

07,11

Кинетика миграции (осаждения) продуктов деления и примесей внедрения на стоки с разной сингулярностью

© Н.М. Власов, В.А. Зазноба

Научно-исследовательский институт
Научно-производственное объединение „Луч“,
Подольск, Россия
E-mail: Zaznoba47@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 26 июня 2013 г.)

Исследована начальная стадия кинетики фазовых превращений при миграции продуктов деления и примесей внедрения на стоки с разной сингулярностью. Рассмотрены следующие модельные стоки: краевые дислокации, вершины микротрещин, клиновые и стереодисклинации. Приведены аналитические зависимости для кинетических закономерностей фазовых превращений в окрестности соответствующих структурных несовершенств.

Фазовые превращения в окрестности структурных дефектов обусловлены их взаимодействием с примесными атомами. Наиболее полный спектр атомов примеси представляют продукты деления и примеси внедрения при выгорании ядерного топлива [1,2]. При их взаимодействии с дефектами кристаллического строения происходит изменение комплекса свойств вследствие радиационной ползучести и распухания материала. Это снижает безопасность эксплуатации ядерных систем различного назначения [3,4]. Далее, не нарушая общности, уделим внимание тем точечным дефектам среди продуктов деления и примесей внедрения, которые увеличивают параметр кристаллической решетки и способны образовывать новые фазы (например, примеси замещения: Zr и Mo, а также примеси внедрения: O, C и N).

Потенциал взаимодействия (энергия связи) атома примеси с полем напряжений структурного несовершенства определяется известным соотношением [5]

$$V = -\frac{\sigma_{\parallel}}{3} \delta v, \quad (1)$$

где σ_{\parallel} — первый инвариант тензора внутренних напряжений структурного дефекта, δv — изменение объема кристалла при размещении атома примеси. Для $\sigma_{\parallel} > 0$ (положительная дилатация) и $\delta v > 0$ (атом примеси увеличивает параметр кристаллической решетки) потенциал V принимает отрицательное значение. Это соответствует притяжению примесного атома к области растягивающих напряжений и его вытеснению из области напряжений сжатия. Если концентрация атомов примеси в окрестности структурного дефекта превышает предел растворимости при данной температуре, то образуются зародыши новой фазы. Их дальнейший рост осуществляется диффузионным подводом атомов примеси. На перемещающейся границе новой фазы концентрация атомов примеси меняется скачкообразно: $C = C_p$ для новой фазы и $C = C_1$ в окружающей матрице ($C_p > C_1$, $C_1 < C_0$, где C_0 — средняя концентрация атомов примеси).

Кинетика роста зародыша новой фазы в окрестности структурных дефектов определяется исходя из решения следующей задачи [6]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} &= \Delta C + \frac{\nabla(C\nabla V)}{kT}, \\ C(R_1, t) &= C_p (0 < t \leq \infty), \\ C(r, 0) &= C_0 (r \geq R_0), \\ C(R, t) &= C_0 (0 < t \leq \infty), \\ (C_p - C_1) \frac{dR_1}{dt} &= D \left(\nabla C + \frac{C}{kT} \nabla V \right) \text{ при } r = R_1, \quad (2) \end{aligned}$$

где D — коэффициент диффузии атомов примеси, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, R_0 — радиус зародыша новой фазы, $2R$ — среднее расстояние между структурными дефектами, R_1 — текущий радиус новой фазы. Скорость перемещения границы новой фазы находится из уравнения массового баланса на межфазной границе, где учитывается полный поток атомов примеси. Последний определяется из решения уравнения диффузии с учетом поля напряжений структурного дефекта.

Физический смысл начального и граничных условий задачи (2) очевиден. В начальный момент времени концентрация атомов примеси в окрестности зародыша новой фазы постоянна и равна среднему значению C_0 . Такая же концентрация атомов примеси поддерживается и при $r = R$. Физически это означает, что по мере роста новой фазы на границу $r = R$ поступают атомы примеси от соседних структурных дефектов с дилатацией противоположного знака. На межфазной границе поддерживается постоянная концентрация атомов примеси. Физически это означает, что межфазная граница мгновенно поглощает атомы примеси и далее происходит фазовое превращение.

