

01;05.3

Определение скорости роста наноструктурированных частиц легких актиноидов при высоких и умеренных температурах

© Э.Э. Лин

Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров
E-mail: root@gdd.vniief.ru

В окончательной редакции 10 ноября 2008 г.

На основе феноменологических представлений о поведении наноструктурированных объектов с квазиковалентными связями получены аналитические выражения для оценок размерных и временных характеристик полиморфных превращений легких актиноидов в условиях интенсивных внешних воздействий.

PACS: 61.46D, 64.70.Kb

Задача определения скорости роста твердых частиц актиноидов связана с проблемой стабильности их кристаллических фаз и нахождения времени полиморфных превращений в условиях интенсивных внешних воздействий (см. [1,2]). При этом, согласно [1], следует учитывать влияние электронных связей и соответствующих фононных эффектов на поведение твердотельных фаз легких актиноидов. В данной работе делается попытка получить оценочное решение обозначенной выше задачи, основываясь на феноменологических представлениях [3] об эволюции нанокластеров в результате их фононных возбуждений и колебательных взаимодействий, приводящих к взаимной компенсации свободных электронных связей „крайних“ атомов соприкасающихся объектов и к объединению этих объектов в более крупные частицы. Основанием для подобного представления является существование, например, в многофазном плутонии сильных (квазиковалентных) связей, обусловленных влиянием f -электронов на сближение атомов друг с другом [1].

Будем полагать, что в начальный момент времени имеется некое достаточно большое количество исходных зародышей той или иной кристаллической фазы, которые могут образоваться в результате температурных флуктуаций на дефектах исходной структуры под действием собственного радиоактивного излучения либо в результате локальных сдвиговых деформаций решетки при внешних механических воздействиях. Необратимая агрегация зародышей приводит к образованию малых (нано-) частиц и к достижению их „критического“ размера a_* , соответствующего квазикристаллическому (ближнему) порядку расположения атомов в решетке. Последующая коалесценция таких нанокристаллических объектов приводит к формированию более крупных (макро-) частиц с дальним кристаллическим порядком.

Можно попытаться описать рост рассматриваемых объектов с помощью представлений [3,4] о волне плотности распределения $\varphi(a, t)$ компактных кластеров с выраженными коллективными квантовыми свойствами (возбуждениями квазичастиц — фононов), распространяющейся в пространстве эффективных размеров объектов a в сторону их увеличения со временем t . Такой одномерный подход позволяет в первом приближении не учитывать отклонения формы частиц от геометрически идеальной. На основе вытекающего из теоремы Фурье универсального соотношения $\Delta x \Delta k \geq 1/4\pi$ для полуширины Δx волнового пакета и полуширины Δk спектральной линии (k — волновое число), справедливого для волны любой физической природы, можно записать „соотношение неопределенностей“ для координаты и импульса в пространстве размеров кластеров [3]:

$$\Delta \langle a \rangle \langle m \rangle \frac{\Delta \langle a \rangle}{\Delta t} \approx \frac{\hbar}{2}. \quad (1)$$

Неопределенность импульса по порядку величины равна самому импульсу $\langle m \rangle \Delta \langle a \rangle / \Delta t$, т.е. взаимодействие объектов либо имеет место, либо его нет. Здесь $\langle a \rangle$ — средний размер частицы, $\langle m \rangle = \beta \rho \langle a \rangle^3$ — масса частицы с размером $\langle a \rangle$, β — геометрический фактор (например, для куба $\beta = 1$, для шара $\beta = \pi/6$, в дальнейшем примем для оценок $\beta \approx 1$), $\rho = A m_u n$ — плотность вещества (A и m_u — атомный вес и атомная единица массы соответственно, n — концентрация атомов), Δt — характерный масштаб времени в процессах взаимодействия рассматриваемых объектов, \hbar — приведенная постоянная Планка. Физический смысл соотношения (1) заключается в том, что в течение

промежутка времени Δt единичного акта взаимодействия объектов точный размер кластера не может быть определен до тех пор, пока это взаимодействие не завершится либо коалесценцией объектов, либо их частичным или полным разрушением, либо упругим рассеянием. Это связано с тем, что до окончания элементарного акта невозможно определить, к какому из объектов относится каждый из их взаимодействующих поверхностных атомов. Величину $\Delta\langle a \rangle$ можно оценить из закона сохранения массы, если принять, что при взаимодействии двух частиц разных размеров масса меньшей частицы (например, зародыша с размером a_0) равномерно „размазывается“ по поверхности частицы большего размера:

$$\langle a \rangle^3 + a_0^3 = (\langle a \rangle + \Delta\langle a \rangle)^3, \quad a_0 \ll \langle a \rangle \Rightarrow \Delta\langle a \rangle \approx a_0^3/3\langle a \rangle^2.$$

