

УДК 536.4; 538.91

РАЗРАБОТКА АТОМИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОЦК РАСТВОРОВ МОЛИБДЕНА В УРАНЕ

Смирнова Д.Е.

*Объединенный институт высоких температур РАН,
Москва, 125412, Ижорская ул., 13
d.e.smirnov@gmail.com*

Аннотация

В работе представлены результаты исследования свойств сплавов U-Mo. Моделирование сплавов выполнено с помощью межатомных потенциалов, предложенных для системы U-Mo в настоящей работе. С помощью построенного потенциала и метода Монте-Карло проведен расчет энтальпии смешения (H_{mix}) ОЦК сплавов U-Mo с содержанием молибдена от 4 до 90 атомных процентов. Полученная зависимость H_{mix} от концентрации молибдена имеет знакопеременный характер, что может указывать на сложность структуры твердых растворов.

Ключевые слова: молекулярная динамика, сплавы урана, энтальпия смешения, межатомные потенциалы.

DEVELOPMENT OF THE ATOMISTIC MODEL FOR STUDY OF BCC SOLID SOLUTIONS OF MO IN URANIUM

Smirnova D.E.

*Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS)
Russia, Moscow, 125412*

The results of study of U-Mo alloys properties are presented. The alloys were simulated with use of the interatomic potentials proposed for U-Mo system in the present work. The interatomic potentials together with Monte-Carlo technique have been applied for calculation of the enthalpy of mixing (H_{mix}) for bcc U-Mo alloys containing from 4 to 90 at. % of molybdenum. The resulted dependence of H_{mix} from the Mo concentration show alternating trend. This may indicate the complexity of the structure of solid solutions.

Keywords: molecular dynamics, uranium alloys, enthalpy of mixing, interatomic potentials, two-temperature model.

1. Введение

Бинарные сплавы U-Mo являются одним из перспективных кандидатов на роль топлива для реакторов на быстрых нейтронах. Сплавы на основе неупорядоченного твердого раствора молибдена в γ -U отличаются высокими показателями плотности, теплопроводности, повышенной коррозионной и радиационной стойкостью [1,2]. Однако для достоверной оценки эффективности использования данного материала в атомной энергетике необходима детальная информация о большом наборе его механических и теплофизических свойств, а также о том, как эти свойства изменяются при интенсивных термических и радиационных воздействиях. Не менее важна информация о структуре сплавов. О сложности структуры ОЦК сплавов U-Mo свидетельствуют результаты исследования их энтальпии смешения (H_{mix}). Согласно экспериментальным измерениям [3], зависимость H_{mix} от концентрации молибдена изменяет знак (с отрицательного на положительный) при переходе через ~ 25 ат. % Mo. Такое явление характерно только для системы U-Mo и не наблюдается в других топливных сплавах

урана, например, с цирконием [4]. Описанные обстоятельства указывают на наличие особенностей в системе U-Mo, которые в настоящее время окончательно не прояснены.

В данной работе для исследования структуры сплавов U-Mo на атомистическом уровне были построены модели, основанные на межатомных потенциалах. В работе сравниваются результаты, полученные с двумя потенциалами, заданными в различной функциональной форме. Информация об использованных потенциалах приведена в разделе 2, методика вычисления энтальпии смешения описана в разделе 3. Раздел 4 содержит анализ результатов, полученных для H_{mix} . Приводится сопоставление с расчетами и экспериментальными данными других авторов.

2. Потенциалы для моделирования сплавов U-Mo

В рамках настоящей работы для исследования свойств сплавов уран-молибден были последовательно сконструированы два межатомного потенциала. Построение потенциалов выполнялось методом «согласования по силе», или «force matching» [5]. Идея этого метода заключается в восстановлении межатомного потенциала по *ab initio* данным (межатомным силам, энергиям и напряжениям), рассчитанным для ряда эталонных структур. В методе «согласования по силе» экспериментальные данные не участвуют в процедуре оптимизации потенциала, а привлекаются только для его верификации.

