

УДК 536.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЕКТОВ ШОТТКИ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ГЦК КРИСТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Пхью Ньейн Зин¹, Гуркина Е.Д.¹, Рыбкин С.В.¹

¹Калужский филиал ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», Калуга, e-mail: fn1-kf@mail.ru;

Для исследования теплопроводности в ГЦК кристаллах на примере оксида урана было проведено моделирование методом молекулярной динамики (МД). Использование неравновесной молекулярной динамики (NEMD) в применении к сложным молекулярным системам в настоящее время является более перспективным. Хотя для NEMD требуется более совершенное программное обеспечение, использование этого метода обусловлено принципиальной возможностью целенаправленно планировать вычислительный эксперимент и изучать отклик системы на внешнее воздействие. При моделировании теплопроводность уменьшалась с увеличением концентрации дефектов Шоттки. Считалось, что увеличение члена постоянного объема было вызвано увеличением внутренней энергии, которая была приписана дефектам по Шоттки. Рассчитанные значения теплопроводности соответствовали экспериментальным данным, взятым из базы данных МАГАТЭ. Во внимание принимались те случаи, в которых в сверхъячейке были обнаружены дефекты по Шоттки. Считалось, что идеальная кристаллическая сверхъячейка вызывает высокую теплопроводность, а дефектная структура рассеивает фононные колебания и снижает теплопроводность ГЦК кристалла. Термодинамические данные доступны для многих химических веществ, встречающихся в ядерном топливе. Термодинамический подход основан на предположении, что рассматриваемая система находится в термохимическом равновесии.

Ключевые слова: ГЦК кристаллы, теплопроводность, моделирование молекулярной динамики, дефект Шоттки

RESEARCH OF THE EFFECT OF SCHOTTKY DEFECTS ON THE THERMAL CONDUCTIVITY OF FCC CRYSTALS USING SIMULATION BY THE MOLECULAR DYNAMICS METHOD

Phyo Nyein Zin¹, Gurkina E.D.¹, Rybkin S.V.¹

¹Moscow State Technical University n.a. Bauman (National Research University), Kaluga Branch, Kaluga, e-mail: fn1-kf@mail.ru;

To study the thermal conductivity in FCC crystals using the example of uranium oxide, a molecular dynamics (MD) simulation was performed. The use of non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) as applied to complex molecular systems is currently more promising. Although NEMD requires more sophisticated software, the use of this method is due to the fundamental possibility of purposefully planning a computational experiment and studying the system's response to an external effect. In the simulation, the thermal conductivity decreased with increasing concentration of Schottky defects. It was believed that the increase in the constant volume member was caused by an increase in internal energy, which was attributed to Schottky defects. The calculated values of thermal conductivity corresponded to experimental data taken from the IAEA database. The cases in which the Schottky defects were detected in the supercell were taken into account. It was believed that the ideal crystalline supercell causes high thermal conductivity, and the defective structure dissipates phonon oscillations and reduces the thermal conductivity of the fcc crystal. Thermodynamic data are available for many chemicals found in nuclear fuels. The thermodynamic approach is based on the assumption that the system under consideration is in thermochemical equilibrium.

Keywords: FCC crystals, thermal conductivity, molecular dynamics simulation, Schottky defect

Введение

Проблема моделирования химического поведения топлива в больших масштабах может быть решена с помощью термодинамики или кинетики. Для кинетических расчетов

требуются данные о скоростях всех важных индивидуальных химических реакций, которые могут происходить в системе. С такой сложной системой, как ядерное топливо, число возможных реакций огромно, и подходящие данные в основном отсутствуют. Напротив, термодинамический подход требует знания всех важных видов, которые могут встречаться в системе, и термодинамические данные доступны для многих химических веществ, встречающихся в ядерном топливе. Термодинамический подход основан на предположении, что рассматриваемая система находится в термодинамическом равновесии.

