

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КУБИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ UO_2

© 2013 Р.Ю. Махмуд-Ахунов, М.Ю. Тихончев, В.В. Светухин

Ульяновский государственный университет

Поступила в редакцию 26.11.2013

С помощью молекулярно-динамического моделирования проведено исследование фазовых переходов кубических нанокристаллов диоксида урана. Моделирование проведено на основе парных потенциалов параметрами, зависящими от температуры. Рассмотрены процессы суперионного перехода и плавления. Рассчитаны соответствующие температуры для нанокристаллов в диапазоне размеров 2,2 – 5,5 нм. Ключевые слова: молекулярная динамика, диоксид урана, плавление нанокристаллов/

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид урана является наиболее распространенным топливом в современных ядерных реакторах. Из таблеток диоксида урана формируются топливные сердечники тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) [1]. Во время эксплуатации таблетки подвергаются воздействию высоких температур и давления, облучению, механическим нагрузкам. При номинальной мощности реактора температура на оси ТВЭЛа может превышать 2000 К, а давление газообразных продуктов деления урана внутри герметичного ТВЭЛа может достигать 80-100 атм [2].

Экспериментально процессы, происходящие в топливе при температурах близких к критическим, слабо изучены, поэтому моделирование служит хорошим источником для получения новой информации.

В данной работе с помощью молекулярно-динамического моделирования исследуются фазовые переходы наноразмерных кристаллов диоксида урана.

1. МЕТОД РАСЧЕТА

Моделирование проводилось с использованием программного комплекса DL_POLY [3]. В качестве модели был выбран кубический кристалл со свободными границами (нулевые граничные условия) Транслируемая ячейка была выбрана в виде кубического кристалла со структурой флюорита. Кристаллиты строились путем

Махмуд-Ахунов Руслан Юсупович, младший научный сотрудник НИТИ УлГУ. E-mail: rusmru@yandex.ru

Тихончев Михаил Юрьевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией компьютерного моделирования неорганических материалов. E-mail: tikhonchev@sv.ulsu.ru

Светухин Вячеслав Викторович, доктор физико-математических наук, профессор, директор НИТИ. E-mail: slava@sv.ulsu.ru

трансляции элементарной ячейки по трем направлениям. В табл. 1 приведены размеры моделируемых кристаллитов и соответствующее число атомов в них.

Потенциал межатомного взаимодействия был выбран в форме Борна-Майера, что обеспечило минимальный набор параметров, некоторые из которых взяты в виде кусочно-линейных медленноменяющихся функций температуры:

$$U_{eff}(r_{ij}, T) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_i(T)z_j(T)e^2}{r_{ij}} + f(T)(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6}, \quad (1)$$

где первое слагаемое соответствует кулоновскому взаимодействию, а второе и третье — потенциалу Борна-Майера [4]. Значения независимых от температуры параметров потенциала были взяты из работы [5]. Параметры $z(T)$ и $f(T)$ задаются в виде кусочно-линейных функций:

$$\begin{cases} z(T) = z_0 \left[1 + \alpha \frac{T_0 - T}{T_0} \right], \text{ где } \alpha = \begin{cases} 9,6092 \cdot 10^{-3}, T < T_0 \\ 29,27444 \cdot 10^{-3}, T > T_0 \end{cases}, z_0 = 1, 192966, T_0 = 2666K \\ f(T) = f_0 \left[1 + \beta \frac{T_0 - T}{T_0} \right], \text{ где } \beta = \begin{cases} 9,34793 \cdot 10^{-2}, T < T_0^* \\ 2,59565 \cdot 10^{-1}, T > T_0^* \end{cases}, f_0 = 0,3540625, T_0^* = 2627K \end{cases} \quad (2)$$

Более подробно вопросы обоснования температурной зависимости указанных параметров потенциала рассмотрены в наших предыдущих работах [7, 8].

2. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ

Для идентификации точки плавления в молекулярной динамике существует несколько методов. Наиболее распространенные следующие: анализ вида радиальной функции распределения

Таблица 1. Моделируемы кристаллы

Размер, эл ячеек	4x4x4	5x5x5	6x6x6	8x8x8	10x10x10
Размер, нм	2,2	2,7	3,3	4,4	5,5
Количество атомов	768	1500	2592	6114	12000

