

На правах рукописи

Смирнова Дарья Евгеньевна

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ
МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ
ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Автор:

Москва 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, заведующий отделом,
доцент Стегайлов Владимир Владимирович,
ОИВТ РАН

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, г.н.с.,
профессор Чернов Вячеслав Михайлович,
ОАО "Высокотехнологический научно-исследовательский
институт неорганических материалов"
имени академика А.А. Бочвара

кандидат физико-математических наук, зам. нач. отд.
Дрёмов Владимир Владимирович,
Российский федеральный ядерный центр - Всероссийский
научно-исследовательский институт технической физики

Ведущая организация: Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук

Защита состоится _____ 2014 г. в _____ часов _____ мин.
на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 НИЯУ МИФИ
по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ

Автореферат разослан _____ 2014 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух
экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ

Ученый секретарь диссертационного совета

д.ф.-м.н., профессор



И.И. Чернов

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Изучение характеристик топливных материалов, применяющихся в ядерных реакторах, представляет собой важную научно-техническую задачу. В условиях эксплуатации структура топлива изменяется вследствие накопления радиационных повреждений и продуктов деления. Полное описание данных процессов возможно только при знании атомистических механизмов эволюции дефектов в твердом теле. На данный момент не предложено законченной схемы описания радиационных дефектов как в чистом U, так и в ядерном топливе на его основе (включая сплавы U-Mo). Это связано со сложностью постановки эксперимента, а также с тем, что зачастую экспериментальные данные не дают информации о свойствах отдельных типов дефектов. Разработка инструмента, который предоставлял бы возможность предсказывать и анализировать эволюцию структуры топлива, является одной из ключевых задач в области радиационного материаловедения. Важнейшим из подобных инструментов является молекулярно-динамическое (МД) моделирование. Принципиальным условием успешного использования метода МД является наличие адекватных потенциалов межатомного взаимодействия. Обзор научной литературы показал, что на момент начала работы не были предложены потенциалы, способные описывать как чистый уран в различных фазах, так и бинарную систему U-Mo в широком диапазоне давлений и температур. Данный факт препятствовал применению методов атомистического моделирования для указанных веществ. Таким образом, актуальность работы обусловлена необходимостью развития методики создания межатомных потенциалов для урансодержащих сплавов с целью прогнозирования процессов, происходящих в ядерном топливе.

Цель работы.

Целью данной работы явилась разработка методики описания структуры и свойств чистого урана и сплавов U-Mo (в том числе, с учетом ксенона) на атомистическом уровне. Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи.

- 1) Создание межатомных потенциалов для моделирования структуры и свойств чистого U в различных фазах (α -U, γ -U, расплав), а также фазовых переходов.
- 2) Разработка потенциалов межатомного взаимодействия, позволяющих исследовать свойства бинарной системы U-Mo и взаимодействие ее компонентов с ксеноном.
- 3) Исследование диффузии точечных дефектов в U и сплавах U-Mo.

Научная новизна работы. Разработан набор новых межатомных потенциалов, позволяющих выполнять моделирование структуры и свойств чистого U и сплавов U-Mo (с учетом Xe) в широком диапазоне давлений и температур. Проведена верификация построенных моделей по термодинамическим и механическим свойствам, а также по энергиям образования и миграции дефектов.

К моменту выхода публикаций по результатам данной работы другие меж-атомные потенциалы для U и системы U-Mo не были представлены в литературе. Потенциалы, предложенные для чистого урана другими исследовательскими группами, были опубликованы позднее.

Определены коэффициенты диффузии и энергии образования точечных дефектов в γ -U и сплавах U-Mo (на примере сплава U-9 мас.% Mo). Вычисленные величины могут служить входными данными при построении кинетических моделей эволюции структуры топливных элементов. Расчеты коэффициентов диффузии выполнены при нормальном давлении в интервале температур 900–1400 К для γ -U и 600–1100 К для сплава U-9Mo. Энергии образования вакансии и межузельного атома оценены при нормальном давлении для температур $T = 0$ (α -U, γ -U) и 900 К (γ -U, сплав U-9Mo). На основании полученных данных сделан вывод о реализации межузельного механизма самодиффузии в γ -U и сплавах U-Mo.

Практическая ценность работы. Разработанные потенциалы, позволяющие исследовать изменение свойств и характеристики дефектов в рамках атомистических моделей материала, учитывающих различные аспекты его структуры, могут быть применены для моделирования поведения урана и сплавов U-Mo в широком диапазоне давлений и температур (в том числе в неравновесных состояниях, образующихся под действием радиационного облучения).

Построенные потенциалы являются одним из способов связи между *ab initio* моделями материала и представлениями, применяющимися в моделях более высокого уровня размерности (например, в кинетических уравнениях для анализа старения топлива), позволяют реализовать многомасштабный подход к исследованию эволюции радиационных повреждений в топливных элементах на основе U и сплавов U-Mo в условиях эксплуатации и могут быть использованы в следующих научных организациях: Российский федеральный ядерный центр – ВНИИТФ, ИБРАЭ РАН.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Разработанный и верифицированный потенциал для описания γ -U и сплава урана в условиях высоких температур и больших степеней сжатия.
2. Разработанный и верифицированный потенциал для описания урана в трех фазах (α -U, γ -U, расплав).
3. Разработанные и верифицированные потенциалы для моделирования структуры и свойств сплавов U-Mo, в том числе, с учетом ксенона.
4. Выявленные закономерности поведения точечных дефектов в чистом U и сплавах U-Mo.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Дни Науки студентов МИСиС (2009, 2010); “Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук” (2010-

2012, МФТИ); “Физико-химия и технология неорганических материалов” (2011, ИМЕТ РАН); IX Курчатовская молодежная научная школа (2011, НИЦ Курчатовский институт); Научная сессия НИЯУ МИФИ (2012, 2013); Конференция-конкурс молодых физиков (2012, ФИ им. П.Н. Лебедева РАН); “XI Забабахинские научные чтения” (2012, Снежинск); International Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM-2012, Singapore, 2012); Nuclear Materials Conference (NuMat-2012, 2012, Japan); “Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонерасовесных средах” (2012, Новый Афон); “International Conference on Equations of State for Matter”, “International Conference on Interactions of Intense Energy Fluxes with Matter” (2012, 2013, п. Эльбрус); Научная конференция молодых ученых и специалистов (2013, Дубна); XXV IUPAP Conference on Computational Physics (ССР-2013, 2013, Москва).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 9 работах, включая 5 статей в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и библиографии. Работа изложена на 118 страницах, содержит 40 рисунков, 17 таблиц и список цитируемой литературы из 133 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость задач, решаемых в работе. Сформулированы цели работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. Приведено краткое описание исследуемых ядерных топливных материалов – чистого урана и металлических сплавов U-Mo. Показаны структуры основных кристаллических фаз урана: при $T < 900$ К стабильна орторомбическая фаза α -U, в области температур от 900 К до 1406 К существует ОЦК γ -U. При $T = 1406$ К происходит плавление урана. Отмечены особенности структуры и теплофизических свойств сплавов U-Mo. Также в первой главе пояснены причины и механизмы изменения структуры U и сплавов U-Mo в результате нагрева или облучения в рабочих условиях ядерного реактора. Проведено обсуждение возможности применения различных теоретических подходов для изучения явлений радиационного повреждения и связанной с ним эволюции структуры топлива:

1. *Квантовые модели*, основанные на теории функционала электронной плотности в рамках формализма Кона-Шэма (КШ-ТФП). Из-за высоких вычислительных затрат ¹ подобных расчетов допустимые размеры моделей оказываются сильно ограничены. Так, *ab initio* МД-расчет в рамках ТФП возможен для моде-

¹Типичный одиночный расчет электронной структуры, эквивалентный одному МД-шагу, для системы из 128 атомов урана требует порядка 500 минут на двух узлах (16 ядер) кластера МВС-100К МСЦ РАН.