Решение уравнения диффузии задачи (2) для разных потенциалов V связано со значительными математическими трудностями. Эти трудности далее распространяются и на получение скорости перемещения

межфазной границы, поскольку в уравнение массового баланса входит член ∇C . Однако для исследования начальной стадии фазового превращения можно не учитывать градиент концентрации атомов примеси, а ограничиться только градиентом потенциала V . Такой подход неоднократно использовался при анализе примесных сегрегаций в окрестности различных структурных дефектов: дислокаций, вершин микротрещин, дисклинаций [7–9]. Его суть заключается в следующем. В уравнении диффузии не учитывается слагаемое ΔC , что приводит к дифференциальному уравнению первого порядка для определения концентрации атомов примеси. Соответствующие аналитические зависимости приведены в упомянутых работах. Так, например, для краевой дислокации показано, что учет угловой зависимости потенциала взаимодействия сохраняет качественную картину диффузионного процесса при незначительных количественных отличиях. Это означает, что основной вклад в кинетику процесса при росте новой фазы вносят радиальные потоки примесных атомов. Угловая зависимость уменьшает скорость образования новой фазы вследствие увеличения диффузионного пути атомов примеси. Поэтому для описания начальной стадии кинетики фазового превращения можно не учитывать угловую зависимость в соотношении (1), поскольку зависимость от времени остается неизменной.

Отличительной особенностью настоящей работы является то, что начальная стадия фазового превращения достаточно просто находится из уравнения массового баланса задачи (2) без решения уравнения диффузии. При этом в одномерном случае (учитывается только радиальная координата) аналитические зависимости точно совпадают с полученными ранее другим способом (из решения диффузионного уравнения первого порядка). Такое совпадение позволяет предположить, что для всех полей внутренних напряжений (включая и поля внутренних напряжений в окрестности структурных несовершенств) начальную кинетику фазового превращения можно получить из уравнения массового баланса на межфазной границе. Далее рассмотрим некоторые примеры. Начальная стадия кинетики процесса определяется из уравнения массового баланса задачи (2).

Потенциал взаимодействия атома примеси с краевой дислокацией (без учета угловой зависимости), согласно соотношению (1), имеет вид

$$V = \frac{\mu b(1+\nu)\delta v}{3\pi(1-\nu)r}, \quad (3)$$

где μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, b — модуль вектора Бюргера краевой дислокации. Для приведенной зависимости получим уравнение для определения скорости перемещения межфазной границы

$$(C_p - C_1) \frac{dR_1}{dt} = \frac{C_1 D \alpha_1}{R_1^2},$$

$$\alpha_1 = \frac{\mu b(1+\nu)\delta v}{3\pi(1-\nu)kT}. \quad (4)$$

Отсюда легко получить закон перемещения межфазной границы в окрестности краевой дислокации (без учета угловой зависимости потенциала взаимодействия)

$$R_1(t) = \left(\frac{3C_1}{C_p - C_1} \right)^{1/3} (\alpha_1 D t)^{1/3}. \quad (5)$$

Область фазового превращения занимает площадь

$$S = \pi R_1^2 = \pi \left(\frac{3C_1}{C_p - C_1} \right)^{2/3} (\alpha_1 D t)^{2/3}. \quad (6)$$

Внутри этой области атомы примеси находятся в „связанном“ состоянии, т.е. из твердого раствора перешли в новую фазу с концентрацией C_p . Этот результат совпадает с подобной зависимостью, полученной из решения уравнения первого порядка (без учета угловой зависимости потенциала взаимодействия) [8]. Для этого в соотношении (6) достаточно положить $C_p - C_1 = C_0$ и $C_1 = C_0$. Физически это означает, что область πR_1^2 является идеальным стоком для атомов примеси, а на ее границе их концентрация равна среднему значению C_0 . Число ушедших на стоки атомов примеси определяется с помощью выражения

$$N(t) = C_0 \pi R_1^2 = \pi C_0^3 \alpha_1^2 D^2 t^2 / 3, \quad (7)$$

что идентично соответствующему выражению работы [8]. Угловая зависимость потенциала взаимодействия изменяет только коэффициент пропорциональности при временной зависимости

$$N(t) = 3C_0 \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/3} (\alpha_1 D t)^{2/3}. \quad (8)$$

Сравнительный анализ выражений (7) и (8) показывает, что угловая зависимость уменьшает площадь новой фазы при прочих равных условиях, поскольку $3\sqrt[3]{\pi/2} < \pi\sqrt[3]{3^2}$. Это обусловлено тем, что угловая зависимость потенциала взаимодействия увеличивает диффузионный путь при миграции примесных атомов. Проведенный анализ позволяет предположить, что все отмеченное справедливо и для других структурных дефектов. Другими словами, при определении начальной стадии кинетики фазового превращения достаточно рассмотреть уравнение массового баланса задачи (2) при условии $\nabla C = 0$ на межфазной границе (превалирует упругое взаимодействие атома примеси с полем напряжений структурного дефекта).

