

05;12

## Диффузия кислорода в диоксиде урана в области фазовых переходов

© А.Я. Купряжкин, А.Н. Жиганов, Д.В. Рисованый, В.Д. Рисованый, В.Н. Голованов

Уральский государственный технический университет (УПИ),  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: kupr@dpt.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 8 мая 2003 г.)

Методом молекулярной динамики проведено исследование структуры и диффузии кислорода  $\text{UO}_2$  в области перехода в суперионное состояние (плавления кислородной подрешетки) и плавления кристалла. Получены температурные зависимости коэффициента диффузии двухзарядного аниона кислорода  $\text{UO}_2$ . В кристаллическом состоянии в интервале температур 1800–2600 К зависимость коэффициента диффузии кислорода описывается экспоненциальной зависимостью с энергией активации диффузии  $(2.6 \pm 0.2)$  eV. В суперионном состоянии в интервале 2600–3100 К энергия активации диффузии аниона кислорода понижается до  $(1.88 \pm 0.13)$  eV. В расплаве при температурах 3100–3600 К экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии  $\text{O}^{2-}$  сохраняется, но энергия активации диффузии уменьшается до  $(0.8 \pm 0.2)$  eV. Проведено сравнение с результатами экспериментов других авторов, дающее хорошее (в пределах погрешности эксперимента) совпадение для данных по диффузии кислорода в кристаллической фазе.

### Введение

Прогнозирование свойств окисного ядерного топлива на основе диоксида урана в режимах эксплуатации и пострадиационного отжига предполагает знание коэффициентов массопереноса собственных ионов в  $\text{UO}_2$  в широком диапазоне температур. Особый интерес представляет диффузия кислорода ввиду его высокой подвижности вследствие антифренкелевского характера разупорядочения кристаллической решетки  $\text{UO}_2$  и суперионного перехода (плавление анионной подрешетки) при температурах  $\sim 0.8T_m$  [1]. В связи с трудностями экспериментов имеющиеся экспериментальные данные по диффузии [2] получены для достаточно низких температур, что не позволяет использовать их в области суперионной фазы и тем более после температуры плавления кристалла.

Вместе с тем в работах [3] показана возможность получения данных о характеристиках  $\text{UO}_2$  кислорода методом молекулярной динамики (МД), однако моделирование подвижности кислорода и расчет коэффициента диффузии либо не проводились [3], либо были проведены для двух температур в суперионной фазе с малым числом частиц [4], что не позволяет судить о возможностях метода (МД), используемой модели и достоверности данных, получаемых этим методом. Принципиальным моментом является выяснение возможности использования приближения модели ионного кристалла к описанию процессов массопереноса в  $\text{UO}_2$ .

В настоящей работе предполагается моделирование диффузии кислорода методом (МД) в широком диапазоне температур, охватывающем кристаллическое состояние, суперионную фазу и расплав, и получение

температурных зависимостей коэффициента диффузии кислорода.

### Методика моделирования

Моделируемый кристалл состоит из основного кристаллита, сформированного из  $N$  четырехзарядных ионов урана и  $2N$  двухзарядных ионов кислорода (всего  $3N$  частиц), образующих решетку кристалла  $\text{UO}_2$ . В расчетах использовали периодические граничные условия, реализуемые за счет трансляции основного кристаллита по трем осям.

Энергию взаимодействия между ионами записывали в виде сумм некулоновской и кулоновской составляющих

$$U(t) = U_{nc} + U_c. \quad (1)$$

Некулоновскую составляющую определяли путем простого суммирования энергий взаимодействия по числу частиц  $3N$  основного кристаллита.

$$U_{nc}(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j \neq i}^{3N} \varphi(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|), \quad (2)$$

где  $\mathbf{r}_{i,j}$  — радиус-векторы частиц кристаллита,

$$\varphi_{\alpha\beta}(r_{ij}) = A_{\alpha\beta} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{B_{\alpha\beta}}\right) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6}, \quad (3)$$

$A_{\alpha\beta}$ ,  $B_{\alpha\beta}$  — константы отталкивания;  $C_{\alpha\beta}$  — константа дисперсионного взаимодействия в потенциале взаимодействия частиц сортов  $\alpha$  и  $\beta$ .

