Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 532.614

МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ УРАНА НА ГРАНИЦЕ С РАСПЛАВАМИ МЕТАЛЛОВ

Л.П. Арефьева¹, И.Г. Шебзухова²

¹ФГАОУ ВО «Донской государственный технический университет»
344000, Россия, Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

²ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, Россия, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
Ludmilochka529@mail.ru, Irina.Shebzukhova@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.038

Аннотация: В рамках электронно-статистического метода оценена межфазная энергия урана на границе с расплавами s –металлов. Показано, что щелочные и щелочноземельные металлы являются сильными ПАВ по отношению к урану. Получены выражения для поляризационной поправки, внешнего и температурного вкладов с учетом изменения электронной плотности на границе контакта. Проанализировано влияние расплавов s –металлов на профиль электронной плотности аллотропных модификаций урана.

Ключевые слова: межфазная энергия, аллотропные фазы, уран, расплав, щелочные металлы, щелочноземельные металлы, актиноиды.

1. Введение

Уран представляет интерес не только как топливо для ядерной энергетики, но для других мирных областей применения – в производстве цветных стекол, керамической глазури, химических катализаторов, как мишень рентгеновских трубок и экран для высокоинтенсивных радиоактивных источников [1-5]. Уран известен человечеству уже больше двух столетий, но многие его свойства остаются мало изученными. До сих пор нет точных экспериментальных данных даже по плотности аллотропных модификаций и температуре фазовых превращений кристаллического урана [1]. На сегодняшний день работ по исследованию поверхностных свойств жидкого и твердого урана практически нет [6-8], хотя данный вопрос представляет интерес, как для фундаментальной науки, так и с практической точки зрения.

Целью данной работы является теоретическое изучение влияния расплавов щелочных и щелочноземельных металлов на межфазную энергию кристаллического урана. В связи с этим проводилась оценка межфазной энергии граней кристаллов аллотропных фаз урана на границе с собственным и несобственными расплавами.

2. Методика оценки межфазной энергии металлических кристаллов

Оценка межфазной энергии граней кристаллов аллотропных фаз урана на границе с собственным и несобственными расплавами проводилась в рамках электронно-статистического метода [9, 10].

Принималось, что грани монокристаллов урана находятся в состоянии термодинамического равновесия на границе с собственным расплавом и расплавами щелочных и щелочноземельных металлов. Для описания поведения коллективизированных электронов урана вблизи межфазной границы с расплавом используем изотропную модель металла [8, 9]. Физическую и гиббсову поверхности раздела кристаллическая грань - расплав выбираем аналогично работам [8-10]. Ход электронной плотности $\rho(x)$ и потенциала $V(x)$ вблизи границы раздела фаз можно найти в приближении Томаса-Ферми с поправками, а именно для внутренней и внешней областей металла с учетом изменения плотности на границе раздела.

Решение уравнения Томаса-Ферми с учетом граничных условий записывается в виде аппроксимирующей функции $\chi(\varepsilon)$

$$\chi(\varepsilon) = \left[1 - \frac{1 - \chi_p(0)}{(1 - \varepsilon/c)^6} \right] \theta(-\varepsilon) + \left[\frac{1}{(1 + p)^{2/3}} - \frac{A}{(1 + \varepsilon/c)^n} \right] \theta(\varepsilon), \quad (1)$$

определяющей ход потенциала и электронной плотности на границе раздела металлический кристалл-расплав. Здесь ε – безразмерная координата, $\theta(\pm\varepsilon)$ – ступенчатая функция. Выражения для $c, n, A, \chi_p(0)$ определяются из граничных условий и условия непрерывности безразмерного потенциала $\chi(\varepsilon)$ и его первой производной $\chi'(\varepsilon)$ на межфазной границе:

$$\chi_p(0) = \frac{3}{5} \frac{1+p}{p} \left[1 - \frac{1}{(1+p)^{5/3}} \right], n = 6 \frac{1 - \chi_p(0)}{A}, A = \chi_p(0) - (1+p)^{-2/3}, c = 2 \left(\frac{125}{3} \right)^{1/4}, \quad (2)$$

где p – скачок плотности при переходе от кристалла аллотропной фазы урана к расплаву.