При „умеренных“ температурах, сравнимых с дебаевским параметром Θ_D , характерный масштаб времени при столкновениях частиц равен времени пробега акустического возмущения по частице „туда–обратно“: $\Delta t = 2\langle a \rangle/c_0$, где $c_0 = k_B\Theta_D/\hbar(6\pi^2n)^{1/3}$ — эффективная скорость звука (k_B — постоянная Больцмана). Для Pu при $\langle a \rangle \sim 10^{-7}$ м, $a_0 \sim 10^{-9}$ м получаем с учетом данных [1], что соотношение (1) выполняется с точностью до множителя 2–4. Полученная оценка находится в соответствии с представлениями [5], согласно которым соотношение неопределенностей для координаты и импульса выполняется до размеров тел порядка 10^{-7} м. Приняв в первом приближении, что $\Delta\langle a \rangle/\Delta t \approx d\langle a \rangle/dt$, $\langle a \rangle(t=0) = 0$, получаем из (1) следующее выражение для роста $\langle a \rangle$:

$$\langle a \rangle \approx \left(\frac{27k_B\Theta_D}{4 \cdot 6^{1/3} \cdot \pi^{2/3} A m_u n^{4/3}} \right)^{1/6} t^{1/3}. \quad (2)$$

Показатель степени в (2) соответствует агрегации кластеров при броуновском движении сталкивающихся объектов. Оценки по формуле (2) показывают, что при умеренных температурных условиях спонтанное образование поликристаллов α -Pu с размерами порядка 10^{-7} м происходит за время $t \approx 6 \cdot 10^{-3}$ с. Формально из (2) получаем, что „макроскопические“ частицы α -Pu с размерами $0.1 \div 1$ мм могут образоваться за времена $2 \cdot 10^{-1} \div 2 \cdot 10^2$ лет. Данные оценки соответствуют общепринятым представлениям [1,2] о медленной кинетике спонтанного превращения легированного δ -Pu в нормальных условиях

хранения. Это соответствие не противоречит положению [5] о том, что тела мезоскопических размеров могут проявлять как классические, так и квантовые свойства.

При высоких температурах T параметр Δt определим как время жизни возбужденного состояния квантово-механической системы, связанное с шириной уровня энергии ΔE этого состояния [6]:

$$\Delta t \approx \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\hbar}{3Nk_B T}. \quad (3)$$

Здесь $\Delta E = 3N\hbar\omega(\exp \frac{\hbar\omega}{k_B T} - 1)^{-1} = 3Nk_B T$ при $k_B T \gg \hbar\omega$ (ω — характеристическая частота), где N — число атомов, охваченных фоновыми возбуждениями ([7]). Из (1) и (3) получаем следующее приближенное дифференциальное соотношение:

$$\frac{\langle a \rangle^{3/2}}{N^{1/2}} d\langle a \rangle \cong \left(\frac{k_B T}{2Am_u n} \right)^{1/2} dt, \quad \langle a \rangle(t=0) = 0. \quad (4)$$

Рассмотрим два типа процессов на стадии твердофазной коалесценции: 1) режим „касательного“ взаимодействия (трения) частиц; 2) режим ударного воздействия. При трении двух частиц друг о друга (сдвиговый механизм) параметр N примем равным числу возбужденных атомов в прилегающих приповерхностных слоях с толщиной каждого слоя, равной характерному размеру кристаллической ячейки a_c : $N = 2N_c(\langle a \rangle/a_c)^2$, где N_c — число атомов в ячейке. Из уравнения (4) получаем

$$\langle a \rangle_{sm} \approx \left(\frac{27k_B T a_c}{Am_u} \right)^{1/3} t^{2/3}. \quad (5)$$

Формула (5) показывает, что сдвиговые воздействия за времена $10^{-6} \div 10^{-5}$ s могут привести к образованию областей рекристаллизации со средними размерами $\langle a \rangle \approx 6 \cdot 10^{-6} \div 3 \cdot 10^{-5}$ m для δ -фазы плутония ($a_c = 0.4637$ nm) при температурах $R = 500 \div 900$ K и для α -фазы плутония ($a_c \approx 0.68$ nm в соответствии с параметрами моноклинной решетки [1], с. 333) при $T = 300 \div 500$ K. Полученные оценки по порядку величины соответствуют экспериментальным данным работы [8] по взрывному воздействию на образец из δ -Pu, легированного галлием. Анализ приведенной в [8] микроструктуры областей образца, в которых не происходило плавления материала, показывает, что размеры

рекристаллизованных зерен δ -Pu в полосах адиабатического сдвига лежат в диапазоне от ≈ 3 до $50\text{--}60\ \mu\text{m}$, а размеры рекристаллизованных зерен α -Pu лежат в диапазоне от $\approx 4\text{--}5$ до $10\text{--}15\ \mu\text{m}$.