лей до 10^2 атомов на временах порядка 10^{-11} с. В радиационном материаловедении *ab initio* вычисления привлекаются, например, для определения энергий образования или миграции дефектов, для расчета энергетических барьеров перехода дефекта из одной конфигурацию в другую.

2. *Классические модели*, основанных на представлении потенциальной энергии системы как некоторой заданной функции от координат частиц. Характерные масштабы моделей (до 10^4 - 10^7 атомов на временах до 10^{-7} с) делают возможным изучение таких явлений, как фазовые переходы, диффузия дефектов и продуктов деления в топливе, эволюция радиационных каскадов и т.д. В качестве примеров соответствующих подходов отмечаются методы классической МД, Монте-Карло и статической релаксации.

Связь между масштабами классических и квантовых моделей может быть установлена с помощью потенциала межатомного взаимодействия. Три десятилетия назад для моделирования материалов на атомистическом уровне были доступны только парные потенциалы (например, потенциалы Леннард-Джонса, Морзе, Букингема и др.) Парные потенциалы хорошо описывают инертные газы, однако они недостаточны для описания систем с металлической или ковалентной связью. В рамках представлений о парных взаимодействиях всегда выполняются следующие соотношения: $c_{12} = c_{44}$ и $E_{vac}^f = E_{coh}$, что не соответствует ситуации в реальных металлах. Таким образом, парные потенциалы недостаточны для верного описания упругих характеристик и свойств точечных дефектов в металлах. Для того чтобы преодолеть перечисленные ограничения была предложена модель погруженного атома (M. Daw, M. Baskes, 1984 г.), или ЕАМ (Embedded-atom model), способная учитывать многочастичные эффекты в системе. Модель ЕАМ предполагает, что к парному потенциалу $\phi(r)$ добавляется ещё один вклад — потенциал погружения $F(\bar{\rho})$, который учитывает влияние локальной электронной плотности $\bar{\rho}$ в месте расположения каждого атома на энергию его взаимодействия с окружением. При этом потенциальная энергия бинарной системы из N атомов, содержащей компоненты α и β , рассчитывается как:

$$U = \sum_{i,j, i>j} \Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) + \sum_i F_{\alpha}(\bar{\rho}_i), \quad \bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_{\beta}(r_{ij}), \quad (1)$$

здесь r_{ij} — межатомное расстояние, $\rho_{\beta}(r_{ij})$ — функция эффективной электронной плотности, $\bar{\rho}_i$ — средняя электронная плотность, наведенная на i -й атом окружающими его атомами. ЕАМ-потенциалы применяются для описания как чистых металлов, так и многокомпонентных систем в различных условиях.

Вторая глава посвящена разработке ЕАМ-потенциала для описания урана в экстремальных условиях: при температурах от T_{melt} (1408 К) до 5000 К и давлениях до ~ 370 ГПа. Потенциальные функции восстанавливались на основа-

нии экспериментальных данных о структуре, энтальпии и теплоемкости жидкого урана при T до 5000 К, а также по данным об ударном сжатии высокотемпературной ОЦК фазы γ -U. При этом методика использования данных ударных адиабат для построения ЕАМ-потенциала была предложена в настоящей работе впервые. Форма функций, входящих в выражение (1), задавалась аналитически. Парный потенциал был выбран в форме, предложенной Морзе. Функция погружения F была представлена совокупностью многочленов, зависящих от величины $\bar{\rho}$. Распределение электронной плотности было задано в экспоненциальном виде: $\rho(r_{ij}) = p_1 \exp(-p_2 r_{ij})$, p_1 и p_2 – варьируемые параметры. Радиус обрезки парных функций был выбран равным 12 Å, что обеспечивает возможность моделирования расплава урана с плотностью ниже нормальной.

Отмечено, что основная сложность при нормировке потенциала по данным экспериментов заключается в отсутствии необходимых опытных данных, либо, наоборот, в существенном рассогласовании значений для одного и того же свойства. Также такой подход накладывает ограничения на область применимости модели: потенциал, нормированный по данным для расплава урана и сжатого γ -U воспроизводит свойства вещества в этих состояниях, а также линию плавления ОЦК U. Но при этом он не применим для исследования α -U и γ -U при нулевом давлении.

В третьей главе описан процесс создания ЕАМ-потенциала, предназначенного для моделирования свойств урана в трех фазах (α -U, γ -U, расплав), а также соответствующих фазовых переходов первого рода. Возможность моделирования различных фаз урана (в широком диапазоне давлений и температур), их теплофизических свойств, а также эволюции дефектов в структурах, необходима для исследования процессов, происходящих в топливе. Расширенные требования к модели привели к необходимости усложнения процедуры создания потенциала. Для решения задачи был применен метод “согласования по силе” (или force matching). Идея метода заключается в восстановлении межатомного потенциала по *ab initio* данным. При этом экспериментальные данные не участвуют в процедуре определения потенциала, а привлекаются только для его верификации. Процесс построения потенциала можно разделить на три основных этапа:

1) Выполнялась подготовка так называемых “конфигураций”, содержащих координаты атомов для небольших систем (порядка сотни атомов) в различных состояниях. Для этого были построены модели различных структур, существующих в системе: для чистого урана это α -U, γ -U и расплав. Набор исходных конфигураций получался по равновесной МД-траектории, рассчитываемой с пробным потенциалом, способным приближенно описывать свойства вещества. Набором конфигураций определяется область применимости создаваемого потенциала.

2) Для каждой конфигурации проводился квантовый расчёт сил, действующих на каждый атом, энергий и тензора напряжений. На данном этапе приме-

нялась реализация метода КШ-ТФП в пакете VASP, позволяющим проводить вычисления в рамках ТФП на основе базиса плоских волн с использованием псевдопотенциала. В настоящей работе применялись псевдопотенциалы присоединенных плоских волн с градиентным обменно-корреляционным функционалом Perdew-Wang 91. Совокупность полученных значений энергий, напряжений и сил для всех структур составляет набор эталонных данных.

