

01;05

## Самодиффузия кислорода в сверхстехиометрическом диоксиде урана в области суперионного фазового перехода

© А.Я. Купряжкин, Д.Г. Светличный, А.Н. Жиганов

Уральский государственный технический университет — УПИ им. первого президента России Ельцина Б.Н.,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: kopr@dpt.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 6 мая 2010 г.)

Методом молекулярной динамики (МД) с использованием потенциала парного взаимодействия, восстановленного по данным теплового расширения решетки  $\text{UO}_2$ , проведено исследование самодиффузии кислорода в области суперионного перехода (1300–3000 К) для кристаллов сверхстехиометрического диоксида урана —  $\text{UO}_{2+x}$ . Показано, что для всех исследованных составов ( $x = 0.000, 0.008, 0.03$ ) на температурной зависимости коэффициентов самодиффузии кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$  ( $\ln(D) = f(1/T)$ ) могут быть выделены три температурных участка, соответствующие кристаллическому, переходному и суперионному состояниям  $\text{UO}_{2+x}$ , описываемым аррениусовскими зависимостями. При низкой температуре (1300–1820 К) энергии активации диффузии кислорода для указанных выше составов равны  $2.66 \pm 0.44$ ,  $1.33 \pm 0.1$ ,  $1.0 \pm 0.09$  eV соответственно. В начале переходной области энергии активации для указанных составов возрастают до значений  $3.40 \pm 0.11$ ,  $2.24 \pm 0.1$ ,  $1.66 \pm 0.6$  eV. В области суперионного состояния энергия активации самодиффузии кислорода для всех исследованных составов в пределах погрешности одинакова —  $1.25 \pm 0.15$  eV. Показано, что при увеличении содержания кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$  температура фазового перехода существенно снижается и при  $x = 0.2$  может достигать 1600 К. Проведено сравнение с данными экспериментальных низкотемпературных измерений коэффициентов диффузии кислорода, данными моделирования  $\text{UO}_2$  на графических процессорах, указывающее на совпадение результатов.

Сравнением концентрации МД-зависимостей коэффициентов диффузии кислорода с экспериментом показано, что их количественные расчеты в  $\text{UO}_{2+x}$  при используемом типе потенциала возможны лишь до составов с  $x < 0.03$ .

### Введение

Радиационная стойкость оксидного ядерного топлива на основе диоксида урана в существенной мере определяется содержанием и подвижностью ионов кислорода, лимитирующей скоростью отжига образующихся при облучении дефектов кристаллической решетки. Особенностью кристаллов  $\text{UO}_2$ , обладающих флюоритной структурой, является наличие при температурах, близких к температуре плавления ( $0.8T_m$ ), перехода в суперионное состояние (см., например [1,2]), связанного с полным разупорядочением кислородной подрешетки.

С другой стороны, известно, что увеличение содержания кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$  приводит к существенному снижению температуры плавления кристаллов [3]. Следовательно, в  $\text{UO}_{2+x}$  следует ожидать смещения суперионного перехода в сторону низких температур, структурного разупорядочения кислородной подрешетки с ростом содержания кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$  и соответствующего изменения коэффициентов самодиффузии кислорода.

Экспериментальное исследование структурного разупорядочения и диффузии кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$  при высокой температуре затруднительно, поэтому представляет интерес моделирование этих процессов методами молекулярной динамики (МД).

Проведенные нами [4] и авторами работы [5] исследования выполнены методом МД для достаточно широ-

кого интервала температур и составов  $\text{UO}_{2+x}$ , однако в первом случае (см. [14]), несмотря на удовлетворительное совпадение результатов МД-моделирования с экспериментальными данными при низкой температуре и высоком содержании кислорода [6], не совсем корректно описывается поведение коэффициентов диффузии кислорода при малом его содержании при высокой температуре. Во втором случае (см. [5]) переход в суперионное состояние даже в исходном кристалле  $\text{UO}_2$  не регистрируется, хотя температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода вплоть до температуры плавления совпадают в пределах погрешности с экстраполированными с низких температур экспериментальными данными [7]. Кроме того, низкотемпературные данные по диффузии кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$ , полученные в данной работе [5] методом МД, сильно отличаются от низкотемпературных экспериментальных данных [6], а применяемые в этой работе потенциалы межчастичных взаимодействий не позволяют смоделировать плавление диоксида урана при температуре, сколько-нибудь близкой к реальной температуре плавления кристалла  $\text{UO}_2$ .