Помимо чисто химического поведения, в ядерном топливе происходит много других явлений, в частности, переноса энергии, что усложняет анализ ядерного топлива. Согласно второму закону термодинамики, изолированная система развивается в направлении состояния равновесия, поэтому результаты расчета термодинамического равновесия могут быть использованы для формулирования движущих сил для неравновесных явлений, например, теплопроводности.

В ГЦК структуре есть атомы, расположенные как в каждом из углов, так и по центру всех граней кубической решетки, как показано рисунке 1(а). Каждый из угловых атомов является углом другого куба, поэтому угловые атомы распределяются между восьмью элементарными ячейками. Кроме того, каждый из шести гранецентрированных атомов является общим с соседним атомом. Так как 12 атомов являются общими, говорят, что координационное число таких атомов равно 12. ГЦК элементарная ячейка состоит из четырех суммарных атомов; восемь восьмых частей от угловых атомов и шесть половинок лицевых атомов, как показано на рисунке 1(б). Рисунок 1(в) демонстрирует элементарную ячейку в большем сечении решетки.

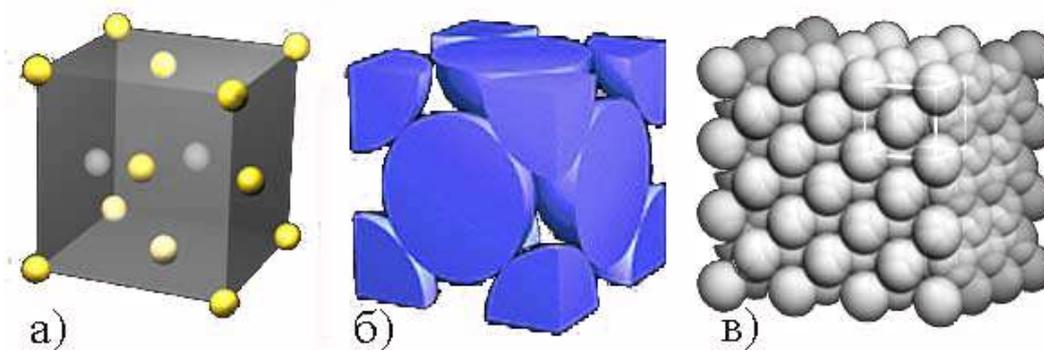


Рис. 1. ГЦК решетка: а) Структура ГЦК решетки, б) Элементарная ячейка ГЦК решетки, в) Элементарная ячейка в большем сечении ГЦК решетки

Диоксид урана также известный, как оксид урана (IV) или оксид урана, представляет собой черный радиоактивный кристаллический порошок, который естественным образом встречается в минеральном уранините [1]. Используется в ядерных топливных стержнях

ядерных реакторов. В качестве МОКС-топлива используется смесь диоксида урана и плутония. До 1960 года он использовался в керамической глазури и стекле [2].

Стоит отметить, что теплопроводность диоксида урана очень низка по сравнению с ураном, нитридом урана и карбидом урана. Такая низкая теплопроводность может привести к локальному перегреву в центрах топливных гранул. На рисунке 2 показаны различные температурные градиенты в различных топливных соединениях. Для этих видов топлива плотность тепловой мощности, как и диаметр всех гранул, одинаковы.