3) Выполнялась оптимизация потенциальных функций, заданных в виде (1). Функции задавались кубическими сплайнами, координаты узлов которых варьировались в ходе поиска оптимального варианта решения. На данном этапе использовался программный код *potfit*, где поиск потенциала реализуется как блуждание броуновской частицы в пространстве параметров потенциала (используется алгоритм отжига). Число параметров равно числу узлов, задающих потенциальные функции. Оптимизация продолжалась до получения потенциала, который при классическом описании конфигураций дает значения энергий, напряжений и сил, максимально близкие к эталонным. В ходе оптимизации минимизировалась целевая функция следующего вида: $Z = Z_F + Z_C$, где Z_F выражает различие между эталонными значениями сил и результатами расчетов с EAM-потенциалом, Z_C учитывает различия между эталонными значениями энергий и напряжений и рассчитанными величинами:

$$Z_F = \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{\alpha=x,y,z} W_i \frac{(F_{i\alpha}^{\text{EAM}} - F_{i\alpha}^{\text{DFT}})^2}{(F_{i\alpha}^{\text{DFT}})^2}, \quad Z_C = \sum_{i=1}^{N_c} W_i \frac{(A_i^{\text{EAM}} - A_i^{\text{DFT}})^2}{(A_i^{\text{DFT}})^2}. \quad (2)$$

Здесь $F_{i\alpha}$ – компонента силы, действующей на i -й атом (N_a – полное число атомов), W_i – вес. Величина A_i равна энергии или одной из шести компонент тензора напряжений для заданной конфигурации, N_c – число всех эталонных значений энергий (или напряжений). Индекс “DFT” соответствует эталонным данным, “EAM” – расчет с оптимизированным потенциалом. Полученный потенциал показан на рис. 1.

Далее полученный потенциал проверяется путём выполнения тестовых МД-расчётов структуры и свойств исследуемого вещества и сравнения результатов с опубликованными опытными данными. При недостаточном согласии детали этапов расчета корректировались и процесс построения потенциала повторялся. При моделировании структуры и упругих характеристик чистого урана в α - и γ -фазах с потенциалом EAM U, изображенным на рис. 1, было установлено, что обе фазы стабильны в тех областях P - T , в которых они существуют в реальном уране. Для параметров решетки обеих структур отклонение от опытных данных составляет менее 2%. Упругие постоянные c_{11} , c_{22} , c_{33} согласуются с экспериментом с точностью до $\sim 30\%$. Результаты моделирования изотермы сжатия α -U при 300 К показывают, что до 40 ГПа наблюдается согласие с экспериментальными данными (в пределах погрешности эксперимента). Результаты моделирования

изохорического нагрева α -U согласуются с опытом до 900 К. Значения параметра Грюнайзена, рассчитанные при 300 К для α -U и при 1700–3500 К для расплава, также находятся в согласии с опубликованными результатами экспериментов.

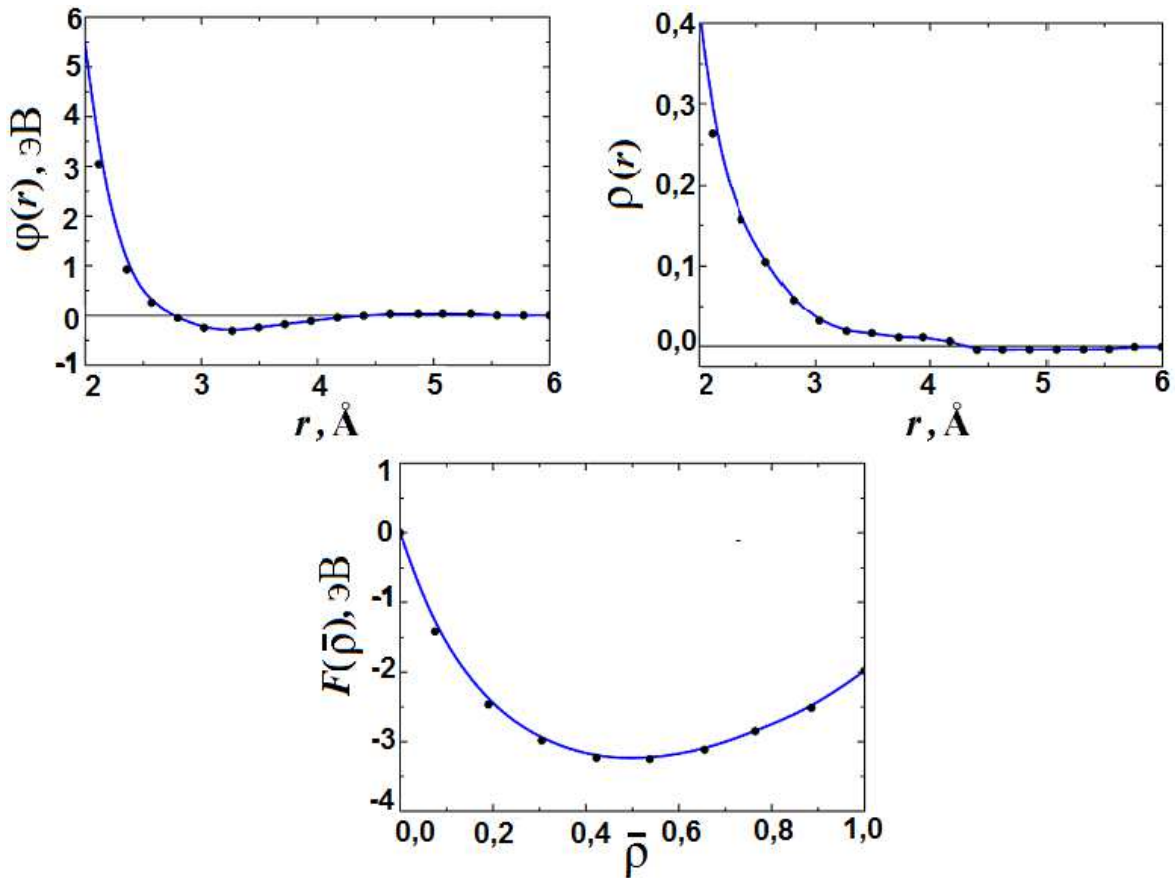


Рис. 1. Функции $\varphi(r)$, $\rho(r)$, $F(\bar{\rho})$, задающие EAM-потенциал для описания урана в трех фазах. Точки показывают узлы сплайнов, найденные в результате оптимизации потенциальных функций.

Потенциал EAM U был применен также для моделирования фазовых превращений первого рода в чистом уране: плавления и твердофазного перехода α -U \longleftrightarrow γ -U. В обоих случаях применялся метод двухфазного моделирования. На рис. 2 приведены фрагменты атомистических моделей межфазных границ. Рассчитанная линия плавления согласуется с экспериментально измеренной при P ниже 40 ГПа (отклонение от опыта составляет до 10%). Предсказанная температура твердофазного перехода при 3 ГПа равна ~ 800 К. Сравнение с экспериментальной фазовой диаграммой приведено на рис. 2.