**Таблица 1.** Параметры потенциалов взаимодействия ионов в диоксиде урана [4]

$N_0$	$A_{++},$ eV	$A_{+-},$ eV	$A_{--},$ eV	$B_{++},$ Å	$B_{+-},$ Å	$B_{--},$ Å	$C_{++},$ eV · Å <sup>-6</sup>	$C_{+-},$ eV · Å <sup>-6</sup>	$C_{--},$ eV · Å <sup>-6</sup>
1	—	1297.44	22764.3	—	0.3747	0.149	—	—	20.37
2	—	873.32735	50259.3	—	0.40369	0.15285	—	—	72.653

Для упрощения расчетов энергии кулоновского взаимодействия частиц с зарядами  $q_i$  и  $q_j$  использовали метод Эвальда [1], позволивший привести выражение для  $U_c$  к виду

$$U_c = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \times \sum_{\mathbf{K}_m \neq 0} A(\mathbf{K}_m) \cos(\mathbf{K}_m(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) + \sum_i \frac{q_i^2}{2} \sum_{\mathbf{K}_m \neq 0} A(\mathbf{K}_m) + \frac{1}{2} \sum_h \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\varepsilon|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{h}|)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{h}|} - \sum_i q_i^2 \frac{\varepsilon}{\sqrt{\pi}}. \quad (4)$$

Здесь суммирование по  $i, j$  проводится по всем частицам системы, суммирование по  $\mathbf{h}$  ведется по всем транслируемым ячейкам ( $\mathbf{h} = (k, l, m)$ ,  $-n_k \leq k, l, m \leq n_k$ ,  $n_k$  — число соседних учитываемых транслированных ячеек), кроме случая, когда одновременно  $\mathbf{h} = (0, 0, 0)$  и  $i = j$ ;  $\varepsilon$  — параметр, регулирующий сходимость в методе Эвальда;

$$\mathbf{K}_m = (K_{mx}, K_{my}, K_{mz}) = \frac{2\pi}{L} (k, l, n)$$

— вектор обратной решетки;  $k, l, n \in [-\infty; \infty]$ ;

$$A(\mathbf{K}_m) = \frac{4\pi}{(a_0 \cdot L)^3} \frac{\exp(-\mathbf{K}_m^2/4\varepsilon^2)}{\mathbf{K}_m^2},$$

$(a_0 \cdot L)^3$  — объем ячейки моделирования, где  $a_0$  — параметр решетки  $\text{UO}_2$ ,  $L$  — число элементарных ячеек на ребро кубической ячейки.

При выборе потенциалов взаимодействия анализировали два возможных типа потенциалов, приведенных в работе [4] (табл. 1). Первый потенциал соответствует приближению модели „жестких“ ионов, второй представляет модификацию 1-го потенциала с учетом результатов моделирования оболочной модели [поляризации ионов].

Потенциалы тестировали путем расчета температуры плавления при моделировании основного кристаллита (нулевые граничные условия). Моделирование с первым потенциалом дало температуру плавления кристалла  $T_m = (3100 \pm 60)$  К, близкую в пределах погрешности к экспериментальной, со вторым потенциалом — на 300 К выше. Поэтому для моделирования использовали только первый потенциал.

При моделировании уравнений движения использовали метод конечных разностей с полушагом. Изменение компонент координат  $x_j^i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) и скоростей  $v_j^i$  —  $j$ -й частицы ( $j = 1-N$ ) во времени записывали в виде

$$x_j^i(t + \Delta t) = x_j^i(t) + \Delta t v_j^i(t + \Delta t/2),$$

$$v_j^i(t + \Delta t/2) = v_j^i(t - \Delta t/2) + \Delta t \cdot m^{-1} F_j^i(t). \quad (5)$$

Здесь  $F_j^i(t)$  — сила, действующая на  $j$  — частицу со стороны окружения

$$F_j^i(t) = \sum_{k, k \neq j} \partial \varphi(|\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t)|) / \partial x_j^i. \quad (6)$$

Основные эксперименты проводили с числом частиц в основном кристаллите  $3N = 1500$  и при шаге по времени  $\Delta t = 5 \cdot 10^{-15}$  s. Период решетки кристалла задавали в соответствии с экспериментальными данными [5].