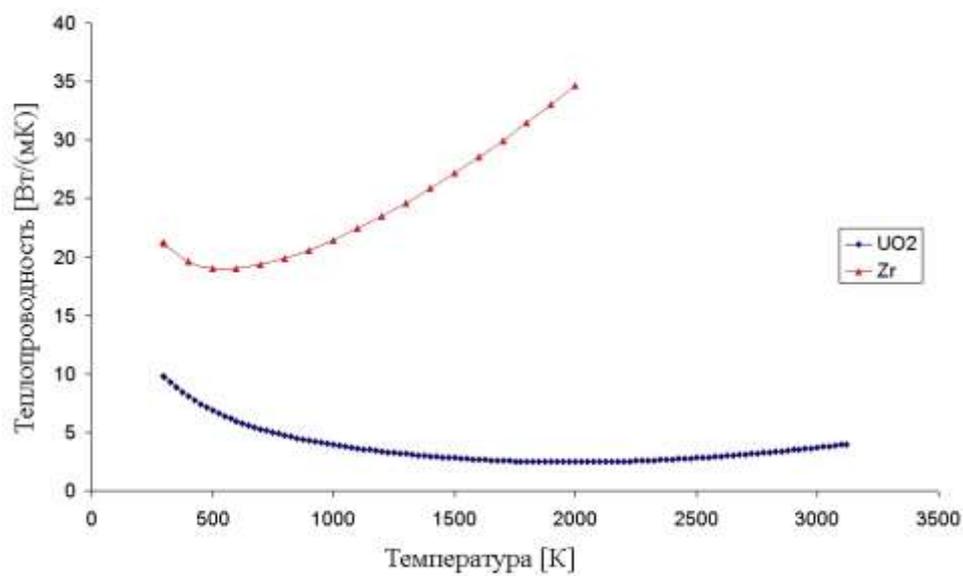


Рис. 2. Теплопроводность металлического циркония и диоксида урана как функция температуры

Использование неравновесной молекулярной динамики в применении к сложным и гетерогенным молекулярным системам является в настоящее время более перспективным [3]. Это обусловлено принципиальной возможностью целенаправленно планировать вычислительный эксперимент и изучать отклик системы на внешнее воздействие. Однако здесь требуется более совершенное программное обеспечение и дополнительные усилия при интерпретации результатов [4].

Методика моделирования

В последние годы был опубликован ряд исследований по МД- моделированию UO_2 , и было отмечено, что довольно просто моделировать систему UO_2 с использованием классического парного потенциала для получения различных теплофизических и транспортных свойств. То же самое можно сделать и с помощью метода МД NEMD.

Теплопроводность рассчитывалась путем моделирования неравновесной МД (NEMD). В таком моделировании динамика частиц в моделируемой ячейке регулируется следующими уравнениями движения:

$$\frac{d\vec{q}_i}{dt} = v_i \quad (1)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i + \vec{D}_i \vec{F}_{ext}(t) \quad (2)$$

где \vec{q}_i и \vec{p}_i - обобщенная координата и импульс для i - й частицы v_i - скорость, \vec{F}_i - сила, \vec{F}_{ext} - параметр возмущенного внешнего силового поля, связанный с \vec{D}_i , тензорным параметром. \vec{D}_i означает энергию отклонения i - й частицы от средней энергии в системе из N - частиц. Для $\vec{F}_{ext} = (F_{ext}, 0, 0)$ теплопроводность в направлении x записывается как

$$\kappa = \lim_{F_{ext} \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \vec{J}_E(t) \rangle}{VT F_{ext}} \quad (3)$$

Дефект по Шоттки - это тип точечного дефекта в кристаллической решетке. В неионных кристаллах это означает дефект вакансии решетки. Дефекты по Шоттки состоят из незанятых анионных и катионных центров в стехиометрическом соотношении. Для простого ионного кристалла дефект Шоттки состоит из одной анионной вакансии и одной катионной вакансии.

Дефекты Шоттки наблюдаются чаще всего при небольшой разнице в размерах между катионами и анионами. Это происходит в результате термического включения незанятых узлов решетки снаружи кристалла. Решетка подвергается тепловым вибрациям и тепловому расширению, когда температура поднимается выше 0 K . Когда это происходит, пара вакансий включается в кристалл. Таким образом, электрическая нейтральность поддерживается внутри кристаллов.

В ионных кристаллах дефект образуется, когда противоположно заряженные ионы покидают свои узлы решетки, создавая вакансии. Эти вакансии формируются в стехиометрических единицах, чтобы поддерживать общий нейтральный заряд в ионном твердом теле. Окружающие атомы затем перемещаются, чтобы заполнить эти вакансии, вызывая образование новых вакансий. Обычно эти дефекты приводят к уменьшению плотности кристалла или металла.