Указанные недостатки связаны с вполне корректно выбранными потенциалами взаимодействия в моделируемых кристаллах, поэтому представляет интерес выяснить возможности моделирования указанных процессов с потенциалами взаимодействия, восстановленными из экспериментальных данных по тепловому расширению решетки диоксида урана [8].

Кроме того, ввиду низких коэффициентов диффузии кислорода (вплоть до  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с) представляет интерес сравнить возможности моделирования таких процессов с помощью обычных, центральных (CPU) и более быстрых, графических (GPU), процессоров ЭВМ.

## Методика проведения МД-эксперимента

Для проведения МД-экспериментов использовали модель ионного кристалла с нулевыми граничными условиями (НГУ) — кристалл в вакууме. Число ионов в стехиометрическом кристалле  $\text{UO}_{2.00}$  — 6144.

Взаимодействие между частицами описывали с помощью парного потенциала взаимодействия:

$$U_{ij}(r_{ij}) = k_e \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (1)$$

Здесь первый член описывает кулоновское взаимодействие ионов с зарядами —  $ze$ , второй — отталкивание, третий — притяжение за счет дисперсионных сил,  $k_e$  — системная константа.

Параметры потенциалов межчастичных взаимодействий ( $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $C_{ij}$ ) восстановлены по температурной зависимости периода решетки реального кристалла  $\text{UO}_2$  [8]. Заряды ионов урана для восстановленного таким способом потенциала составили  $+2.74492e$  для урана и  $-1.37245e$  — для кислорода. Следует отметить, что указанные значения зарядов находятся в удовлетворительном согласии с результатами квантово-химических расчетов ( $+2.97e$  для ионов урана и  $-1.52e$  для ионов кислорода) [9]. Параметры потенциала короткодействующего взаимодействия приведены в табл. 1. Как показано в работе [10], указанные параметры потенциалов в сравнении со всеми используемыми до сих пор параметрами [3,5] наилучшим образом описывают микро- и макроскопические характеристики  $\text{UO}_2$ .

Численное решение уравнений движения в методе МД проводили с помощью метода Эйлера (см., например [2]). Величину временного шага принимали равной  $5 \cdot 10^{-15}$  с. Для уменьшения влияния поверхности на объемные исследования расчеты искомых объемных параметров проводили только для внутренней части объема кристалла. Исследования проводили для  $\text{UO}_{2+x}$  при  $x = 0.008-0.24$ . Сверхстехиометрический кристалл создавали путем размещения дополнительных ионов кислорода в междоузлия исходной решетки диоксида урана исходного состава, имеющего структуру флюорита.

Среднеквадратичные смещения (СКС) ионов рассчитывали по соотношению:

$$\langle \Delta r^2 \rangle_\alpha = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i \in \alpha} |\mathbf{r}_i^n - \mathbf{r}_i^0|^2, \quad (2)$$

где суммирование идет по частицам сорта  $\alpha$  для шага  $n$ .

**Таблица 1.** Параметры потенциалов межчастичного взаимодействия для  $\text{UO}_2$  [10]

Параметры потенциала	$A_{ij}$ , eV	$B_{ij}$ , $10^{-10}$ м <sup>-1</sup>	$C_{ij}$ , eV · $10^{-60}$ eV · м <sup>6</sup>
U—O	873.1065674	0.359214	0
O—O	50211.73828	0.181159	74.796

Эффективный коэффициент диффузии ионов кислорода определяли из временной зависимости СКС по соотношению Эйнштейна:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r^2 \rangle = 6D_{\text{эфф}} t + \text{const}. \quad (3)$$