Первый потенциал был построен на основе модели погруженного атома [6] – Embedded-atom model (EAM). Данный потенциал, обозначенный далее как EAM U-Mo-Xe, был ориентирован, в большей мере, на исследование сплавов U-Mo с включением ксенона. В ходе верификации EAM U-Mo-Xe было установлено, что потенциал воспроизводит стабильную ОЦК структуру сплавов U-Mo с содержанием молибдена > 18 ат % и дает для них корректное описание модулей Юнга. Однако, в то же время, была выявлена его неприменимость для исследования ряда аспектов, касающихся диффузии в сплавах [7].

Для того чтобы получить модель U-Mo, обеспечивающую более точное описание свойств сплавов, впоследствии в работе было выполнено дальнейшее развитие потенциала. Модификация потенциала была проведена путем его повторной оптимизации в более сложной функциональной форме – Angular-dependent potential (ADP). Концепция ADP-потенциала была предложена в 2005 г. как расширение модели погруженного атома, позволяющая учитывать не центрально-симметричные силы межатомного взаимодействия [8]. Полученный в результате потенциал, обозначенный далее как ADP U-Mo, позволяет моделировать стабильную структуру сплавов U-Mo, описывает их тепловое расширение и верно воспроизводит иерархию коэффициентов самодиффузии компонентов.

3. Методика расчета энтальпии смешения сплавов

В основе методики, примененной в настоящей работе для расчета энтальпии смешения, лежит реализация метода Монте-Карло (МК). Для проведения расчетов была построена серия моделей твердых растворов Mo в γ -урани. Далее с помощью метода МК выполнялся поиск состояний, отвечающих минимуму внутренней энергии системы. На каждом МК-шаге состояние системы изменялось путем «перемешивания» урана и молибдена в модели сплава. «Перемешивание» выполнялось путем выбора двух случайных атомов разных типов (U и Mo) и их взаимной перестановки ($U \leftrightarrow Mo$). Величины внутренней энергии системы рассчитывались после каждой перестановки, при помощи заданного межатомного потенциала. Общее число шагов такого МК расчета составляло от 400000 до 900000. Тестовые запуски показали, что расчет продолжительностью 900000 шагов достаточен для минимизации внутренней энергии сплава. В ходе МК-расчета, кроме «перемешивания» сплава, выполнялось еще два дополнительных действия, способствующие поиску состояния с минимумом внутренней энергии: во-первых, проводилась релаксация координат атомов, а во-вторых, разрешалась релаксация объема ячейки. Механизмы запуска этих действий отличались:

1) Релаксация координат атомов проводилась через заданное число МК шагов, в результате координаты атомов изменялись (с минимизацией энергии). В работе тестировались разные интервалы запуска этого действия, например, 5000, 5600, 10000, 15000 МК-шагов.

2) Релаксация объема ячейки запускалась в том случае, если давление в системе отклонялось от требуемого. В расчетах требовалось поддерживать нормальное давление (0 ГПа), так как это условие соответствует опытам по измерению H_{mix} в U-Mo. Для того чтобы контролировать близость компонент давления (P_{xx} , P_{yy} , P_{zz}) к нулю в ходе МК расчета регулярно выполнялась проверка их значений. В случае если величины компонент давления выходили за пределы допустимого интервала (например, +0.1 ГПа и -0.1 ГПа), размеры расчетной ячейки изменялись таким образом, чтобы компенсировать возникшее отклонение. Такое дополнение позволило, при необходимости, выполнять деформацию расчетной ячейки.