С данным потенциалом были рассчитаны энергии образования точечных дефектов в кристаллических фазах U. Энергии образования вакансии и межузельного атома определяются как:

$$E_{vac}^f = E_{N-1} - \frac{N-1}{N}E_N, \quad E_{SIA}^f = E_{N+1} - \frac{N+1}{N}E_N. \quad (3)$$

Здесь N — число атомов в модели без дефекта, E_N — энергия идеальной ре-

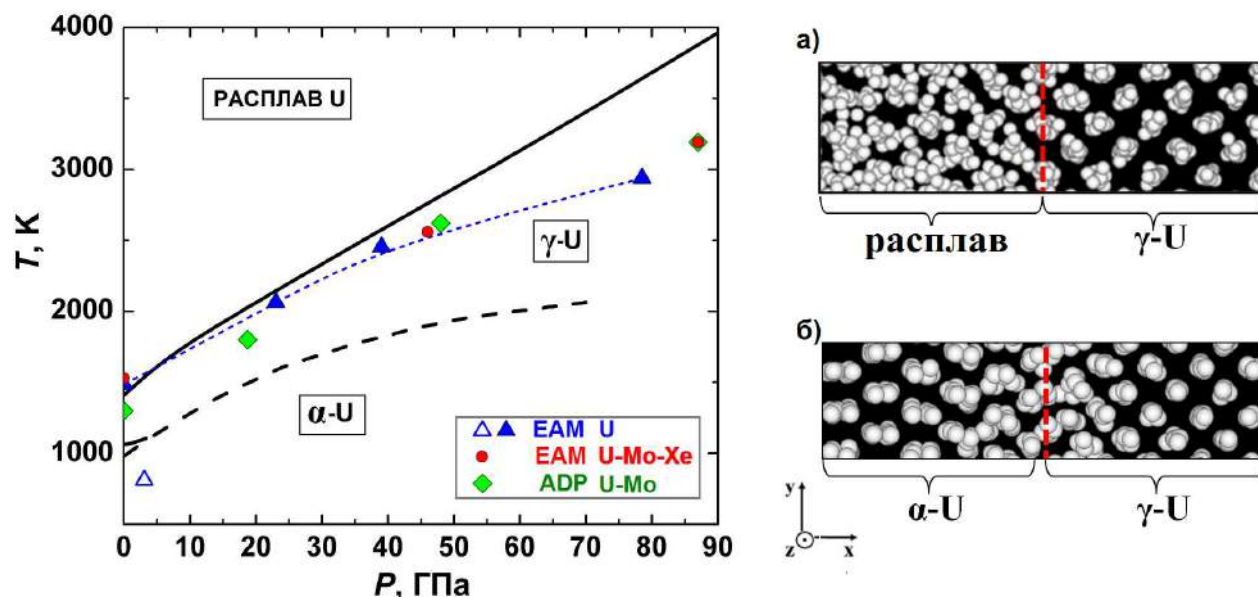


Рис. 2. Фазовая диаграмма урана в координатах $P - T$ (слева). Результаты экспериментальных наблюдений отмечены линиями: сплошной (плавление) и пунктиром (переход " α -U - γ -U"). Закрашенные символы – температуры плавления, рассчитанные методом МД; пустой треугольник – предсказанная в МД температура перехода " α -U - γ -U" при 3 ГПа. Справа показаны фрагменты двухфазных моделей, применявшихся для исследования фазовых переходов в U (показаны проекции атомов расчетной ячейки на плоскость).

шетки, E_{N-1} — энергия решетки с вакансией, E_{N+1} — энергия решетки с межузельным атомом того же типа (SIA – межузельный атом). Значения энергий определялись в результате МД-расчета при постоянной температуре (рассматривался интервал температур 400–1500 К). В табл. 1 приведено значение для 1000 К при нулевом давлении. E_{vac}^f для γ -U согласуется с результатами МД-расчетов с другими потенциалами, однако оказывается завышено по сравнению со значениями, полученными из статических расчетов методом ТФП (S. Xiang и др., 2008 г.; V. Beeler и др., 2010 г.) и из экспериментов по позитронной аннигиляции. Для межузельного атома в γ -U E_{SIA}^f равно 0,7 эВ. Это значение попадает в интервал энергий, оцененный для межузельного атома из статических расчетов в рамках ТФП: от 0,5 до 1,5 эВ, в зависимости от конфигурации дефекта. При этом E_{SIA}^f ниже, чем E_{vac}^f что указывает на более высокую концентрацию межузельных атомов в материале.

Интерес к исследованию диффузионных механизмов в уране вызван особенностями диффузии в этом материале. На данный момент имеется весьма ограниченное число работ, посвященное диффузии в фазах урана, и механизмы, обеспечивающие аномальность диффузионных процессов, не идентифицированы. Исследование ОЦК γ -U показывает, что диффузионная подвижность в этой фазе аномально высока (по сравнению с нормальными ОЦК металлами). Как отмечается в литературных данных, одной из возможных причин возникновения такой особенности может быть участие межузельных атомов в процессах диф-

Таблица 1. Энергия образования вакансии и межузельного атома в γ -U, в эВ. Для EAM U-Mo-Xe и ADP U-Mo приведены энергии образования дефектов в сплаве U-9Mo. Ошибка определения энергий в МД-расчете с помощью потенциалов составляет $\pm 0,1$ эВ.

	Эксперимент (лит. данные)	<i>ab initio</i> (лит. данные)	Расчет с потенциалами (лит. данные)	EAM U	EAM U-Mo-Xe		ADP U-Mo	
					γ -U	U-9Mo	γ -U	U-9Mo
E_{vac}^f	1,20 \pm 0,25	1,08; 1,4	1,75; 1,8–2,3	2,6	2,5	1,4	2,6	1,4
E_{SIA}^f	—	0,5–1,5	0,35–0,7	0,7	1,05	0,3	1,2	1,3

фузии. Такое предположение подтверждают результаты исследования влияния гидростатического давления на самодиффузию в γ -U и ϵ -Pu. Для отмеченных металлов наблюдается рост коэффициентов самодиффузии под давлением и, следовательно, отрицательные значения активационных объемов. Последнее рассматривается как доказательство того, что диффузия в ОЦК уране и плутонии происходит с участием невакансионных вкладов.

В настоящей работе было выполнено моделирование диффузии точечных дефектов в γ -U. Были рассчитаны коэффициенты диффузии атомов за счет дефектов ($D_{vac}^\alpha, D_{SIA}^\alpha$) в системе, состоящей из 2000 атомов урана (с периодическими граничными условиями). Расчеты диффузионных характеристик γ -U выполнялись с двумя потенциалами: EAM U, построенном в настоящей работе, и MEAM U – потенциалом, предложенным несколько позже для исследования свойств дефектов в γ -фазе (В. Beeler и др., 2012 г.). При заданной температуре в модели создавался единичный дефект заданного типа – вакансия или межузельный атом. $D_{vac/SIA}^\alpha$ при заданной концентрации дефектов определяется из среднеквадратичного смещения всех атомов в системе со временем: $D_{vac/SIA}^\alpha = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \Delta r_i^2(\alpha) / 6t$, здесь $r_i(\alpha)$ – траектория движения i -го атома (усреднение проводится по всем N_α атомам типа α в системе), t – продолжительность расчета. На основании полученных данных можно оценить коэффициент самодиффузии:

$$D_{self}^\alpha = c_{vac} \cdot D_{vac}^\alpha + c_{SIA} \cdot D_{SIA}^\alpha, \quad (4)$$