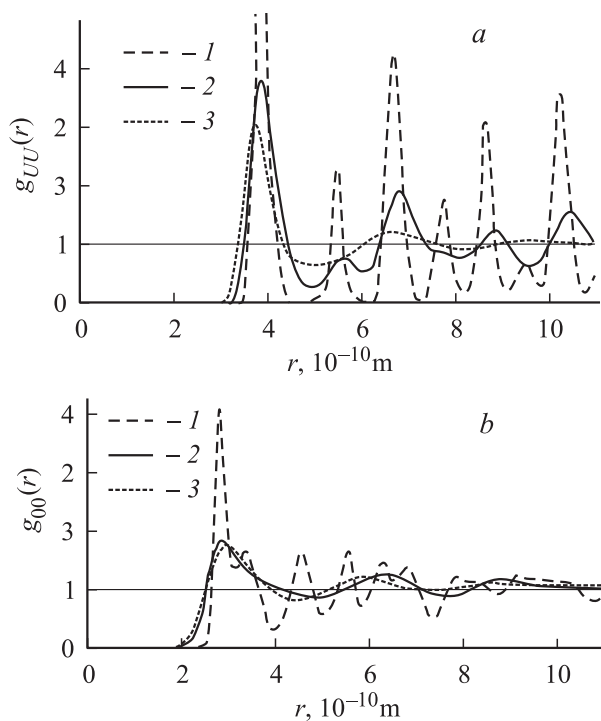
При указанных параметрах моделируемая система приходит в равновесие за 100–200 шагов.

## Результаты моделирования и их обсуждение

Для анализа структуры изменений, происходящих в  $\text{UO}_2$  при повышении температуры, проводили исследование поведения парных радиальных функций распределения ионов моделируемого кристалла

$$g_{\beta\beta}(r) = \frac{V}{N_\beta} \frac{N_\beta(r, \Delta r)}{4\pi r^2 \Delta r}. \quad (7)$$

Здесь  $N_\beta$  — число частиц сорта  $\beta$  в объеме  $V$ ;  $N_\beta(r, \Delta r)$  — число частиц в сферическом слое толщиной  $\Delta r$ , находящемся на расстоянии  $r$  от центральной частицы. Графики радиальных функций для кислорода  $g_{00}$  и урана  $g_{0U}$  для нескольких температур приведены на рис. 1. Как следует из результатов исследований, при низких температурах вплоть до  $T_c = 2600$  К характер поведения радиальных функций отвечает кристаллическому состоянию урановой и кислородной подрешоток с положением пиков, соответствующих определенным координационным сферам. В интервале температур 2600–3100 К поведение радиальной функции кислорода практически идентично ее поведению в расплаве при  $T > 3100$  К. Радиальная функция урана, несмотря на уширение линий, свидетельствующее о достаточно высокой интенсивности движения катионов урана, практически сохранила положение пиков на прежнем месте,



**Рис. 1.** *a* — радиальная функция распределения ионов урана относительно ионов урана в  $\text{UO}_2$ : 1 — 300, 2 — 2900, 3 — 3200 К; *b* — радиальная функция распределения ионов кислорода относительно ионов кислорода в  $\text{UO}_2$ : 1 — 300, 2 — 2900, 3 — 3200 К.

что отвечает кристаллическому состоянию подрешетки урана. После 3100 К радиальные функции урана и кислорода соответствуют расплаву.

Таким образом, результаты структурного исследования показывают, что ионная модель хорошо предсказывает наличие суперионного (плавление кислородной подрешетки) перехода при  $T_c = 2600$  К и температуру плавления кристалла  $T_m = (3100 \pm 60)$  К, отличающуюся от экспериментальных значений [2] в пределах погрешности эксперимента.