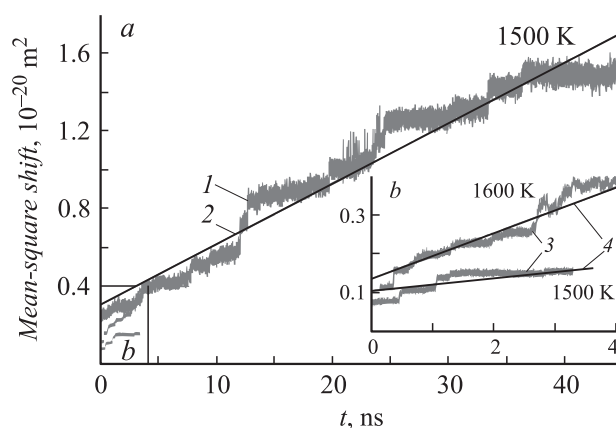
Разупорядочение в моделируемых кристаллах анализировали по характеру поведения соответствующих радиальных функций

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

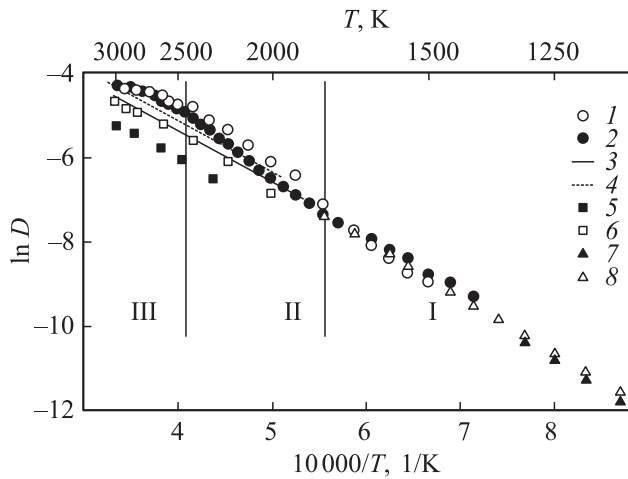
где  $N(r, \Delta r)$  — число частиц в сферическом слое толщиной  $\Delta r$ , находящемся на расстоянии  $r$ ,  $V$  — объем,  $N$  — число частиц моделируемого кристаллита.

## Результаты МД-экспериментов и их обсуждение

С целью оценки достоверности получаемых низких коэффициентов диффузии кислорода (до  $1 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с) на рис. 1 для сравнения приведены результаты расчетов СКС ионов кислорода, выполненных нами на обычном центральном процессоре ( $T = 1500, 1600$  К, рис. 1, *b*), и результаты расчетов на более производительном (более чем в 100 раз) графическом процессоре ( $T = 1500$  К, рис. 1, *a*) [8,10].



**Рис. 1.** Сравнение характера СКС кислорода в  $\text{UO}_2$ , полученных на различных процессорах. 1 — GPU [8], 2 — аппроксимация GPU, 3 — CPU, настоящая работа, 4 — аппроксимация CPU.



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода в  $\text{UO}_2$ . Метод МД: 1 — настоящая работа (CPU), 2 — (GPU) [8], 3 — потенциал Морелона [5], 4 — потенциал Базака [5], 5 — НГУ [11], 6 — ПГУ [2]; эксперимент: 7 — Матцке [7], 8 — Мэрин [12].

Из данных рис. 1 следует, что несмотря на существенное превосходство в быстродействии GPU и большие интервалы времени моделирования по сравнению с CPU, при реальных временах МД-моделирования возможно получение достоверных данных для низкоскоростных диффузионных процессов на CPU за счет увеличения времени моделирования. Так, сравнение рассчитанных по СКС для различных температур значений коэффициентов самодиффузии ионов кислорода по соотношению (3) показало совпадение в пределах погрешности расчетов значений коэффициентов диффузии для CPU и GPU (рис. 2, зависимости 1, 2).

На рис. 2 для сравнения приведены результаты МД-моделирования для ранее использованных нами потенциалов взаимодействия для периодических граничных условий (ПГУ) [2] (рис. 2, кривая 6) с заданием экспериментального периода решетки, нулевых граничных условий для нанокристалла [11] (рис. 2, кривая 5), жестких ПГУ с различными потенциалами (Морелона и Базака), используемыми авторами работы [5], и экспериментальные данные, имеющиеся только для низких температур [7,12] (рис. 2, кривые 7, 8).

