10^{-8}

参考文献

- [1] Demuth S F 2003 *Prog. Nucl. Energy* **42** 323
- [2] Steinbrueck M, Waeckel N, Jasiulevicius A 2024 Accident Tolerant Fuel: an Update Report 2020–2023[J] *Tollerated: ANT International* pp69–84
- [3] Dell R, Wheeler V, McIver E 1966 *Trans. Faraday Soc.* **62** 3591
- [4] Rudel S S, Deubner H L, Müller M, Karttunen A J, Kraus F 2020 *Nat. Chem.* **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 *M. S. Thesis* (Stockholm: KTH Royal Institute of Technology)
- [7] Sole M J, Van der Walt C 1968 *Acta Metall.* **16** 501
- [8] Jiang A, Zhao Y, Long Z, Hu Y, Wang X, Yang R, Bao H, Zeng R, Liu K 2018 *J. Nucl. Mater.* **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 Mater.* **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 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108171
- [11] Liu F, Song R, Qiu R, Ding X, Sun J 2026 *Phys. Rev. Mater.* **10** 073801
- [12] Ran X N, Lu J B, Sun R 2020 *J. Integr. Technol.* **9** 47 (in Chinese) [冉小能, 鲁济豹, 孙蓉 2020 集成技术 **9** 47]
- [13] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [14] Linstrom P J, Mallard W G 2001 *J. Chem. Eng. Data* **46** 1059
- [15] Ren Z, Wu J, Ma R, Hu G, Luo C 2016 *J. Nucl. Mater.* **480** 80
- [16] Beeler B, Mahbuba K, Wang Y, Jokisaari A 2021 *Front. Mater.* **8** 661387
- [17] Dorado B, Amadon B, Freyss M, Bertolus M 2009 *Phys. Rev. B—Condens. Matter Mater. Phys.* **79** 235125
- [18] Wang X, Qiu R Z, Long Z, Lu L, Hu Y, Liu K Z, Zhang P C 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 17155
- [19] Bocharov D, Gryaznov D, Zhukovskii Y F, Kotomin E 2013 *J. Nucl. Mater.* **435** 102
- [20] $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ ($\text{UN}_{1.6}$ rt) Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2022” in Springer Materials (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)
- [21] Lu L, Li F, Hu Y, Xiao H, Bai B, Zhang Y, Luo L, Liu J, Liu K 2016 *J. Nucl. Mater.* **480** 189
- [22] Liu K, Wang X, Liu J, Hu Y, Zhong H, Pan Q, Luo L, Chen S, Zhang Y, Long Z 2018 *Prog. Surf. Sci.* **93** 47
- [23] Serizawa H, Fukuda K, Ishii Y, Morii Y, Katsura M 1994 *J. Nucl. Mater.* **208** 128
- [24] Masaki N, Tagawa H 1975 *J. Nucl. Mater.* **57** 187

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*)

(Received 3 March 2026; revised manuscript received 6 June 2026)

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 , but 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 $\text{U}_2\text{N}_{3\pm x}$, we examine three representative compositions, including 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, oxygen introduction increases the oxidation states of both U and N, with U being more sensitive. Kinetically, the diffusion coefficients of both N and O in $\text{U}_2\text{N}_3\text{O}_x$ decrease gradually with increasing oxygen content, although the decrease is modest and remains within the same order of magnitude (approximately 10^{-8} cm²/s). Oxygen diffuses slightly faster than nitrogen. In contrast, UN exhibits complex three-dimensional migration pathways involving both $\langle 100 \rangle$ and dual-atom cooperative $\langle 100 \rangle$ migration 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

DOI: 10.7498/aps.75.20260302

CSTR: 32037.14.aps.75.20260302

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



氮化铀氧化机理的微观尺度模拟

赵祎玮 刘福柱 柳文波 雷鹏辉 恽迪

Microscale simulation study on the oxidation mechanism of uranium nitride

ZHAO Yiwei LIU Fuzhu LIU Wenbo LEI Penghui YUN Di

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 200803 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260302

CSTR: 32037.14.aps.75.20260302

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260302>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铀铌合金神经网络势函数构建及其低温时效性质的分子动力学

Construction of neural network potential for uranium–niobium alloy and molecular dynamics of its low–temperature aging behaviors

物理学报. 2025, 74(5): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241084>

氮化铀核燃料烧结过程的相场模拟

Phase–field simulation of sintering process of uranium nitride nuclear fuel

物理学报. 2026, 75(4): 056102 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20250754>

基于深度学习势函数的 $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}+\text{AlCl}_3$ 离子液体扩散动力学性质的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of diffusion dynamic behavior in $[\text{EMIm}]^+\text{Cl}+\text{AlCl}_3$ ionic liquid based on deep learning potential function

物理学报. 2025, 74(19): 198201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250818>

水氧混合环境中碳化硅表面高温氧化行为的分子动力学研究

Molecular dynamics study on high–temperature oxidation behavior of silicon carbide surfaces exposed to water/oxygen mixtures

物理学报. 2026, 75(10): 198201 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251753>

一氧化碳气体黏度微观机理研究

Microscopic mechanism on viscosity of carbon monoxide

物理学报. 2025, 74(15): 153101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250417>

氮化硅微波高温介电函数深度学习分子动力学模拟

Deep learning molecular dynamics simulation on microwave high–temperature dielectric function of silicon nitride

物理学报. 2022, 71(24): 247803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221002>