Вакансии, из которых состоят дефекты Шоттки, имеют противоположный заряд, поэтому они испытывают взаимно притягивающую кулоновскую силу. При наличии достаточной тепловой энергии вакансии могут мигрировать через кристаллическую решетку и образовывать связанные кластеры.

Поэтому в моделировании NEMD теплопроводность определяется как пропорциональная постоянная между усредненным по времени энергетическим током

(тепловым потоком) и параметром возмущенного внешнего силового поля [5]. В приведенных выше уравнениях $\vec{j}_E(t)$ обычно записывается как

$$\vec{j}_E(t) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{m_i v_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(r_{ij}) \right] \vec{v} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \cdot \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \quad (4)$$

Значение энергии тока в кулоновской системе для текущего исследования было взято у Финка [6]. Теплопроводности, полученные с помощью NEMD-моделирования, показаны на рисунке 3.

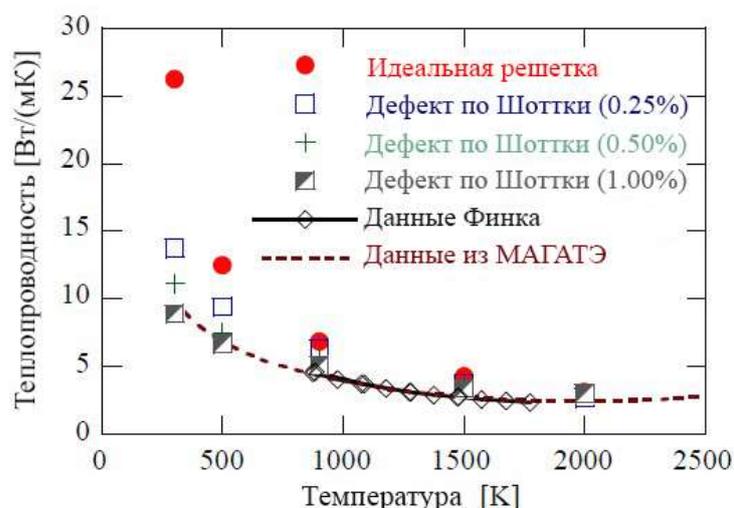


Рис. 3. Моделируемая теплопроводность и экспериментальные данные UO_2

Некоторые из приведенных данных были также взяты у Финка с поправкой на пористость 0%.

Обсуждение результатов

Моделированные значения для идеальной решетки были больше, чем экспериментальные данные во всем диапазоне температур. Это было связано с идеальной решеткой, не содержащей каких-либо факторов, например, дефекты решетки, границы зерен, примеси и т. д., которые могут снизить теплопроводность.

Дефекты по Шоттки в рассмотренном случае могут принимать 3 различные конфигурации, представленные на рисунке 4, в зависимости от взаимного расположения вакансий кислорода и урана [7].

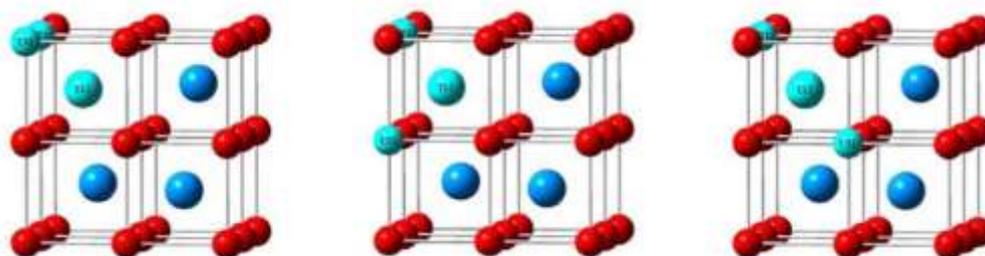


Рис.4. Три возможных конфигурации дефектов Шоттки. Уран представлен синим, кислород - красным, вакансии - голубым

Моделируемые значения для сверхъячеек, содержащих дефекты по Шоттки, уменьшались с увеличением концентрации дефектов по Шоттки. Считалось, что вакансии кислорода и урана, рассеянные фоновыми колебаниями и теплопроводностью, уменьшились.