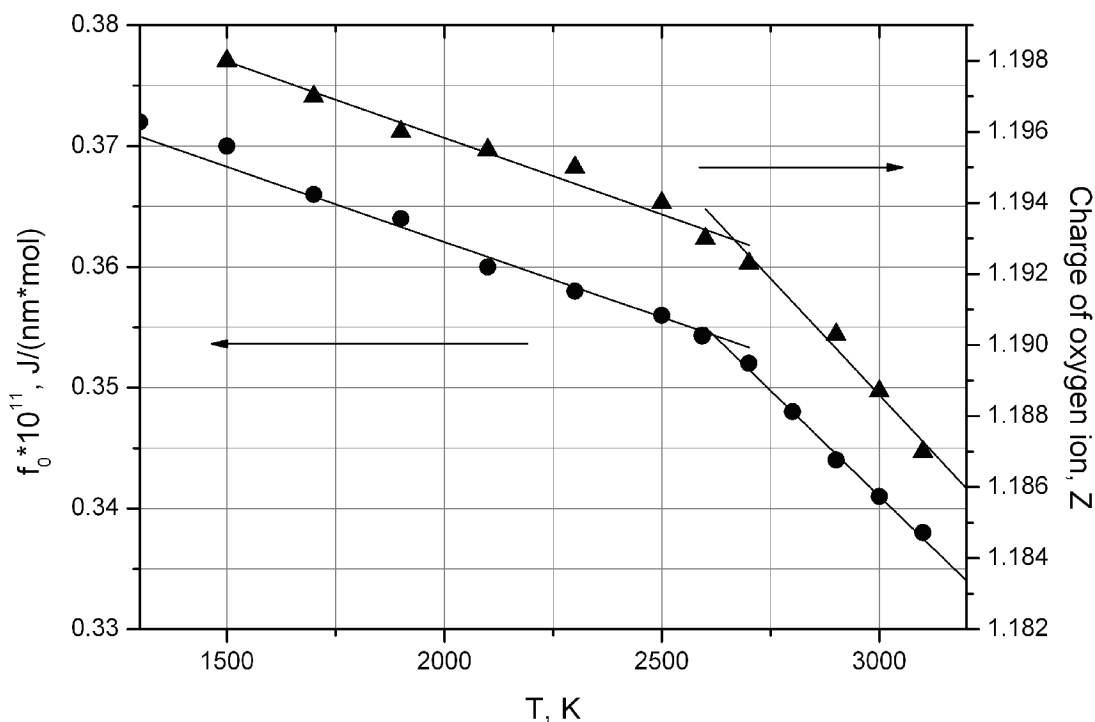


Рис. 1. Зависимость параметра f и дробного заряда иона кислорода от температуры и кусочно-линейная аппроксимация с переходом вблизи точки 2670 К [6]

(РФР), метод структурного фактора; анализ изменения энтальпии (метод калориметрической кривой).

1) РФР вычисляется по формуле [9]:

$$g(R) = \frac{V N(R, \Delta R)}{N 4\pi R^2 \Delta R}, \quad (3)$$

где N – число частиц моделируемого кристалла $N(R, \Delta R)$ – число частиц находящихся в сферическом слое шириной ΔR .

Вид РФР позволяет качественно оценить находится ли материал в расплавленном или кристаллическом состоянии. Для упорядоченного состояния кристалла РФР представляет собой последовательность резких четких пиков, положение которых соответствует закономерности расположения атомов. Следует отметить, что первый пик присутствует всегда, в любом фазовом состоянии, тогда как второй и последующие пики при высоких температурах становятся более пологими и полностью исчезают, когда кристалл переходит в расплавленное состояние.

2) Метод структурного фактора основан на анализе динамики изменения величины

$|S_\alpha(\vec{k})|^2$, которая вычисляется как нормированный квадрат модуля структурного фактора отдельно для подрешеток урана и кислорода в направлениях (001), (010) и (100) в соответствии с формулой [10]:

$$|S_\alpha(\vec{k})|^2 = \frac{1}{N^2} \left[\left(\sum_{n=1}^N \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \right)^2 + \left(\sum_{n=1}^N \sin(\vec{k} \cdot \vec{r}_n) \right)^2 \right], \quad (4)$$

где индекс α – соответствует атомам урана или кислорода, N – количество атомов в системе, вектор \vec{k} – вектор обратной решетки, \vec{r}_n – радиус-вектор атома системы.

При 0 К кристалл представляет собой идеальную структуру, структурный фактор которой равен единице. Напротив, при высоких температурах для расплавленного состояния квадрат

модуля структурного фактора стремиться к нулю, а его численные оценки колеблются в диапазоне 0,01-0,04.

3) В методе энтальпии фазовый переход идентифицируется по резкому скачку на температурной зависимости $H(T)$. В нашей предыдущей работе [11], посвященной моделированию плавления диоксида урана эти методы рассмотрены более подробно.

3. ОПИСАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для ионного кристалла диоксида урана характерно наличие суперионного перехода. Поскольку масса иона урана многократно превосходит массу иона кислорода, то кислород в решетке более подвижен. То есть подрешетка кислорода оказывает менее стабильной и для перевода её в расплавленное состояние требуется меньше энергии. Явление расплавления анионной подрешетки на фоне относительно упорядоченной катионной подрешетки и называется суперионным переходом. Этот эффект был впервые обнаружен экспериментально Бредингом [12] позже подтвержден в других работах.

При исследовании фазовых переходов проводилось ступенчатое нагревание кристаллитов с шагом 100 К. На рис. 2 представлена зависимость структурного фактора от температуры для нанокристалла $5 \times 5 \times 5$. При температуре 2000 К значение $S(k)$ для кислородной подрешетки падает до значения порядка 0,03 относительных единиц. Это означает, что решетка расплавилась (суперионный переход). Для урановой подрешетки же $S(k)$

опускается до таких значений при температуре 2600 К, что соответствует плавлению. Об это свидетельствует и резкий скачок энтальпии (рис. 3), наблюдающийся при той же температуре.

Необходимо отметить, что при температуре 2100 К происходит трансформация нанокристалла: кубический кристалл, ограниченный плоскостями типа (100), принимает форму октаэдра (рис. 4). С этим связан скачок структурного фактора для ионов урана при данной температуре (рис. 2). Поверхность кристалла ограничена уже 4-мя плоскостями типа (111) и двумя типа (100). Вероятно, что при более длительной релаксации кристалл примет форму правильного октаэдра. Этот эффект также был зафиксирован в работе [13], где авторы, проводя МД моделирование нанокристалла, наблюдали подобную трансформацию для кристалла $8 \times 8 \times 8$ при температуре 2200 К.

Применяя аналогичную методику и рассуждения были, найдены температуры фазовых переходов для кристаллов других размеров. Результаты приведены в табл. 2. Также для сравнения в таблице указаны результаты МД расчета, полученные в работе [14].

Поскольку шаг по температуре на всех зависимостях составлял 100 К, то в качестве оценки абсолютной погрешности было выбрано значение ± 50 К. Приведенные экспериментальные значения критических температур относятся к макрокристаллам, а для нанокристаллов в литературе данных нет. Однако следует ожидать эффект снижения температуры плавления при переходе к наноразмерным системам.

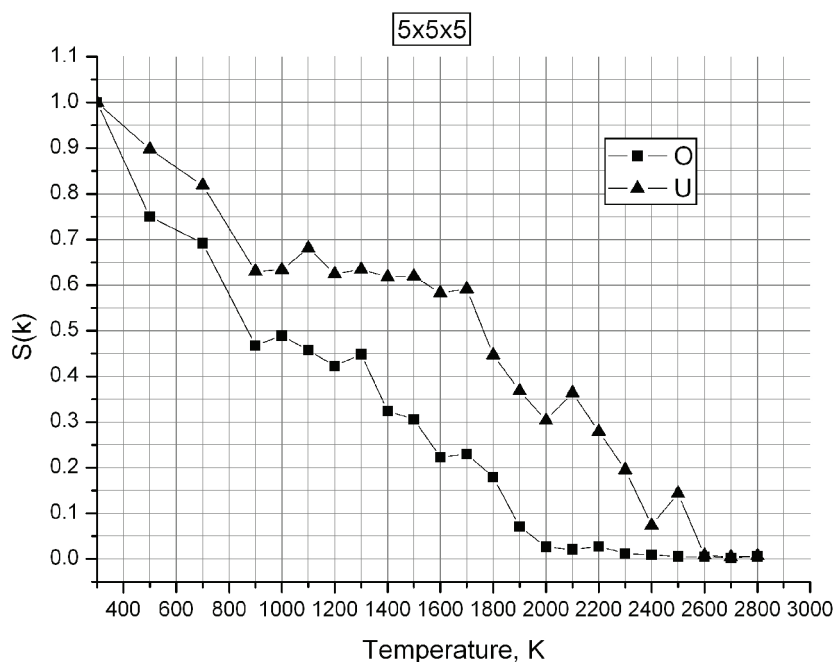


Рис. 2. Зависимость структурного фактора от температуры для кислородной и урановой подрешетки нанокристалла UO_2