При однородном ударном воздействии на исходный образец возбужденными оказываются все атомы двух взаимодействующих частиц: $N = 2N_c(\langle a \rangle/a_c)^3$. Тогда из уравнения (4) получаем

$$\langle a \rangle_{sa} \approx \left(\frac{3k_B T}{Am_u} \right)^{1/2} t. \quad (6)$$

Средние размеры частиц различных кристаллических фаз Pu, которые могут случайно образоваться при температурах $T = 500 \div 900\ \text{K}$ за времена ударных воздействий $t = 10^{-9} \div 10^{-6}\ \text{s}$, оцениваются как $\langle a \rangle_{sa} \sim 10^{-7} \div 10^{-4}\ \text{m}$. Эти оценки по порядку величины соответствуют экспериментальным данным работы [9] по импульсному нагружению образца δ -Pu, легированного галлием, при котором при $t \approx 10^{-7}\ \text{s}$ размеры областей $\delta \rightarrow \alpha \rightarrow \delta$ -фазового превращения в обедненных галлием участках зерен составляют $5\text{--}15\ \mu\text{m}$ (после обработки слабыми ударными волнами). Оценка по формуле (6) при $T = 300\text{--}500\ \text{K}$ дает величины $\approx 15\text{--}20\ \mu\text{m}$.

Установленное соответствие экспериментальных и расчетных данных при импульсных воздействиях создает основание для попытки оценить размерные и временные характеристики роста кристаллических фаз при квазистатических термических воздействиях. При малом потоке наночастиц размером a_* , когда каждая из них успевает занять свое место на поверхности макрочастицы до начала ее взаимодействия с последующей наночастицей, размер области фононного возбуждения может быть приблизительно равен a_* . Тогда $N \equiv N_* = N_0(a_*/a_0)^3$, где a_0 — характерный размер атомного кластера (зародыша кристаллической структуры), N_0 — число атомов в кластере. Из уравнения (4) получаем, что закон роста имеет следующий вид:

$$\langle a \rangle_{sf} \approx \left(\frac{75k_B T a_*^3}{8Am_u} \right)^{1/5} t^{2/5}. \quad (7)$$

Из соображений трансляционной симметрии примем, например, что минимальный размер исходной наночастицы δ -Pu равен $a_* = 2a_c = 0.9274\ \text{nm}$. Тогда при $T = 700\ \text{K}$, $t = 10$ суток получаем из формулы (7) $\langle a \rangle \approx 10\ \text{nm}$. Полученная оценка по порядку величины соответствует приведенным в [10] данным экспериментов по выращиванию

крупных кристаллов плутония методов „деформация–отжиг“. Формула (7) определяет темп роста кристаллов Pu в режиме свободномолекулярного потока зародышей — наночастиц.

Предлагаемый феноменологический подход не противоречит общеизвестным представлениям и может применяться для оценки скорости полиморфных превращений в других легких актиноидах (Pa, U, Np) с сильным сближением атомов, обусловленным наличием квазиковалентных связей [1].

Работа выполнена при поддержке научной школы НШ-1307.2008.1.

Список литературы

- [1] *Хеккер З.С.* // Плутоний. Фундаментальные проблемы / Пер. с англ. под ред. Б.А. Надыкто и Л.Ф. Тимофеевой. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. Т. 2. С. 292–337. (*Hecker S.S.* // Los Alamos Science. 2000. N 26).
- [2] *Turchi P.E.A., Kaufman L., Zi-Kui Liu* // Plutonium Futures. The Science. 2006. A Topical Conference on Plutonium and Actinides. Acilomar, Pacific Grove, California, July 9–13, 2006. P. 57.
- [3] *Лин Э.Э.* // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. В. 10. С. 1893–1898.
- [4] *Лин Э.Э.* // Докл. РАН. 2003. Т. 389. № 6. С. 757–758.
- [5] *Кадомцев Б.Б.* // УФН. 1994. Т. 164. В. 5. С. 449–530.
- [6] *Пономарев Л.И.* // Физическая энциклопедия. Т. 3 / Под ред. А.М. Прохорова. М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. С. 322.
- [7] *Рейсленд Дж.* Физика фононов. М.: Мир, 1975. С. 126. (*Reisland J.A.* The Physics of Phonons. London–New York–Sydney–Toronto: John Wiley and Sons LTD, 1973).
- [8] *Козлов Е.А., Литвинов Б.В., Тимофеева Л.Ф.* и др. // Физика металлов и металловедение. 1996. Т. 81. В. 6. С. 139–157.
- [9] *Козлов Е.А., Тимофеева Л.Ф., Музыря А.К.* // Химическая физика. 1995. Т. 14. № 5. С. 62–68.
- [10] *Лешли Д.С., Блау М.С., Момент Р.Л.* // Плутоний. Фундаментальные проблемы / Пер. с англ. под ред. Б.А. Надыкто и Л.Ф. Тимофеевой. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. Т. 1. С. 228–239. (*Lashley J.C., Blau M.S., Moment R.L.* // Los Alamos Science. 2000. N 26).