Как следует из сравнения с данными работ [2,5,11], наличие участка с суперинионным переходом зарегистрировано только в работе [2], что связано с заданием при МД-моделировании в ПГУ экспериментальных значений периода решетки  $\text{UO}_2$  для разных температур (жесткие граничные условия). Дополнительно следует отметить, что наибольшее различие между экспериментальными и полученными методом МД значениями периодов решетки с помощью использованных ранее потенциалов межчастичных взаимодействий наблюдалось именно при высоких температурах, в области суперинионного фазового перехода (см., например, [11]).

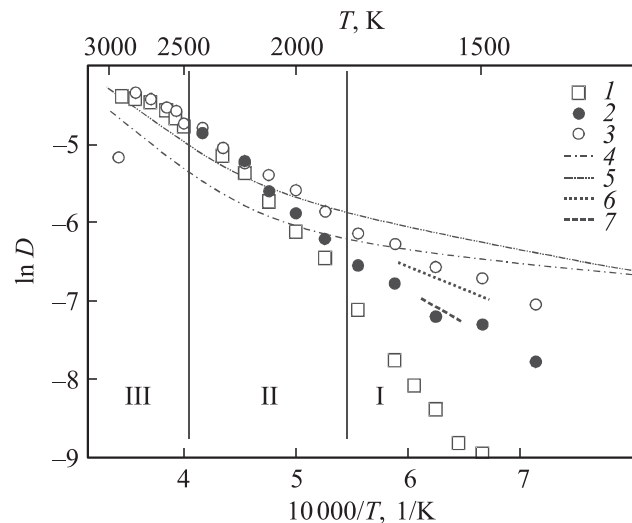
Используемый в настоящей работе потенциал восстановления по данным температурной зависимости периода решетки  $\text{UO}_{2.00}$  [8] и наилучшим образом описывает ее поведение. Поэтому на полученных в настоящей работе (CPU) и работах [8,10] (GPU) зависимостях  $\ln D = f(1/T)$  (рис. 2) можно, как и на кривых электропроводности суперинионных кристаллов (см., например, [12]), выделить три участка, соответствующие диффузии анионов в кристаллическом состоянии — I, переходной области — II, суперинионном состоянии — III. При этом при низких температурах данные настоящей работы и работы [8] хорошо согласуются с результатами экспериментов [7,12] (см. табл. 2, № 1, 4, 5). Все остальные кривые, полученные методом МД, в пределах погрешности воспроизводят экстраполяцию экспериментальной низкотемпературной зависимости коэффициента диффузии в области высоких температур.

Во всех указанных областях, исключая переходную (II), температурная зависимость эффективных коэффициентов самодиффузии кислорода хорошо описывается экспонентой

$$D_{\text{eff}} = D_0 \exp \left\{ -\frac{E_{\text{eff}}^D}{kT} \right\}. \quad (5)$$

Значения предэкспоненциального множителя ( $D_0$ ) и эффективной энергии активации диффузии ( $E_{\text{eff}}^D$ ) приведены в табл. 2. Для переходной области (II) в случае  $\text{UO}_{2.0}$  обработан только начальный участок.

На рис. 3 приведены результаты настоящей работы по МД-моделированию диффузии кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$  ( $x = 0; 0.008; 0.03$ ) в сравнении с результатами (МД) авторов работы [5], использовавших различные потенциалы (Морелона, Базака) для состава  $x = 0.01$  и данными низкотемпературных экспериментов [6,7] для составов



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$ . Метод МД. Настоящая работа: 1 —  $\text{UO}_{2.00}$ , 2 —  $\text{UO}_{2.008}$ , 3 —  $\text{UO}_{2.03}$ . Работа [5]: 4 — потенциал Морелона, 5 — потенциал Базака;  $x = 0.02$ . Эксперимент: 6 —  $\text{UO}_{2.01}$  [7], 7 —  $\text{UO}_{2.03}$  [6].