4. Анализ полученных результатов

С помощью описанной выше методики и потенциала ADP U-Mo были выполнены расчеты энтальпии смешения для двенадцати моделей сплавов с различным содержанием молибдена. Полученные результаты показаны на рис. 1, они соответствуют следующим условиям: $T=0$ К, $P=0$ ГПа. Для сравнения на рисунке представлены данные экспериментов, выполненных при 1100 К и нормальном давлении [3], и оценки, полученные из термодинамических расчетов для тех же условий. На график также нанесены результаты расчетов с помощью термодинамического кода CALPHAD, соответствующие 0 К [9]. Можно видеть, что знакопеременный характер зависимости, рассчитанной в настоящей работе (символы 4 и линия 6), согласуется с экспериментальными данными (линия 1). Рассчитанное положение минимума H_{mix} в отрицательной области соответствует ~ 7 ат.% Мо в сплаве, что также находится в согласии с результатами опытов. Следует также отметить, что расчеты из работы [9] не воспроизводят отрицательные значения H_{mix} при малом содержании молибдена, предсказывая для этой области значения H_{mix} близкие к нулю.

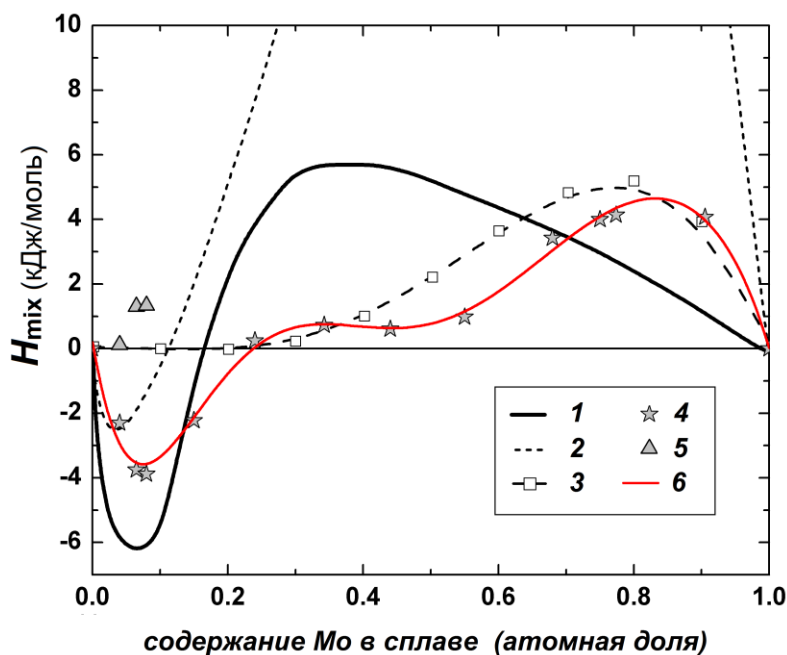


Рис. 1. Энтальпия смешения сплавов с разной концентрацией молибдена. 1 – результаты экспериментов, выполненных в работе [3]; 2 – термодинамический расчет [3]; 3 – результаты расчетов с применением кода CALPHAD [9]. Результаты настоящей работы: 4 – расчет с применением метода МК и ADP U-Mo; 5 – расчет с применением метода МК и EAM U-Mo-Xe; 6 – аппроксимация данных, полученных с помощью ADP потенциала

Конфигурации, полученные в результате МК-расчетов, были проанализированы для того чтобы прояснить структуру сплавов. Согласно полученным результатам, для сплавов, содержащих 24 атомных процента молибдена и более, характерна изотропная ОЦК структура. В то же время, при релаксации моделей с меньшим содержанием молибдена наблюдается деформация элементарной ячейки, и структура сплава соответствует тетрагональной. Пояснить различия структур можно при помощи значения параметра c/a , характеризующего степень тетрагональности структуры. В случае сплавов, содержащих более 24 ат.% Мо величина c/a равна 1. Для сплавов, содержащих от 4 до 15 ат.% Мо, параметр c/a меньше единицы. Например, для сплава с 8.5 ат.% Мо c/a равно 0.94.

Подобный эффект наблюдался экспериментально в недавних работах [10, 11]. В результате опытов, выполненных для сплавов U-Мо при 300 К, было обнаружено, что при малых концентрациях молибдена (< 20 ат.%) структура сплавов является анизотропной. В этом случае сплавам соответствует тетрагональная симметрия, с небольшим отклонением c/a от единицы. Для сплавов с большим содержанием молибдена характерной является ОЦК структура. Причина возникновения описанной анизотропии в сплавах пока не прояснена. Предполагается, что она может заключаться в сложном взаимодействии их компонентов или в возникновении упорядочения.