который может быть сопоставлен с экспериментально измеренным коэффициентом диффузии радиоактивного изотопа (“tracer diffusivity”) в материале. c_{vac} и c_{SIA} – равновесные концентрации дефектов при заданной температуре:

$$c_{vac/SIA} = \exp(-F_{vac/SIA}^f / k_B T) = \exp(S_{vac/SIA}^f / k_B) \exp(-E_{vac/SIA}^f / k_B T), \quad (5)$$

$F_{vac/SIA}^f$ и $S_{vac/SIA}^f$ – изменение свободной энергии и энтропии при образовании дефекта заданного типа, k – постоянная Больцмана. В настоящем расчете для величин $\exp(S_{vac}^f / k_B)$ и $\exp(S_{SIA}^f / k_B)$ было принято значение 1. Предположе-

ние о том, что указанные вклады имеют величину порядка единицы, основано на результатах прямых проверочных расчетов равновесной концентрации межузельных атомов в γ -U (МД-модель с 10^6 атомов и открытой поверхностью). Моделирование при температурах 900 К и 970 К дает оценку для $\exp(S_{SIA}^f/k_B)$ в интервале от 0,6 до 4. Порядок величины подтверждают также результаты МД-расчетов равновесной концентрации дефектов в ОЦК Zr (тем же методом): согласно литературным данным, величина $\exp(S_{SIA}^f/k_B)$ в ОЦК Zr в интервале температур 400-1500 К изменяется от 1 до 8. Интервал, в котором значения D_{self}^U могут сдвинуться (с сохранением наклона зависимости) при изменении выбранной величины $\exp(S_{SIA}^f/k_B)$, отмечен на рис. 3 в виде погрешности.

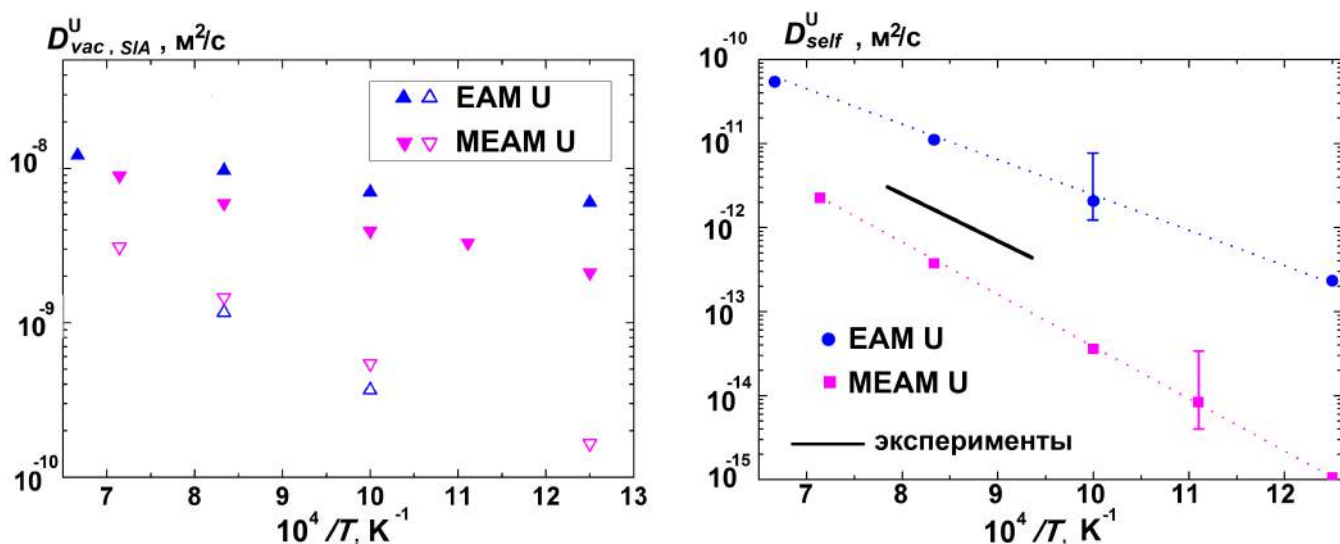


Рис. 3. Коэффициенты диффузии атомов U за счет точечных дефектов (слева). Закрашенные символы – результаты для моделей с межузельным атомом, пустые – для модели с вакансией. Справа приведены коэффициенты самодиффузии U в γ -U.

Полученные зависимости коэффициентов $D_{vac/SIA}$ за счет вакансии и межузельного атома представлены на рис. 3. Оба потенциала предсказывают бóльшую подвижность межузельных атомов, что в совокупности с меньшей энергией образования этого дефекта позволяет предполагать межузельный механизм диффузии основным для γ -U. При этом результаты расчета D_{self}^U согласуются с опытами. Оцененная из МД-расчетов энергия миграции вакансии в γ -U составляет $0,5 \pm 0,1$ эВ, что находится в согласии с опубликованными экспериментальными данными ($0,41 \pm 0,05$ эВ).

Глава 4 посвящена разработке межатомного потенциала для тройной системы “уран-молибден-ксенон” (U-Mo-Xe). Особенность потенциала заключается в том, что он применим для исследования как чистых элементов (U, Mo, Xe), так и двух- и трехкомпонентных систем на их основе. Таким образом, потенциал позволяет исследовать взаимодействие U, Mo и сплавов U-Mo с ксеноном. Построение потенциала выполнялось также методом согласования по силе, в рамках модели погруженного атома. В главе приведен полный перечень нормировочных

конфигураций для EAM U-Mo-Xe. Отмечены величины среднеквадратичного отклонения значений межатомных сил, найденных с потенциалом, от эталонных величин. Для того чтобы полностью задать потенциал для тройной системы требовалось определить 12 функций: $F_U(\bar{\rho})$, $F_{Mo}(\bar{\rho})$, $F_{Xe}(\bar{\rho})$, $\rho_U(r)$, $\rho_{Mo}(r)$, $\rho_{Xe}(r)$, $\Phi_{U-U}(r)$, $\Phi_{U-Mo}(r)$, $\Phi_{U-Xe}(r)$, $\Phi_{Mo-Mo}(r)$, $\Phi_{Mo-Xe}(r)$, $\Phi_{Xe-Xe}(r)$.

Известно, что в рамках модели EAM энергия однокомпонентной системы инвариантна по отношению к определенным преобразованиям функций, входящих в выражение (1):

$$G_\alpha(\bar{\rho}_\alpha) = F_\alpha(\bar{\rho}_\alpha) + k\bar{\rho}_\alpha \quad \psi_\alpha(r_{ij}) = \phi_\alpha(r_{ij}) - 2k\rho_\alpha(r_{ij}), \quad \alpha = U, Mo, Xe \quad (6)$$

здесь $k = -dF_\alpha/d\bar{\rho}_\alpha$ при заданной величине $\bar{\rho}_\alpha = \bar{\rho}_\alpha^0$, равной равновесной электронной плотности, соответствующей выбранной структуре элемента α . В результате указанных преобразований для определенной структуры можно привести заданную компоненту EAM-потенциала к эффективной парной форме. Это свойство можно использовать для сравнения EAM-модели с парными потенциалами. С помощью перехода к парному формату было выполнено сравнение потенциала для Xe, действующего в EAM U-Mo-Xe, с широко применяющимся для описания ксенона парным потенциалом Exp-6.

Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что вид функций близок. Из рис. 4 видно также, что парный потенциал $\phi_{Mo-Xe}(r)$ из EAM U-Mo-Xe, может быть с хорошей точностью описан моделью Exp-6, в то время как для функции $\phi_{U-Xe}(r)$ характерен более сложный вид. Это показывает сложный характер взаимодействия продуктов деления с ураном, для описания которого нельзя в общем случае использовать простые модели типа Exp-6.

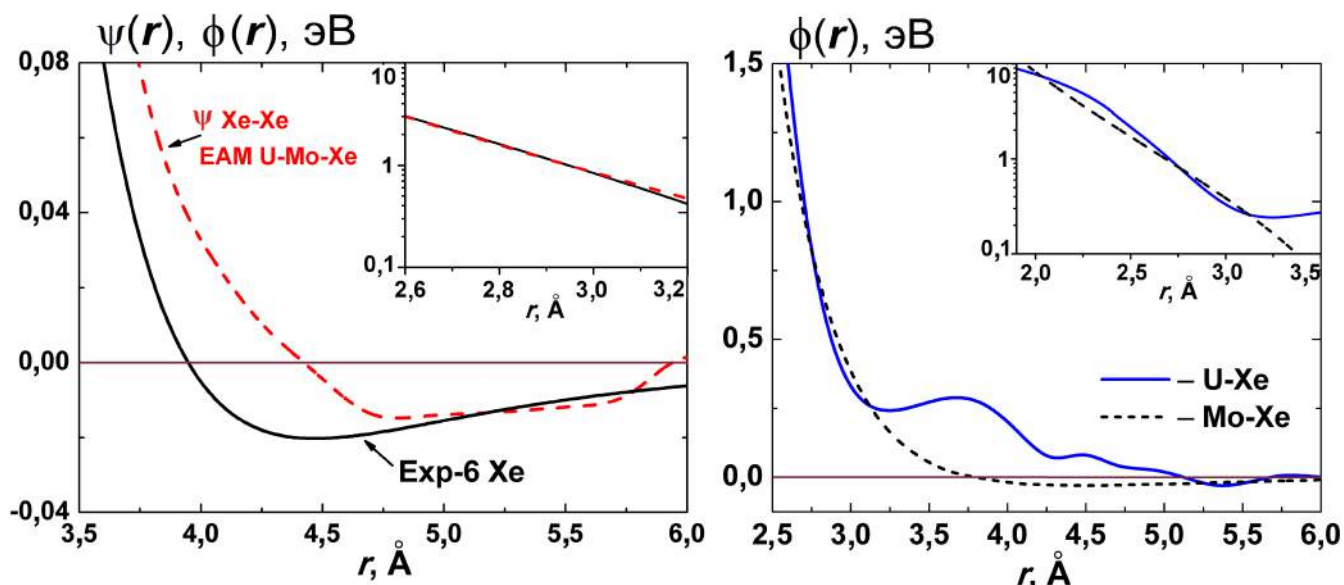


Рис. 4. Функция ψ_{Xe-Xe} из EAM U-Mo-Xe в эффективном парном формате и Exp-6 (слева). Функции ϕ_{U-Xe} и ϕ_{Mo-Xe} из потенциала EAM U-Mo-Xe (справа).

Верификация потенциала выполнялась путем расчета свойств чистых ком-

понентов (U, Mo, Xe), а также бинарных сплавов U-Mo. Отмечается, что при переходе от EAM U к EAM U-Mo-Xe качество воспроизведения структуры урана существенно не изменилось. Объем элементарной ячейки α -U при 300 К равен $20,287 \text{ \AA}^3/\text{ат.}$ с EAM U-Mo-Xe и $20,238 \text{ \AA}^3/\text{ат.}$ – с EAM U (опыт: $20,747 \text{ \AA}^3/\text{ат.}$) Для молибдена параметр решетки, величины упругих модулей, тепловое расширение и температуры плавления согласуются с экспериментально измеренными. E_{vac}^f для Mo составляет 2,61 эВ при экспериментальной оценке в 2,6–3,2 эВ. EAM U-Mo-Xe с хорошей точностью воспроизводит экспериментально измеренные изотермы сжатия кристаллического (ГЦК) и жидкого Xe при 300 К и 900 К, соответственно. Температуры плавления Xe при давлениях до 25 ГПа оказываются заниженными примерно на 20% по сравнению с опытом.

Как показывают тестовые МД-расчеты, EAM U-Mo-Xe может быть применен для исследования свойств сплавов U-Mo. Установлено, что потенциал корректно воспроизводит структуру твердого раствора молибдена в уране в области концентраций от 6 до 12 мас. % Mo (что соответствует составу реального топлива). Величины упругих модулей и плотности МД-модели сплавов близки к опытным оценкам (рис. 5). Также потенциал обеспечивает стабильность структур твердых растворов Mo в α -U и упорядоченного соединения U_2Mo ($\sim 33 \text{ ат. \% Mo}$).

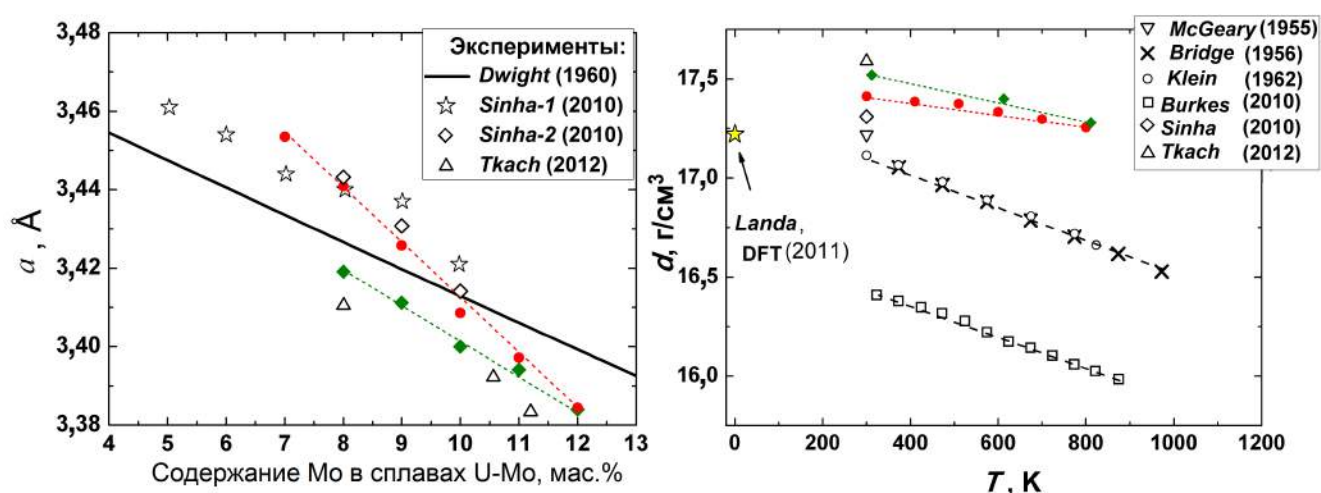


Рис. 5. Параметр ОЦК решетки сплавов U-Mo (слева). Зависимость плотности сплава U-10Mo от температуры (справа). Указано значение плотности, полученное в теоретическом расчете при 0 К (A. Landa и др., 2011 г.) Закрашенные кружки – расчет с потенциалом EAM U-Mo-Xe, ромбы – потенциал ADP U-Mo.