**Таблица 2.** Значения рассчитанных (МД) в настоящей работе и экспериментальных данных параметров коэффициентов диффузии кислорода в  $UO_{2+x}$ 

№	$x$ в ( $UO_{2+x}$ )	Температура, К	$D_0$ , $cm^2s^{-1}$	$E_{\text{эф}}^D$ , eV	Фазовое состояние
1	0.000	1500–1800	$(1.5^{+33.4}_{-1.44})$	$2.66 \pm 0.44$	Кристалл
2		1700–1900	$(2.13^{+2.63}_{-1.17}) \cdot 10^2$	$3.4 \pm 0.11$	Переходное
3		2400–3000	$(7.5^{+5.6}_{-3.2}) \cdot 10^{-3}$	$1.27 \pm 0.15$	Суперионное
4		1100–1500	1.44	2.74	Кристалл (эксперимент) [7]
5		1053–1523	0.26	2.6	Кристалл (эксперимент) [12]
6	0.008	1400–1600	$(1.13^{+34.0}_{-1.09}) \cdot 10^{-3}$	$1.33 \pm 0.14$	Кристалл
7		1600–2200	$(0.63^{+0.60}_{-0.31})$	$2.24 \pm 0.11$	Переходное
8		2400–2800	$(5.48^{+1.95}_{-1.44}) \cdot 10^{-3}$	$1.23 \pm 0.07$	Суперионное
9	0.01	1490–1666	$0.87 \cdot 10^{-3}$	1.3	Кристалл (эксперимент) [6]
10	0.03	1300–1600	$(0.42^{+0.46}_{-0.22}) \cdot 10^{-3}$	$1.00 \pm 0.09$	Кристалл
11		1600–2400	$(4.04^{+1.84}_{-1.26}) \cdot 10^{-2}$	$1.66 \pm 0.06$	Переходное
12		2400–2800	$(6.31^{+4.98}_{-2.79}) \cdot 10^{-3}$	$1.24 \pm 0.13$	Суперионное
13		1493–1667	$0.84 \cdot 10^{-3}$	1.0	Кристалл (эксперимент) [6]

с  $x = 0.01, 0.03$ . Как следует из данных рисунка, с ростом  $x$  значения эффективных энергий активации диффузии кислорода, определяемых по наклону прямой  $\ln D = f(1/T)$  в областях (I–II) приближаются к значению  $E_{\text{эф}}^D$  в области суперионного состояния.

Полученные в настоящей работе результаты (рис. 3, кривые 2, 3) в пределах погрешности измерений совпадают с экспериментальными данными работ [7,12] (рис. 3, кривые 6, 7) как для  $UO_{2.0}$  (табл. 2, № 1, 4, 5), так и для  $UO_{2.01}$  (табл. 2, № 6, 9) и  $UO_{2.03}$  (табл. 2, № 10, 13). При этом рост (от 0 до 0.03) в  $UO_{2+x}$  приводит к уменьшению эффективной энергии активации низкотемпературной диффузии ( $E_{\text{эф}}^D$ ) *jn* 2.66 до 1.00 eV, что обусловлено различной природой разупорядочения в кислородной подрешетке сверхстехиометрического и обычного диоксида урана. Так, для  $UO_{2.00}$  при реализации диффузии анионов кислорода дополнительно к энергии преодоления диффузионного барьера (собственно энергии активации диффузии в элементарном акте —  $E^D$ ) необходимо образование термических антифренкелевских дефектов, на что требуется энергия, равная половине энергии образования антифренкелевской пары ( $0.5E_{\text{af}} = 1.75$  eV [7]). При этом эффективная энергия диффузии будет определяться суммой указанных выше энергий ( $E_{\text{эф}}^D = E^D + 0.5E_{\text{af}}$ ). В сверхстехиометрическом образце  $UO_{2+x}$  аналогичное разупорядочение реализуется без затрат энергии за счет появления избыточных анионов кислорода в междоузлиях кислородной подрешетки. Поэтому разность эффективных энергий активации диффузии кислорода в низкотемпературной области для  $UO_{2.03}$  (табл. 2, № 10) и  $UO_{2.00}$  (табл. 2, № 11) близка к значению  $0.5E_{\text{af}}$  [7] и равна 1.66 eV.