Возвращаясь к результатам МК расчетов, следует отметить, что возникновение анизотропии в сплавах с малым содержанием молибдена способен описывать только потенциал с угловой зависимостью энергии – ADP U-Мо. Тестовые МК-расчеты, выполненные с помощью EAM U-Мо-Xe, при абсолютно такой же постановке задачи не предсказывают анизотропию решетки. При этом значения H_{mix} , рассчитанные для сплавов с содержанием 4 и 8.5 ат.% Мо, оказываются положительными (символы 5 на рис. 1). На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что модель EAM оказывается недостаточной для корректного описания структуры сплавов U-Мо в области малых концентраций молибдена.

Заключение

В работе была предложена методика расчета энтальпии смешения сплавов U-Мо, включающая применение метода Монте-Карло и межатомных потенциалов. Было установлено, что характер вычисленной зависимости энтальпии смешения от концентрации молибдена в сплаве согласуется с существующими экспериментальными данными.

Полученные результаты также показали, что учет возможного изменения структуры сплава U-Мо важен для корректного описания энтальпии смешения в области малых концентраций молибдена (ниже ~ 20 ат. %). Согласно результатам расчетов, для сплавов в этой области концентраций характерна тетрагональная симметрия. Для сплавов U-Мо с большим содержанием молибдена характерной является ОЦК структура. Сопоставление результатов позволяет предполагать, что изменение структуры сплавов и знакопеременный характер энтальпии могут быть, по-видимому, связаны.

Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена при поддержке стипендии президента СП-617.2012.2 (Д.Смирнова) и ПФИ РАН 25 (руководители И.Г. Горячева и Н.Ф. Морозов). Расчеты проводились на вычислительных кластерах «Ломоносов» МГУ и МВС-100К (МСЦ РАН).

Литература

1. Баранов В., Нечаев В., Продувалов Б., Шорников Д. Взаимодействие уран-молибденового топлива с алюминиевой матрицей при глубоком выгорании // Атомная энергия. 2010. Т. 108. № 5. С. 288–293.

2. Ватулин А.В., Морозов А.В., Супрун В.Б., Петров Ю.И., Трифонов Ю.И. Радиационная стойкость высокоплотного уранмолибденового дисперсного топлива для исследовательских ядерных реакторов. // Атомная энергия. 2006. Т. 100. № 1. С. 35–44.
3. Vamberskiy Yu.V., Udovskiy A.L., Ivanov O.S. Journal of Nuclear Materials. 1973. Vol. 46, P. 192.
4. A. Landa, P. Söderlind, P.E.A. Turchi Density-functional study of U–Mo and U–Zr alloys // Journal of Nuclear Materials, 2011, V. 414, № 2, Pp. 132–137.
5. Ercolessi F., Adams J.B. Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: The Force-Matching Method // Europhysics Letters (EPL). 1994. Vol. 26. № 8. Pp. 583–588.
6. Daw M., Baskes M. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 12. Pp. 6443–6453.
7. Смирнова Д.Е., Куксин А.Ю., Стариков С.В., Стегайлов В.В. Атомистическое моделирование самодиффузии в γ -U и γ -U-Mo // Физика металлов и металловедение, 2015, т.116, №.3, в печати
8. Mishin Y., Mehl M., Papaconstantopoulos D. Phase stability in the Fe-Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations // Acta Materialia. 2005. V. 53. № 15. P. 4029.
9. Landa A., Soderlind P., Turchi P.E.A. Density-functional study of bcc U–Mo, Np–Mo, Pu–Mo, and Am–Mo alloys // Journal of Nuclear Materials, 2013, V. 434, Pp. 31–37.
10. Tkach I. *et al.* // J. Alloys and Comp. 2012. V.534, P. 101.
11. Kim-Ngan N-Th. *et al.* // Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2013. V. 4, P.035006.

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2014 г.