Для определения коэффициентов диффузии анионов кислорода при различных температурах рассчитывали их среднеквадратическое смещение (СКС) по соотношению

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|. \quad (8)$$

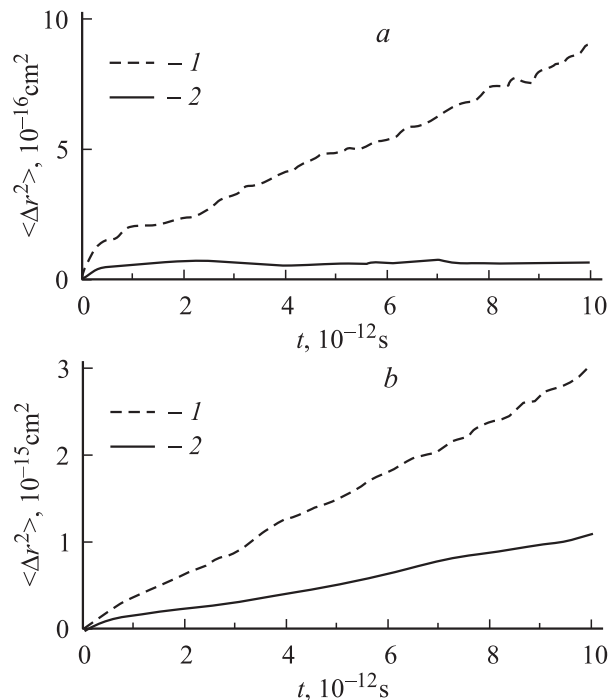
Характерный вид кривых СКС для ионов кислорода в сравнении с ионами урана приведен на рис. 2.

Как следует из расчетов и данных рис. 2, во всем исследованном диапазоне температур для кислорода достоверно регистрируется линейная зависимость  $\langle \Delta r^2 \rangle$  от времени. Для ионов урана явный наклон зарегистрирован только при высоких температурах после плавления кристалла.

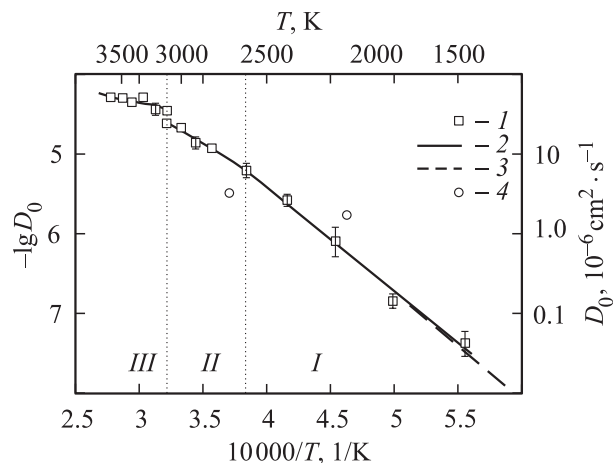
Обработка временной зависимости СКС по соотношению

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta r^2 \rangle = \text{const} + 6Dt \quad (9)$$

позволила определить коэффициенты диффузии кислорода в широком (1000–3600 К) интервале температур. Данные расчетов приведены на рис. 3. По результатам



**Рис. 2.** *a* — зависимость СКС ионов урана и кислорода от времени для температуры  $T = 2900$  К. *b* — зависимость СКС ионов урана и кислорода от времени для температуры  $T = 3400$  К. 1 — СКС ионов кислорода, 2 — СКС ионов урана.



**Рис. 3.** Температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов кислорода в области фазовых переходов в диоксиде урана. 1 — расчетные коэффициенты диффузии для кислорода, 2 — аппроксимация, 3 — экстраполяция экспериментальных данных для коэффициента диффузии кислорода по данным работы [2], 4 — данные работы [4].