Из анализа экспериментальных данных 2013 г. следует, что легирование γ -U молибденом приводит к понижению коэффициентов самодиффузии U в интервале температур $\sim 1050 - 1300 \text{ К}$. При этом подвижность атомов U в сплавах U-Mo оказывается выше (в 5-10 раз) по сравнению с подвижностью Mo. Результаты, представленные на рис. 6, показывают, что EAM U-Mo-Xe с хорошей точностью воспроизводит коэффициенты самодиффузии U в чистом γ -U, а также верно предсказывает бо'льшую подвижность U в сплаве U-9Mo. Схема расчета D_{self}^U и D_{self}^{Mo} для сплава была аналогична примененной ранее для чистого γ -U (см.

уравнения (4) и (5)). Коэффициенты диффузии $D_{vac/SIA}^U$ и $D_{vac/SIA}^{Mo}$ вычислялись на основании данных о смещении атомов U и Mo в модели сплава при наличии дефекта. Отмечается, что оба компонента сплава оказываются вовлечены в процесс диффузии: в положении дефекта попеременно находятся атомы обоих типов – U и Mo. Значения E_{SIA}^f и E_{vac}^f для сплава определялись по выражениям (3). Величины энергий E_N , E_{N-1} и E_{N+1} оценивались в результате МД-расчетов при конечной температуре. В ходе расчета единичный дефект мог перемещаться, таким образом обеспечивалось усреднение энергии по различным положениям дефекта (и его окружению).

Учитывая то, что тип атома в положении дефекта мог меняться на протяжении МД-пробега, полученные E_{SIA}^f и E_{vac}^f представляют собой величины, характеризующие самодиффузию как урана, так и молибдена в U-9Mo.

Как следует из рис. 6, модель показывает, что вычисленные коэффициенты D_{self}^U и D_{self}^{Mo} в сплаве U-9Mo оказываются завышенными (на 3 порядка) по сравнению с результатами экспериментальных наблюдений. Причиной такого завышения является рост D_{self}^U в U-9Mo за счет сильного уменьшения E_{SIA}^f (см. табл. 1).

В пятой главе усложнение модели потенциала было предпринято для того чтобы добиться более высокой точности описания свойств сплавов U-Mo. Представлены результаты применения метода согласования по силе для создания модели ADP (Angular dependent potential). Концепция ADP-потенциала была предложена в 2005 г. как расширение модели погруженного атома, включающее зависимость энергии от угла между атомами (Y. Mishin и др., 2005 г.). Выражение для потенциальной энергии системы задается в виде:

$$U = \sum_{i,j, i>j} \Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) + \sum_i F_{\alpha}(\bar{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} (\mu_i^k)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,k,l} (\lambda_i^{kl})^2 - \frac{1}{6} \sum_i v_i^2, \quad (7)$$

$$\mu_i^k = \sum_{i \neq j} u_{\alpha\beta}(r_{ij}) r_{ij}^k, \quad \lambda_i^{kl} = \sum_{i \neq j} w_{\alpha\beta}(r_{ij}) r_{ij}^k r_{ij}^l, \quad v_i = \sum_k \lambda_i^{kk}. \quad (8)$$

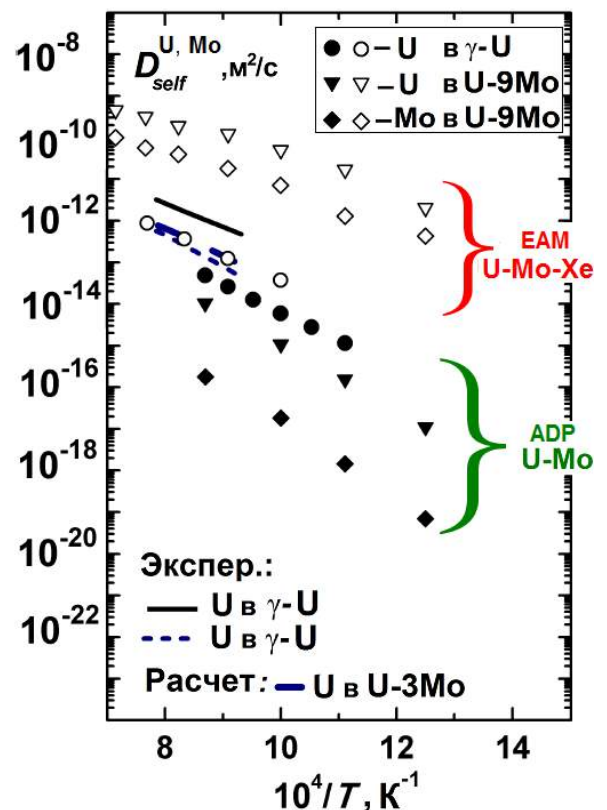


Рис. 6. Коэффициенты самодиффузии U и Mo в чистом γ -U и сплавах U-Mo. Результаты МД-расчетов показаны символами. Литературные данные обозначены линиями.

Векторы μ и тензорные величины λ описываются дополнительными парными функциями межатомного расстояния: $u_{\alpha\beta}(r)$ и $w_{\alpha\beta}(r)$; k, l – координаты x, y, z .

При переходе к ADP-форме потенциала в набор нормировочных данных были добавлены дополнительные конфигурации, соответствующие структуре сплавов U-Mo и соединения U_2Mo . Также было уменьшено количество конфигураций молибдена. После изменения эталонных данных и формы потенциала процедура оптимизации проводилась заново для всех потенциальных функций. Следует отметить, что для того чтобы задать потенциал для двухкомпонентной системы в виде (7) требуется определить 13 функций: $F_U(\bar{\rho})$, $F_{Mo}(\bar{\rho})$, $\rho_U(r)$, $\rho_{Mo}(r)$, $\Phi_{U-U}(r)$, $\Phi_{U-Mo}(r)$, $\Phi_{Mo-Mo}(r)$, $u_{U-U}(r)$, $u_{U-Mo}(r)$, $u_{Mo-Mo}(r)$, $w_{U-U}(r)$, $w_{U-Mo}(r)$, $w_{Mo-Mo}(r)$.