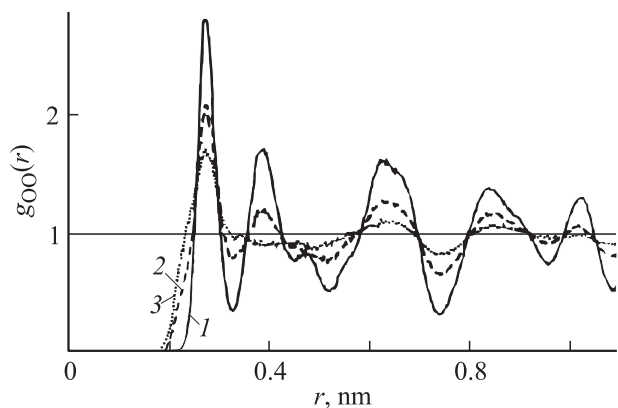
Результаты моделирования авторов работы [5] с различными потенциалами (рис. 3, кривые 4, 5) не согласуются с данными экспериментов (рис. 3, кривые 6, 7).

Рост коэффициентов диффузии при увеличении температуры (область II, рис. 2) с соответствующим ростом энергии активации диффузии (табл. 2, № 2, 8, 13) обуславливается разупорядочением подрешетки кислорода и соответствующим ростом числа анионных вакансий в области размытого фазового перехода.

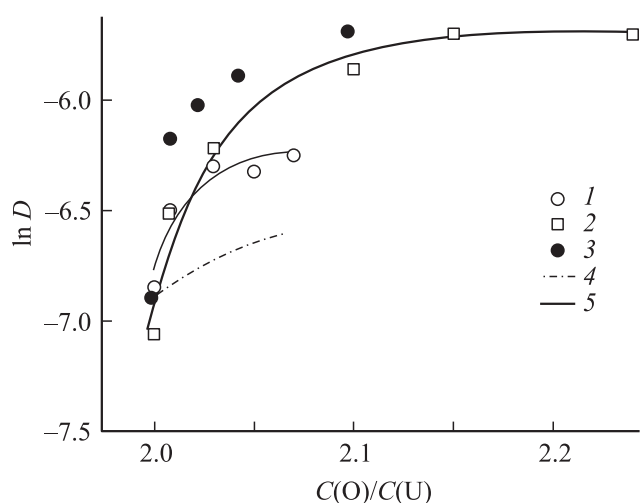
В области III (суперионное состояние) кислородная подрешетка полностью разупорядочена (расплавлена) и эффективная энергия активации диффузии определяется только величиной диффузионного барьера при перескоке (без затрат на образование дефекта при диффузии). Так, энергии активации диффузии кислорода (табл. 2) при высоких температурах (суперионное состояние) равны  $1.25 \pm 0.15$  eV для  $x = 0.00$ ,  $1.23 \pm 0.07$  eV — для  $x = 0.008$ ,  $1.24 \pm 0.13$  eV — для  $x = 0.03$ .

Уменьшение изменения эффективной энергии активации диффузии в области III с ростом  $x$  для сверхстехиометрических кристаллов в сравнении с  $UO_{2.0}$ , помимо, связано с разупорядочением, возникающим в  $UO_{2+x}$  с ростом концентрации кислорода. На это указывает и поведение парной радиальной функции кислорода (рис. 4), подтверждающее практически полное разупорядочение кислородной подрешетки  $UO_{2.0}$  при увеличении  $x$  от 0.0 до 0.2 уже при  $T \geq 1600$  К.

Поведение радиальной функции уже для состава  $UO_{2.03}$  отвечает практически полному плавлению анионной подрешетки кислорода, характеризующейся только ближним порядком, о чем свидетельствует преобладание первого пика (рис. 4). На это же указывает и близость



**Рис. 4.** Парная радиальная функция распределения ионов кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$ .  $T = 1643$  К. 1 —  $\text{UO}_{2.0}$ , 2 —  $\text{UO}_{2.1}$ , 3 —  $\text{UO}_{2.2}$ .