Межфазная энергия $f_{\omega 12}(hkl)$ на границе кристалл - расплав определяется относительно гиббсовой поверхности раздела. Используя термодинамическое определение Гиббса для межфазной энергии металла на границе с расплавом [8-10], межфазную энергию при температуре T можно записать в виде:

$$f_{\omega 12}(hkl) = f_{\omega 12}^{(0)}(hkl) + \Delta f_{\omega 12}^{(iT)}(hkl) + \Delta f_{\omega 12}^{(eT)}(hkl), \quad (3)$$

где $f_{\omega 12}^{(0)}(hkl)$ – межфазная энергия граней при 0 К, $\Delta f_{\omega 12}^{(iT)}(hkl)$ – температурный вклад в межфазную энергию граней, обусловленный электронной и ионной компонентами металла, $\Delta f_{\omega 12}^{(eT)}(hkl)$ – температурный вклад в межфазную энергию, обусловленный наличием расплава [10].

При расчете межфазной энергии учитывались все вклады в энергию решетки. Объем ячейки Вигнера-Зейтца-Светтера при оценке внутреннего

вклада найден с учетом кристаллической структуры аллотропных фаз урана [7].

Используя известные выражения для всех видов собственной энергии электронного газа и энергий его взаимодействия с положительными ионами металла, и учитывая изменение плотности на границе контакта кристаллическая грань - расплав, внешний вклад в межфазную энергию на границе кристаллического урана с расплавом получен в виде:

$$f_{\omega 12}^{(e0)} = \frac{cs}{n-1} \frac{A(1+p)^{2/3}}{\left(1 + \frac{\varepsilon_r}{c}\right)^{n-1}} \left\{ \frac{5}{2} k_k \frac{\rho^{5/3}(\infty)}{(1+p)} - 2k_A \frac{\rho^{4/3}(\infty)}{(1+p)^{2/3}} - \frac{eV_i}{2} \frac{\rho(\infty)}{(1+p)} \right\} -$$

$$- \frac{9k_V n^2 A^2 (1+p)^{1/3}}{8sc} \rho(\infty) \left[-\frac{1}{2n-3} \left(1 + \frac{\varepsilon_r}{c}\right)^{-(2n-3)} + \frac{A(1+p)^{2/3}}{6(n-1)} \left(1 + \frac{\varepsilon_r}{c}\right)^{-(3n-1)} \right] +$$

$$+ \frac{4\alpha sc \sqrt[n]{B_0}}{(1+p) B_1^5} \rho(\infty) \left[-\frac{1}{6} \left(\ln \left(1 + \frac{y^2}{B_1^2} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{y^2}{B_1^2} + \frac{y^4}{B_1^4} \right) \right) + \frac{2}{3} \cos \frac{2\pi^2}{3} \sin \frac{4\pi^2}{9} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{3} \left(\sin \left(2\pi \arctg \frac{y}{B_1} \right) + \sin \left(\frac{2}{3} \pi \arctg \left(-\sqrt{3} + \frac{2y}{B_1} \right) \right) + \sin \left(\frac{10}{3} \pi \arctg \left(\sqrt{3} + \frac{2y}{B_1} \right) \right) \right) \right],$$

где $B_0 = \frac{A\rho^{1/3}(\infty)(1+p)^{1/3}}{2\beta}$, $B_1 = \sqrt[n]{1 + \left(\frac{1}{\beta} \frac{\rho}{(1+p)} \right)^{1/3}}$, $y = \frac{\sqrt[n]{B_0}}{(1 + \varepsilon_r / c)}$, k_k, k_A, k_V, α –

коэффициенты в выражениях для объемных плотностей энергии Ферми, обменной и корреляционной энергий и поправки Вейцеккера соответственно [8], V_i – потенциал уровня Ферми, s – параметр, приводящий уравнение Томаса-Ферми к безразмерному виду $\beta = 0,1216/a_0$, a_0 – радиус первой боровской орбиты.

Выражение для поправки на поляризацию в случае межфазной границы кристаллическая грань – расплав получено нами в виде:

$$f_{\omega 12}^{(p)} = -\frac{18\alpha_p V_i^2}{\lambda^2 s^2} \frac{[1 - \chi_p(0)]^2}{c^2} n(hkl) \left\{ \left(1 - \frac{x_o}{\lambda s c} \right)^{-14} + \left(1 - \frac{x_k}{\lambda s c} \right)^{-14} \right\}, \quad (5)$$

где α_p – поляризуемость, $n(hkl)$ – концентрация частиц на грани, $x_o = r + x_r$, $x_o = r + x_r + \delta(hkl)$, $\delta(hkl)$ – межплоскостное расстояние, r – радиус иона, x_r – координата границы Гиббса, λ – вариационный параметр.