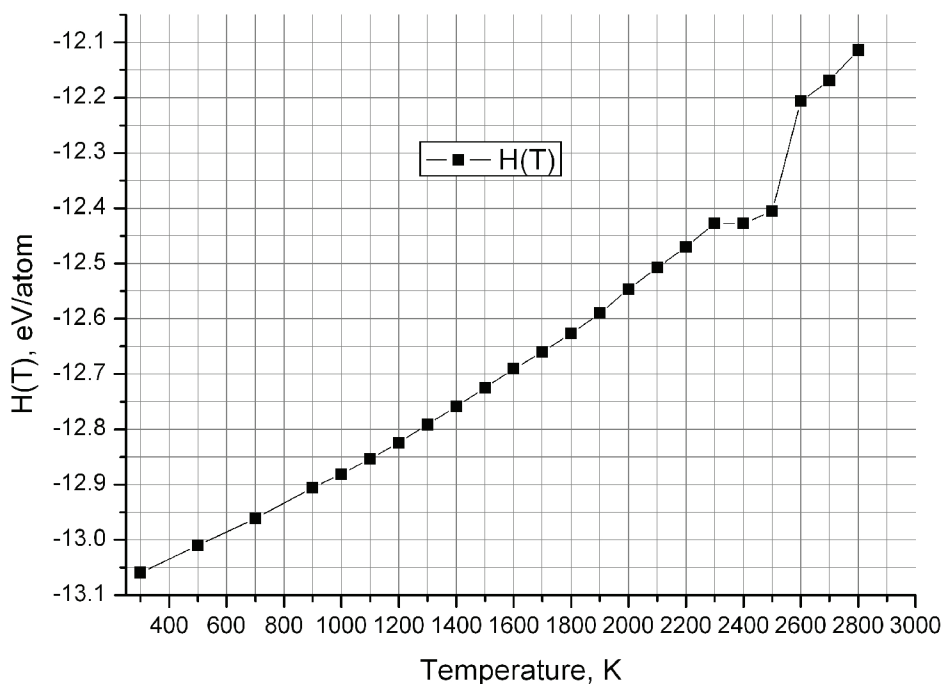


Рис. 3. Зависимость энтальпии от температуры для нанокристалла 5x5x5

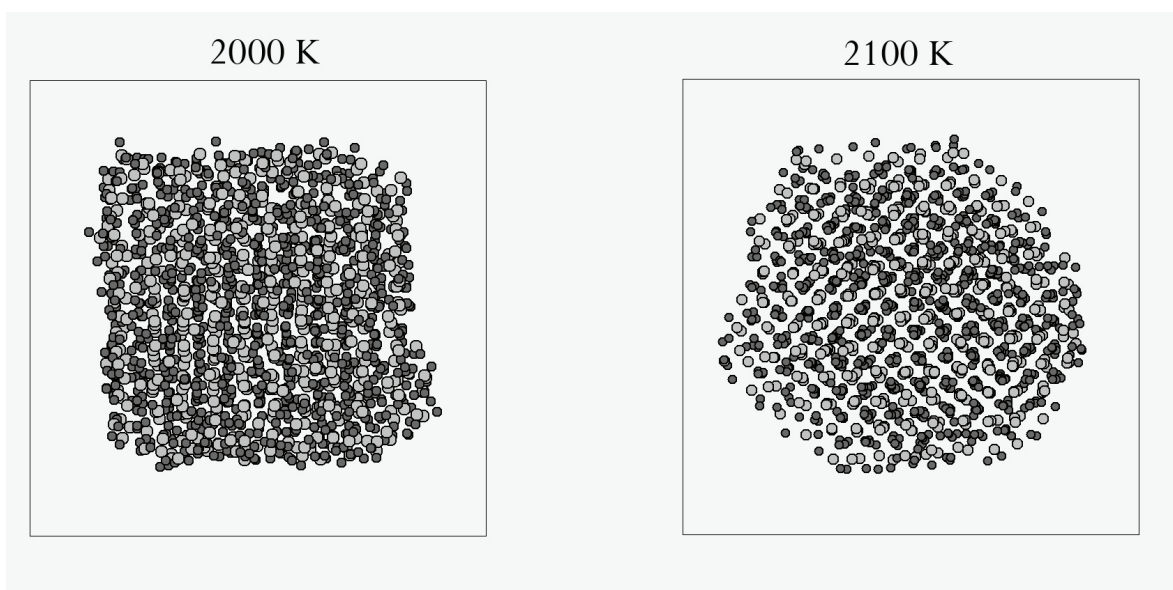


Рис. 4. Изменение формы нанокристалла от кубической к октаэдральной

Таблица 2. Температуры фазовых переходов для кубических нанокристаллов

Размер, нм (число ионов)	Суперионный переход T_λ , К	Плавление T_m , К	
		Данная работа	Результаты работы [13]
2,2 (786)	1800	2300	2040
2,7 (1500)	2000	2600	2385
3,3 (2592)	2400	2700	2680
4,4 (6144)	2500	2800	2955
5,5 (12000)	2600	2800	3050
Эксперименты	2670 [6]	$3150 \pm 20, 3138 \pm 15, 3113 \pm 20$ [6]	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода молекулярной динамики были рассчитаны температуры фазовых переходов нанокристаллов в диапазоне размеров 2,2 – 5,5 нм. С уменьшением размера происходит снижение температур суперионного перехода и плавления. Установлено, что вблизи точки плавления происходит трансформация нанокристаллов: кубический кристалл принимает форму октаэдра.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания на 2012-2014 гг., федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», а также при частичной поддержке гранта РФФИ: проект № «12-08-97076-р_поволжье_а».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кесслер Г. Ядерная энергетика [пер. с англ.]. М.: Энергоиздат, 1986. 264 с.
2. Дементьев Б.А. Ядерные энергетические реакторы: Учебник для вузов. М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.
3. The DL POLY 4 User Manual [Электронный ресурс]. URL: ftp://ftp.dl.ac.uk/ccp5/DL_POLY/DL_POLY_4.0/DOCUMENTS/USRMAN4.03.pdf (дата обращения: 21.03.1012).
4. Born M., Mayer J.E. // Z. Phys. 1932. Bd 75. S. 1-18.
5. Evaluation of Thermal Conductivity Hyperstoichiometric UO_{2+x} by Molecular Dynamics Simulation/ S. Yamasaki, T. Arima, K. Idemitsu and others //

- International Journal of Thermophysics. 2007. V.28. №2. P.661-673.
6. Thermophysical Properties Database of Materials for Light Water Reactors and Heavy Water Reactors. IAEA (2006) [Электронный ресурс]. URL: http://www.pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1496_web.pdf (дата обращения 01.03.1012).
7. Построение температурно-зависимого потенциала межчастичного взаимодействия для диоксида урана/ Назорнов, Ю.С. Махмуд-Ахуннов, Ю.М. Тихончев и др. // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки // 2010. №3. С.156-164.