**Таблица 2.** Параметры коэффициентов диффузии ионов кислорода в  $\text{UO}_2$ 

№	Температура $T, \text{K}$	$D_0, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$E^D, \text{eV}$	Фазовое состояние
1	1800–2600	$(0.8_{0.2}^{+2.9})$	$2.6 \pm 0.2$	Кристалл
2	2600–3100	$(2.6_{-1.1}^{+1.9}) \cdot 10^{-2}$	$1.88 \pm 0.13$	Суперионное состояние
3	3100–3600	$(6.6_{-3.5}^{+7.6}) \cdot 10^{-4}$	$0.8 \pm 0.2$	Расплав
4	1100–1500	1.44	2.74	Кристалл [2]

настоящих расчетов для различных температур (рис. 3) и обработки температурных зависимостей можно выделить три области, соответствующие кристаллическому (I), суперионному (II) и расплавленному (III) состояниям, в каждом из которых температурная зависимость коэффициента диффузии кислорода в диоксиде урана описывается соотношением

$$D = D_0 \exp\{-E^D/kT\}. \quad (10)$$

Значения предэкспоненциальных множителей  $D_0$  и энергий активации диффузии  $E^D$  для всех трех областей приведены в табл. 2. Там же приведены экспериментальные данные из работы [2]. Значение температурных зависимостей коэффициентов диффузии и результаты моделирования методом МД из работ [4] приведены на рис. 3.

Как следует из табл. 2 и рис. 3, при переходе из области кристаллического состояния в суперионное в пределах погрешностей измерений без скачка в поведении коэффициента диффузии происходит уменьшение в 1.4 раз энергии активации диффузии ионов кислорода и соответствующее уменьшение в  $\sim 30$  раз предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии.

При переходе через точку плавления всего кристалла коэффициент диффузии испытывает скачок с увеличением в точке плавления почти в 1.5 раза; это однозначно связано со скачком изменения плотности (уменьшение на  $\sim 9.6\%$ ) диоксида урана при плавлении. Последующая диффузия ионов в расплаве происходит с меньшей в 2.4 раза энергией активации диффузии, чем в суперионном состоянии. Достаточно высокое значение энергии активации (0.8 eV) аниона кислорода в расплаве обусловлено, по-видимому, высокими зарядами ионов кислорода и урана.

Для кристаллического состояния полученные результаты могут быть поставлены в соответствие с моделью вакансионной диффузии ионов кислорода в диоксиде урана, обладающем антифренкелевским характером упорядочения подрешетки кислорода. При этом энергия активации диффузии  $E^D$  связана с энергией образования анионных вакансий  $E^f$  и энергией активации диффузии

вакансий  $E^v$  следующим образом:

$$E^D = \frac{1}{2} E^f + E^v. \quad (11)$$

Если брать расчетные энергии работ [4], усредненные для разных типов потенциалов с учетом поляризации ионов  $\bar{E}^f \approx 5.3 \text{ eV}$ ,  $\bar{E}^v \approx 0.3 \text{ eV}$ , то, согласно (11), рассчитанное значение энергии активации диффузии  $E^D = 2.35 \text{ eV}$ , что в пределах погрешности соответствует нашим экспериментальным данным  $E^D = 2.6 \pm 0.2 \text{ eV}$  (табл. 2).

Как следует из сравнения с экспериментом (табл. 2 и рис. 3), моделирование, проведенное в настоящей работе, дает результаты, в пределах погрешности совпадающие с экспериментом в области кристаллического состояния, что подтверждает как работоспособность метода, так и эффективность использованной ионной модели. Отличие результатов моделирования работы [4] от наших данных (рис. 3) связано, по-видимому, с малым числом частиц (96 ионов), использованных в работе [4], и малым временем счета (в работе эта величина, к сожалению, не указана).

## Список литературы

- [1] *Мамвеев Л.В., Вещунов М.С.* // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. Вып. 2. С. 585–599.
- [2] *Matske, H.J.* // Nonstoichiometric oxides / Ed. O. Toff Sorensen. New York, 1981. P. 155–232.
- [3] *Ken Kurosaki, Kazuhiro Yamada et al.* // J. Nuclear Materials. 2001. Vol. 294. P. 160–167.
- [4] *Walker J.R., Catlow C.R.A.* // J. Phys. C. 1981. Vol. 14. P. L979–L983.
- [5] *Скоров Д.М., Бычков Ю.Ф., Дашковский А.И.* Реакторное материаловедение. М.: Атомиздат, 1979. 344 с.