Агрегация дефектов по Шоттки высвобождает некоторую энергию [8][9]. Итак, полученные значения теплопроводности соответствовали следующему соотношению

$$\kappa = \frac{1}{A + BT} \quad (5)$$

где κ - теплопроводность, A - удельное тепловое сопротивление дефекта решетки, а B - удельное тепловое сопротивление решетки. Значение B составляло $1,58 \cdot 10^{-4} \text{ м / Вт}$, когда A равнялось 0. Значения B составляли $2,33 \cdot 10^{-4} \text{ м / Вт}$ в неопубликованных экспериментальных данных авторов и $2,05 \cdot 10^{-4} \text{ м / Вт}$ в данных из INSC.

Значение B , полученное с помощью МД-моделирования, было ниже, чем экспериментальные данные, поскольку теплопроводность была очень высокой в диапазоне низких температур. Значения A приведены на рисунке 5.

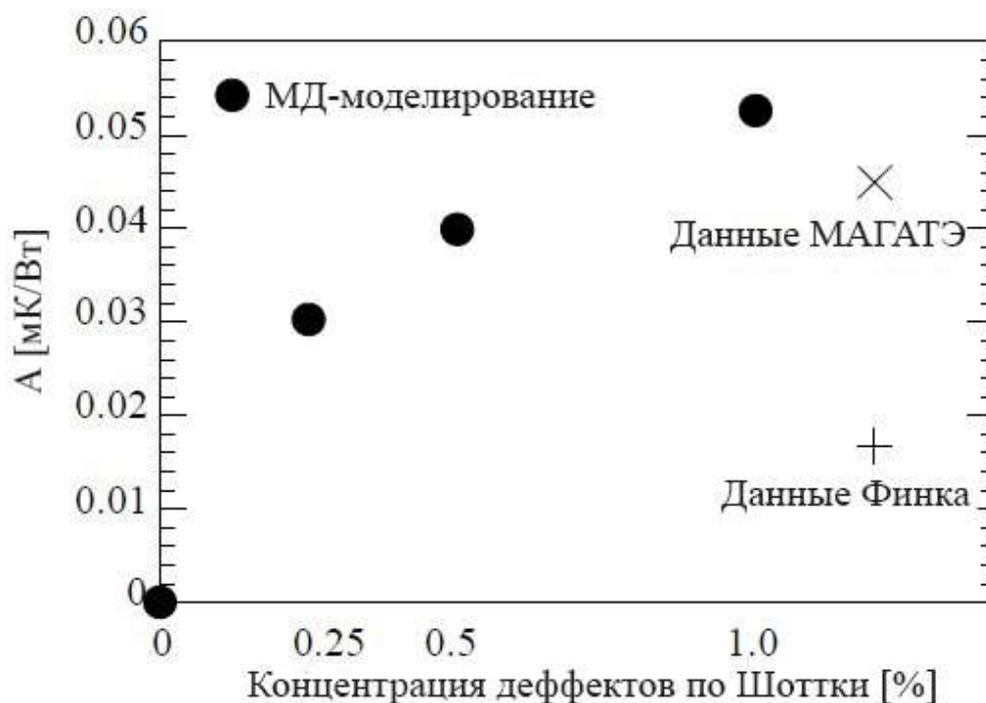


Рис.5. Значения A , полученные с помощью МД-моделирования и экспериментальных данных

Значения A , полученные с помощью МД-моделирования, были установлены с использованием $B = 1,58 \cdot 10^{-4} \text{ м / Вт}$. Значения A увеличиваются с увеличением дефектов Шоттки.