3. Результаты расчетов и их обсуждение

Для сравнения по выражению (1) построены графики безразмерных потенциалов на границах γ -урана с вакуумом, собственными и несобственными расплавами.

Электронная плотность и потенциал зависят от среды, с которой контактирует поверхность аллотропной модификации урана. Профиль функции $\chi(\varepsilon)$ заметно изменяется при уменьшении скачка плотности на границе раздела, становясь более пологим, интервал значений сужается, составляя для случая собственного расплава всего несколько сотых долей, т.е. происходит вытягивание «хвоста» электронной плотности во внешнюю область системы.

Координата поверхности Гиббса x_G зависит от скачка электронной плотности на границе контакта. Для системы аллотропная фаза уран – расплав щелочного (щелочноземельного) металла она отрицательна и по абсолютной величине значительно больше, чем на границе металл – вакуум [6]. То есть наличие на поверхности расплавов s –металлов приводит к сдвигу гиббсовой границы во внутреннюю часть кристалла.

По выражениям (3) и (4) с учетом поляризационной (формула (5)), осцилляционной и дисперсионной [9] поправок проведена оценка межфазной энергии кристаллических граней α –, β – и γ –фаз урана на границах с собственным расплавом и с расплавами лития, натрия, магния, кальция и стронция. Уран мало растворим в жидком литии и не смешивается с остальными металлами ни в твердом, ни в жидком состояниях [11], что позволяет рассматривать анизотропию межфазной энергии на этих границах.

При оценке межфазной энергии для каждой грани суммирование производилось до k –той плоскости, вклад которой в межфазную энергию составлял $\leq 0,1$ мДж/м².

Дисперсионная поправка α – и γ –фаз урана доходит до 10 % от величины внутреннего вклада, а для β –фазы составляет менее 1 %. Осцилляционная поправка α – и γ –урана до 4 % от $f_{\omega 12}(hkl)$, β –фазы – до 15 %. Поправка на поляризацию ионов переходного слоя под влиянием электрического поля на границе металл – расплав по величине отрицательна, анизотропна и не велика, менее 0,1 мДж/м². При этом она обладает заметной анизотропией.

При расчете температурного вклада в межфазную энергию на границе с расплавом использовались выражения, полученные в работе [10]. Температурные вклады $\Delta f_{\omega 12}^{(iT)}$ в межфазную энергию на границах граней кристалла аллотропной фазы урана с расплавами металлов отрицательны, анизотропны. Температурный вклад в межфазную энергию большинства аллотропных фаз урана, обусловленный ионной компонентой металла, на порядок больше вклада, получаемого за счет температурного размытия уровня Ферми.

При оценке влияния температуры на межфазную энергию границы

контакта мы также учитывали внешний температурный вклад $\Delta f_{\omega 12}^{(eT)}$, значения которого хорошо согласуются с известными экспериментальными значениями температурного коэффициента поверхностного натяжения рассматриваемых расплавов [1]. Температурный вклад в $f_{\omega 12}(hkl)$ ($\Delta f_{\omega 12}^{(iT)} + \Delta f_{\omega 12}^{(eT)}$) по величине доходит 60 % от $f_{\omega 12}(hkl)$ граней для β -U, для γ -U составляет от 3 до 7 % от $f_{\omega 12}(hkl)$ и соответственно для α -U – менее 20 % от $f_{\omega 12}(hkl)$.

На рис. 1 показано влияние температуры и аллотропных переходов на величину межфазной энергии основных граней модификаций урана на границе с расплавом натрия. Аналогичная зависимость наблюдается при контакте кристаллического урана с литием, магнием, кальцием, стронцием.

Рис. 1. Температурная зависимость межфазной энергии на границе аллотропных фаз урана с расплавом натрия.