8. О температурной зависимости межатомного при молекулярно-динамическом моделировании свойств диоксида урана/ Ю.С. Назорнов, Р.Ю. Махмуд-Ахуннов, В.В. Светухин и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Математическое моделирование физических процессов. 2010. Вып.10. С. 27-34.
9. MD simulations of melting in 2D LJ systems. [Электронный ресурс]. URL: http://fliiby.com/file/65867/j9jh9eokml.html (дата обращения: 10.06.1012)
10. Radial distribution function – Wikipedia. [Электронный ресурс]. URL: http://en.wikipedia.org/wiki/Radial_distribution_function (дата обращения 12.05.1012).
11. Моделирование поверхностных свойств нанокристаллического диоксида урана методом молекулярной динамики/ Р.Ю. Махмуд-Ахуннов, М.Ю. Тихончев, В.В. Светухин // ЖТФ. 2013. Т.83. Вып. 8. С. 8 – 13.
12. Dworkin A.S., Bredig M.A. // Journal of Physical Chemistry 72, 1277 (1968).
13. Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. Molecular dynamics simulation of UO₂ nanocrystals surface // Journal of Nuclear Materials. 2012. V. 421, Issues 1–3. P. 1–8.
14. Boyarchenkov A.S., Potashnikov S.I., Nekrasov K.A., Kupryazhkin A.Ya. Molecular dynamics simulation of UO₂ nanocrystals melting under isolated and periodic boundary conditions// Journal of Nuclear Materials. 2012. V. 427, Issues 1–3. P. 311–322.

PHASE TRANSITIONS OF NANOCRYSTALS URANIUM DIOXIDE

© 2013 R.Y. Makhmud-Akhunov, M.Y. Tihonchev, V.V. Svetuhin

Ulyanovsk State University

In this paper simulated with molecular dynamics the phase transitions of nanoscale crystals of uranium dioxide. Simulation is carried out on the basis of pair potentials with parameters depending on the temperature. Superionic transition and melting are considered. For nanocrystals in size range 2.2 - 5.5 nm was calculated the phase transition temperature.

Key words: molecular dynamics, uranium dioxide, melting point of nanocrystals.

Ruslan Makhmud-Akhunov, Associate Research Fellow at the Technological Research Institute. E-mail: rusmru@yandex.ru
Mikhail Tikhonchev, Candidate of Physics and Mathematics, Head at the Non-Organic Materials Behaviour Modelling Laboratory. E-mail: tikhonchev@sv.ulsu.ru
Viacheslav Svetukhin, Doctor Physics and Mathematics, Professor, Director. E-mail: slava@sv.uven.ru