**Рис. 5.** Сравнение рассчитанных (МД) и экспериментальных зависимостей коэффициентов диффузии кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$  ( $T = 1643$  К). 1 — эксперимент [6]; МД моделирование: 2 — настоящая работа, 3 — Морелон [3]; 4 — теория Торна–Уинспу [13]; 5 — аппроксимация.

энергии активации диффузии кислорода при низких температурах в  $\text{UO}_{2.008}$ , равная  $1.33 \pm 0.44$  eV,  $\text{UO}_{2.03}$  ( $1.00 \pm 0.09$  eV) ко всем значениям исследованных  $x$  в  $\text{UO}_{2+x}$  в суперионной области (см. табл. 2, № 3, 8, 12).

На рис. 5 приведены результаты моделирования диффузии кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$ , выполненные в настоящей работе и в работе [3] для одного из использованных в ней потенциалов при  $T = 1643$  К в зависимости от концентрации кислорода. Там же приведены результаты эксперимента [16] и теории [13]. Как следует из сравнения, данные МД-моделирования в пределах погрешности описывают концентрационную зависимость коэффициента диффузии кислорода вплоть до составов  $\text{UO}_{2.03}$ , теория [13] не может описать зависимость  $D(C)$  даже в таких малых пределах изменения концентрации кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$ .

Различие рассчитанных методом МД данных с экспериментом для больших концентраций кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$  связано, по-видимому, с неучтенными изменениями в межчастичных взаимодействиях, вызванных существенным увеличением концентрации кислорода в  $\text{UO}_{2+x}$ .

## Заключение

Таким образом, использование межчастичных потенциалов взаимодействия, восстановленных по температурной зависимости периода решетки  $\text{UO}_{2.0}$ , позволяет до температуры плавления не только выделить на кривой температурной зависимости при малых отклонениях от стехиометрического состава три области, отвечающие кристаллическому, переходному и суперионному состоянию, но и получить количественные оценки коэффициентов диффузии в  $\text{UO}_{2+x}$  вплоть до  $x = 0.03$ , а также прогнозировать полное разупорядочение анионной подрешетки при росте концентрации кислорода до  $x > 0.1$  уже при достаточно низкой температуре  $\sim 1600$  К.

Получение количественных значений коэффициентов самодиффузии кислорода в более широком интервале концентраций ( $x > 0.03$ ) требует соответствующей корректировки потенциалов межчастичных взаимодействий в  $\text{UO}_{2+x}$ .

## Список литературы

- [1] Матвеев Л.В., Вещунов М.С. // ЖЭТФ. 1977. Т. 111. Вып. 2. С. 585.
- [2] Купряжкин А.Я., Жиганов А.Н., Рисованный Д.В., Рисованный В.Д., Голованов В.Н. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 114.
- [3] Manara D., Ronchi C., Sheindlin V., Lewis V., Brykin V. // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 342. P. 148.
- [4] Купряжкин А.Я., Жиганов А.Н., Рисованный Д.В., Рисованный В.Д., Голованов В.Н. // ВАНИТ. 2006. Вып. 1 (66). С. 287.
- [5] Govers K., Lemehov S.L., Hou V., Verwerft V. // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 395. P. 131.
- [6] Belle J. // J. Nucl. Mater. 1969. Vol. 30. P. 3.
- [7] Matzke H.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1987. Vol. 83. P. 1121.
- [8] Потапников В.И., Боярченко А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 5. С. 86.
- [9] Ryhkov M.V., Kupryazhkin A.Ya. // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 384. P. 226.
- [10] Потапников В.И., Боярченко А.С., Некрасов К.А., Купряжкин А.Я. // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 8. С. 43.
- [11] Kupryazhkin A.Ya., Zhiganov A.N., Risovany D.V. et al. // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 372. P. 233.
- [12] Marin J.E., Contamin P. // J. Nucl. Mater. 1969. Vol. 30. P. 16–25.
- [13] Thorn R.J., Winslow G.H. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 2632.