Результаты верификации ADP-потенциала путем расчета характеристик α -U и γ -U показывают, что качество воспроизведения кривой “холодного сжатия” α -U улучшилось: согласие с опытом наблюдается при давлениях до 100 ГПа. При этом параметр решетки и упругий модуль B модели γ -U хуже согласуются с опытом, чем при применении EAM U: $B_{ADP\ U-Mo}=84$ ГПа, $B_{EAM\ U}=95$ ГПа, $B_{exp}=113,3$ ГПа. Изотерма сжатия Mo, восстановленная с ADP U-Mo, согласуется с опытами до давлений ~ 150 ГПа, тогда как коэффициент теплового расширения оказывается завышен по сравнению с опытными данными. Переход к ADP-форме потенциала позволил улучшить воспроизведение коэффициента теплового расширения сплава U-10Mo (см. рис. 5). Также ADP U-Mo воспроизводит стабильную структуру U_2Mo , параметры решетки фазы согласуются с опытом (оклонение от измеренных в эксперименте значений ~ 1

Для ADP-потенциала было повторно выполнено МД-моделирование диффузии точечных дефектов в γ -U и сплава U-9Mo. Методика расчета полностью соответствовала изложенной в гл. 3. ADP U-Mo, также как и другие представленные потенциалы, предсказывает меньшую энергию образования для межузельных атомов (по сравнению с вакансиями, см. табл. 1). При этом легирование урана молибденом повышает E_{SIA}^f (см. табл. 1), что приводит к уменьшению коэффициентов самодиффузии. ADP U-Mo верно воспроизводит иерархию коэффициентов самодиффузии: $D_{self}^U(\gamma-U) > D_{self}^U(U-9Mo) > D_{self}^{Mo}(U-9Mo)$. На рис. 6 символами отмечены результаты МД-моделирования с предложенными потенциалами (закрашенные символы – ADP U-Mo, открытые – EAM U-Mo-Xe). Линиями показаны результаты экспериментальных измерений самодиффузии U (в γ -U и сплаве U-5Mo) и данные термодинамических расчетов. Рассчитанная величина D_{self}^U в U-9Mo близка к оценке на основании опытных данных.

Полученные результаты позволяют заключить, что только модель с уровнем сложности не ниже, чем ADP-потенциал, может быть использована для исследований процессов эволюции дефектов в сплавах U-Mo.

Основные выводы

Развита методика построения межатомных потенциалов и разработаны потенциалы, позволяющие моделировать структуру и свойств чистого урана и сплавов U-Mo (в том числе, с учетом ксенона) в широком диапазоне давлений и температур. Сделаны выводы о характере диффузионных механизмов, реализующихся в U и сплавах U-Mo.

1. На основании известных экспериментальных данных о свойствах урана разработан потенциал для моделирования свойств расплава урана, а также γ -U при высоких температурах и давлениях. На примере потенциала для урана впервые предложена методика нормировки потенциальных функций с использованием результатов экспериментов по ударному сжатию, позволяющая построить модель, описывающую поведение вещества в условиях высоких степеней сжатия.

2. На основании данных *ab initio* расчетов разработан межатомный потенциал, дающий возможность моделирования структуры и свойств чистого урана в трех фазах: α -U, γ -U и расплав в широком интервале температур и давлений. Полученные значения параметров решетки, упругих модулей, параметра Грюнайзена и температур фазовых переходов согласуются с известными экспериментальными данными.

3. Построены межатомные потенциалы, позволяющие исследовать свойства сплавов U-Mo и их взаимодействие с ксеноном. Проведена верификация потенциалов путем расчета структуры и термодинамических характеристик U, сплавов U-Mo и Mo. Результаты показали, что усложнение формы потенциала позволяет добиться для моделей бинарных компонентов системы U-Mo улучшения согласия с опытными данными по таким характеристикам, как плотность и коэффициент теплового расширения.

4. Выявлены механизмы, определяющие самодиффузию в γ -U. С помощью МД-модели урана впервые выполнен расчет коэффициентов диффузии точечных дефектов в γ -U, а также проведена оценка энергий образования вакансий и межузельных атомов. На основании полученных данных сделан вывод о том, что аномальная быстрая самодиффузия в γ -уране может быть объяснена включением межузельного механизма самодиффузии. Сопоставление температурной зависимости коэффициента самодиффузии U, рассчитанной в этом предположении, с экспериментальными данными показывает хорошее согласие.

5. Сделан вывод о механизмах диффузии в сплавах системы U-Mo. Установлено, что самодиффузия в сплаве U-9Mo определяется диффузией дефектов типа межузельного атома. Показано, что потенциал в EAM-форме дает некорректное описание диффузии в сплаве U-9Mo и только модель с уровнем сложности не ниже ADP-потенциала может быть использована для исследований процессов эволюции дефектов в бинарных компонентах системы U-Mo.

Основные публикации по теме диссертации

1. *Белашенко Д. К., Смирнова Д. Е., Островский О. И.* Молекулярно-динамическое моделирование теплофизических свойств жидкого урана // Теплофизика высоких температур, 2010, т. 49, № 3, с.363–375.
2. *Белашенко Д. К., Смирнова Д. Е.* Молекулярно-динамическое моделирование жидких металлов при высоких давлениях. Жидкий калий // Журнал физической химии, 2011, т. 85, № 11, с.1–9.
3. *Смирнова Д. Е., Стариков С. В., Стегайлов В. В.* Новый межатомный потенциал для расчета механических и термодинамических свойств урана в широком диапазоне давлений и температур // Физика металлов и металловедение, 2012, т. 113, № 2, с.115–124.
4. *Smirnova D. E., Starikov S. V., Stegailov V. V.* Interatomic potential for uranium in a wide range of pressure and temperature // Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, v. 24, № 1, p.015702.
5. *Smirnova D. E., Kuksin A. Yu., Starikov S. V., Stegailov V. V., Insepov Z., Rest J., Yacout A. M.* A ternary EAM interatomic potential for U–Mo alloys with xenon // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2013, v. 21, № 3, p.035011.
6. *Smirnova D. E., Starikov S. V.* Atomistic simulation of the properties of uranium under extreme conditions: calculations of the heat capacity and melting line // Physics of Extreme State of Matter, Chernogolovka, 2011, p. 118–121.
7. *Smirnova D., Insepov Z., Rest J., Yacout A. M., Starikov S., Kuxin A., Stegailov V., Norman G.* Developing a New Interatomic Potential for U-Mo-Xe by Using an Ab Initio Force-Matching Method // Preprint ANL/MCS-P1928-0911, September 2011 (Argonne National Laboratory) – 15 pp.
8. *Смирнова Д. Е.* Разработка потенциалов межатомного взаимодействия для моделирования структуры и свойств урансодержащих ядерных топлив // В сб.: Труды Всероссийского молодежного конкурса научно-исследовательских работ по фундаментальной и прикладной физике, ч. 1, М., МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2012, с. 85–91.
9. *Смирнова Д. Е., Норман Г. Э.* Разработка новых межатомных потенциалов для моделирования структуры и свойств урансодержащих ядерных топлив // В сб.: Труды конференции-конкурса молодых физиков под ред. Н.В. Калачева и М.Б. Шапочкина. М., 2012, ФИ им. П. Н. Лебедева РАН, т. 18, № 1, с. П8.