Вершина микротрещины является концентратором напряжений при внешнем нагружении. Если концентрация атомов примеси в окрестности вершины микротрещины превышает предел растворимости при данной температуре, то образуется зародыш новой фазы. Его дальнейший рост осуществляется диффузионным подводом примесных атомов. Начальную кинетику процессов можно получить из уравнения массового баланса (2) для

потенциала взаимодействия в виде

$$V = \frac{\sqrt{2}\sigma(1+\nu)\sqrt{a}\delta v}{3\sqrt{r}} \cos \frac{\theta}{2}, \quad (9)$$

где r и θ — полярные координаты, σ — внешнее напряжение, $2a$ — длина микротрещины. После несложных математических преобразований получим закон перемещения межфазной границы в окрестности вершины микротрещины (без учета угловой зависимости потенциала V)

$$R_1(t) = \left(\frac{5}{2} \frac{C_1}{(C_p - C_1)} \right)^{2/5} (\alpha_2 Dt)^{2/5},$$

$$\alpha_2 = \frac{\sigma(1+\nu)\sqrt{a}\delta v}{3\sqrt{2}kT}. \quad (10)$$

Далее легко получить кинетику роста новой фазы в окрестности вершины микротрещины по аналогии с выражением (6):

$$S = \pi R_1^2 = \pi \left(\frac{5}{2} \frac{C_1}{(C_p - C_1)} \right)^{4/5} (\alpha_2 Dt)^{4/5}. \quad (11)$$

Угловая зависимость потенциала взаимодействия изменит только коэффициент пропорциональности в соотношении (11). Сравнительный анализ проведем для случая, когда $C_p - C_1 = C_0$ и $C_1 = C_0$ (C_0 — средняя концентрация атомов примеси). Для принятых условий из выражения (11) получим

$$N(t) = \pi C_0 \left(\frac{5}{2} \right)^{4/5} (\alpha_2 Dt)^{4/5}. \quad (12)$$

Область, ограниченная радиусом R_1 , является идеальным стоком для атомов примеси, т.е. все примеси переходят в новую фазу. Кинетика фазового превращения с учетом угловой зависимости потенциала V мало отличается от соотношения (12) [7]

$$N(t) = \frac{5}{2} C_0 \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{1/5} (\alpha_2 Dt)^{4/5}. \quad (13)$$

Для моделирования полей внутренних напряжений в окрестности некоторых структурных дефектов используют дисклинационные представления. Так, например, клиновое дисклинация является хорошей моделью при описании полей напряжений тройных стыков границ зерен, оборванных границ наклона, вершин двойников и т.п. Стереоидисклинация (дисклинация Маркса-Иоффе) используют при описании полей внутренних напряжений около сферических наночастиц, узлов тройных стыков границ зерен, зоны пластичности у сферической поры. Первый инвариант тензора внутренних напряжений клиновое и стереодисклинация имеет логарифмическую зависимость от радиальной координаты. Это дает возможность получить точное аналитическое решение уравнения диффузионной кинетики с учетом

полей внутренних напряжений. Соответствующие выражения для первого инварианта тензора внутренних напряжений для двух типов дисклинаций (клиновой и стереодисклинация) имеют вид [10]

$$\sigma_{\parallel} = \frac{\mu\omega(1+\nu)}{2\pi(1-\nu)} \left(1 + 2 \ln \frac{r}{R} \right), \quad r_0 \leq r \leq R,$$

$$\sigma_{\parallel} = \frac{\mu\Omega(1+\nu)}{3\pi(1-\nu)} \left(1 + 3 \ln \frac{r}{R} \right), \quad r_0 \leq r \leq R, \quad (14)$$