Заключение

Теплопроводность топлива в ГЦК кристаллах, рассмотренная на примере диоксида урана (UO_2), является важным свойством материалов, которое влияет на рабочие характеристики топлива, поскольку оно является ключевым параметром, определяющим распределение температуры в топливе, и, таким образом, определяет изменения размеров вследствие теплового расширения, скорости выделения газообразных продуктов деления, и т.п.

Теплопроводность ядерного топлива также зависит от деления газа, продуктов деления, дефектов и микроструктурных особенностей, таких как границы зерен.

Дефект по Шоттки обычно наблюдается в высокоионных соединениях, высококоординированных соединениях, и там, где есть небольшая разница в размерах катионов и анионов, из которых состоит составная решетка. Для технических применений дефекты Шоттки важны в оксидах со структурой флюорита, как и исследуемый оксид урана. В данной работе теплопроводность и влияние дефектов по Шоттки на теплопроводность оценивали с помощью МД-моделирования методом NEMD. Неравновесная молекулярная динамика может играть важную роль в получении различных полезных кинетических и транспортных свойств системы, а именно, теплопроводности.

Полученная теплопроводность для идеальной решетки была выше экспериментальной, взятой из базы данных МАГАТЭ. Это произошло потому, что идеальная ячейка решетки не содержала факторов, которые могли бы снизить теплопроводность. Теплопроводность уменьшалась с увеличением концентрации дефектов Шоттки.

Список литературы

1. Пхью Н.З., Бацева Д.А., Гуркина Е.Д., Белов Ю.С. Исследование процессов теплового переноса в слоистых кристаллических структурах // Международный студенческий научный вестник. – 2018. – № 5.; [Электронный ресурс].- Режим доступа: URL: <http://www.eduherald.ru/ru/article/view?id=18900> (дата обращения: 01.03.2019).

2. Туманов Ю. Электротехнологии нового поколения в производстве неорганических материалов. Экология, энергосбережение, качество – М: Физматлит, 2013. – 816 с.

3. Белов Ю.С., Маслов Е.В. Организация параллелизма в задачах молекулярной динамики // Электронный журнал: наука, техника и образование. 2017. №1 (10). С. 38-43. [Электронный ресурс].- Режим доступа: URL: <http://ntojournal.ru/uploads/articles/b708792ca25bce3ed136b9cbe62eb8f7.pdf> (дата обращения 28.02.2019)

4. Шайтан К.В., Турлей Е.В., Голик Д.Н., Терешкина К.Б., Левцова О.В., Федик И.В., Шайтан А.К., Кирпичников М.П. Неравновесная молекулярная динамика наноструктур, включая биологические // ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2006, Т.25, №9, с.31-48

5. Аксютин Е.М., Гинзгеймер С.А., Клюквин Р.В., Устинов И.К. Моделирование влияния анизотропии и механических воздействий на подвижность носителей зарядов в алмазоподобных кристаллах // Электронный журнал: наука, техника и образование. 2016, №1 (5). С. 253-261. [Электронный ресурс].- Режим доступа: URL: <http://ntojournal.ru/uploads/articles/7009c7a4b743fafd3e70e73c2d1374aa.pdf> (дата обращения 01.03.2019)

6. Fink J. K. Thermophysical properties of uranium dioxide // J. Nucl. Mater., 2000, vol. 279, pp.1-18;

7. Ханефт А.В. Термодинамика и кинетика образования дефектов Френкеля и Шоттки в ионных кристаллах [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.В. Ханефт. — Электрон. дан. — Кемерово : КемГУ, 2014. — 132 с. — [Электронный ресурс].- Режим доступа: URL: <https://e.lanbook.com/book/70001>. (дата обращения 19.02.2019)

8. Uchida T., Sunaoshi T, Kato M., Konashi K. Thermal Properties of UO₂ by Molecular Dynamics Simulation // Progress in NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY, 2011, Vol. 2, pp.598-602

9. Kovalenko MA, Kupryazhkin AY. States of the Schottky defect in uranium dioxide and other fluorite type crystals: Molecular dynamics study // Journal of Alloys and Compounds. 2015, Vol.645, pp.405-413.