Межфазная энергия всех модификаций урана при повышении температуры увеличивается квазилинейно в пределах каждой аллотропной модификации (см. рис. 1). Это объясняется уменьшением внешнего вклада в межфазную энергию с ростом температуры. Внешний вклад в межфазную энергию, обусловленный присутствием s -металлов в жидком состоянии, с увеличением температуры уменьшается быстрее, чем внутренний вклад, обусловленный кристаллическим ураном. Анизотропия межфазной энергии при учете температурного вклада снижается.

При аллотропном переходе α – β происходит снижение межфазной энергии граней, при переходе к γ -фазе – резкое увеличение значений $f_{\omega 12}(hkl)$. Наибольшей межфазной энергией обладает γ -уран.

Межфазная энергия аллотропных модификаций урана при уменьшении скачка плотности на границе раздела фаз уменьшается в пределах каждой группы расплавов металлов (см. рис. 2). Взаимодействие с расплавами щелочных и щелочноземельных металлов увеличивает анизотропию межфазной энергии всех модификаций урана.

Рис. 2. Зависимость межфазной энергии граней урана на границах с расплавом от скачка плотности: а) α -уран: 1 – (001), 2 – (010), 3 – (110), 4 – (111), 5 – (011), 6 – (100), 7 – (101); б) β -уран: 1 – (111), 2 – (001), 3 – (011), 4 – (100), 5 – (110); в) γ -уран: 1 – (110), 2 – (100), 3 – (111).

4. Заключение

При сравнении со значениями поверхностной энергии аллотропных фаз урана на границе с вакуумом можно сделать вывод о том, что s -металлы являются поверхностно-активными веществами по отношению к кристаллическому урану. Например, литий и натрий понижают

поверхностную энергию разных граней γ -урана в 3–4 раза, магний, кальций и стронций – в 3–6 раз. Наибольшее снижение межфазной энергии граней всех аллотропных фаз наблюдается на границе с расплавом стронция. В случае контакта граней кристалла γ -урана с собственным расплавом межфазная энергия составляет десятки мДж/м². В то же время наименьшее влияние расплавы s -металлов оказывают на межфазную энергию α -урана.

Библиографический список:

1. Свойства элементов. Справочное издание / под ред. М.Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
2. Плутоний. Фундаментальные проблемы: в 2 т. / перевод с англ. под ред. Б.А. Надыкто, Л.Ф. Тимофеевой. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. – Т. 1. – 304 с.
3. **Брылева, В.А.** Отработавшее ядерное топливо АЭС / В.А. Брылева, Е.Ф. Войтецкая, Л.М. Нарейко // Информационный бюллетень НАН Белоруси. Серия Ядерная энергетика. – 2010. – № 7-8 (13-14). – С. 1-8.
4. **Юхимчук, А.А.** Научно-экспериментальные комплексы для безопасного обращения с тритием и его соединениями в интересах фундаментальных и прикладных исследований / А.А. Юхимчук, Ю.И. Виноградов, А.Н. Голубков и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. – 2013. – Т. 36. – Вып. 3. – С. 26-52.
5. Handbook on the Toxicology of Metal: in 2 vol. / ed. by G.F. Nordberg, B.A. Fowler, M. Nordberg. – Amsterdam-Boston-Heidelberg-London-New York-Oxford-Paris-San Diego-San Francisco-Singapore-Sydney-Tokyo: Elsevier, 2015. Vol. II: Specific Metals. – 1385 p
6. **McClelland, M.A.** Surface tension and density measurement for indium and uranium using a sessile-drop apparatus with glow discharge cleaning / M.A. McClelland, J.S. Sze // Surface Science. – 1995. – V. 330. – I. 3. – P. 313-332.
7. **Шебзухова, И.Г.** Поверхностная энергия полиморфных фаз актинидов с тетрагональными и ромбическими структурами / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 13. – С. 89-91.
8. **Задумкин, С.Н.** К статистической электронной теории межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл-расплав // Физика металлов и металловедение. – 1962. – Т. 13. – № 1. – С. 24-32.
9. **Шебзухова, И.Г.** Влияние щелочных металлов на поверхностную энергию плутония / И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 914-916.
10. **Арефьева, Л.П.** Температурный вклад в межфазную энергию на границе контакта низкоразмерных металлических систем с различными средами / Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 20-27.
11. **Лякишев, Н.П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т. / Н.П. Лякишев, О.А. Банных, Л.Л. Рохлин и др.; под общей редакцией Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение. 2001. – Т. 3. – Кн. 1. – 872 с.