где $\omega/2\pi$ — мощность клиновой дисклинация (определяется углом клина ω , отнесенным к полному углу цилиндрической поверхности 2π), $\Omega/4\pi$ — мощность стереодисклинация (определяется телесным углом Ω , отнесенным к полному углу сферической поверхности 4π), r_0 и R — внутренний и внешний радиусы соответствующих дисклинаций. В соотношения (14) входит только радиальная зависимость, и поэтому достаточно легко получить начальную стадию кинетики фазового превращения. Если не учитывать градиент концентрации в уравнении массового баланса задачи (2), то после несложных математических преобразований легко получить соответствующие выражения для начальной стадии кинетики фазового превращения (изменение радиуса цилиндрического или сферического выделения новой фазы)

$$R_1(t) = \left(\frac{2C_1}{C_p - C_1} \right)^{1/2} (\alpha_i Dt)^{1/2}, \quad i = 3, 4, \quad (15)$$

где $\alpha_3 = \frac{\mu\omega(1+\nu)\delta v}{3\pi(1-\nu)kT}$ для клиновой дисклинация и $\alpha_4 = \frac{\mu\Omega(1+\nu)\delta v}{3\pi(1-\nu)kT}$ для стереодисклинация. Видно, что эти выражения отличаются друг от друга значениями ω (угол клина) и Ω (телесный угол).

Поперечное сечение цилиндрического выделения новой фазы изменяется линейно во времени

$$S = \pi R_1^2 = \frac{2\pi C_1}{(C_p - C_1)} \alpha_3 Dt. \quad (16)$$

Изменение объема сферического выделения новой фазы подчиняется закону

$$v_1 = \frac{4}{3} \pi R_1^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2C_1}{C_p - C_1} \right)^{3/2} (\alpha_4 Dt)^{3/2}. \quad (17)$$

Из выражений (16) и (17) легко получить число атомов примеси, поглощенных в идеальных стоках при $C_p - C_1 = C_0$ и $C_1 = C_0$:

$$N(t) = 2C_0\pi\alpha_3Dt \text{ (клиновое дисклинация),}$$

$$N(t) = \frac{4}{3} C_0\pi(2)^{3/2}(\alpha_4Dt)^{3/2} \text{ (стереодисклинация).} \quad (18)$$

В заключение отметим, что в работе исследована начальная стадия кинетики фазовых превращений в

окрестности структурных дефектов с различной сингулярностью. Для краевой дислокации потенциал взаимодействия атомов примеси убывает по закону $\sim 1/r$. Это приводит к следующей временной зависимости поперечного сечения выделения новой фазы: $\sim (Dt)^{2/3}$. Потенциал взаимодействия атома примеси с вершиной микротрещины имеет сингулярность $\sim 1/\sqrt{r}$, что дает начальную кинетику фазового превращения $\sim (Dt)^{4/5}$. Для клиновой дисклинации с логарифмической сингулярностью изменение поперечного сечения выделения $\sim Dt$. И наконец, для стереодисклинации с логарифмической сингулярностью объем сферического выделения изменяется по закону $(Dt)^{3/2}$.

Список литературы

- [1] Ю.Г. Дегальцев, Н.Н. Пономарев-Степной. Поведение высокотемпературного ядерного топлива при облучении. ЦНИИАтоминформ, М. (1984). 134 с.
- [2] В.И. Субботин, М.Н. Ивановский, С.С. Плетенец, А.В. Субботин, А.Л. Шимкевич. Некоторые вопросы термодинамики ядерного топлива (современное состояние проблемы). ЦНИИАтоминформ, М. (1992). 108 с.
- [3] Ю.Г. Драгунов, В.П. Денисов. Атом. энергия **101**, 2, 87 (2006).
- [4] Ю.Г. Драгунов, Н.Б. Трунов, С.А. Логвинов. Гидродинамические и теплехимические процессы в парогенераторах АЭС с ВВЭР. Энергоатомиздат, М. (2001). 316 с.
- [5] К. Теодосиу. Упругие модели дефектов в кристаллах. Пер. с англ. Мир, М. (1985). 351 с.
- [6] Н.М. Власов, В.А. Зазноба. ДАН **363**, 4, 472 (1998).
- [7] Y.T. Chou, R.S. Wu, R.P. Wei. Scripta Met. **12**, 249 (1978).
- [8] Р. Баллоу, Р. Ньюмен. В сб.: Термически активированные процессы в кристаллах. Пер. с англ. Мир, М. (1973). С. 75.
- [9] Б.Я. Любов, Н.М. Власов. ФММ **47**, 1, 149 (1979).
- [10] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, I.A. Polonskii, A.E. Romanov. Phys. Status Solidi B **167**, 29 (1991).