

Глава 10. ДИФФУЗИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Содержание

1. ОКСИДЫ И КЕРАМИКА

1.1 Основные механизмы диффузии инертных газов в оксидах

1.2 Основные особенности кинетики диффузии в реальных оксидах и эффективные коэффициенты диффузии

1.3 Стадии газовой выделения

1.4 Факторы, влияющие на подвижность инертных газов в оксидах

1.4.1 Оксиды урана

1.4.2 Оксид тория

1.4.3 Карбиды урана.

2. ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

2.1 Галоиды щелочных металлов

2.2 Галогениды щелочноземельных металлов

3. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА И КВАРЦ

3.1 Газопроницаемость стекол

3.2 Адсорбция газа стёклами

3.3 Термостимулированное газовыделение из стёкол

4. МИНЕРАЛЫ, ГОРНЫЕ ПОРОДЫ И МЕТЕОРИТЫ

5. АЛЛОТРОПНЫЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА

5.1. Графит.

5.2 Алмаз

6. МЕТАЛЛЫ

6.2 Факторы, влияющие на диффузию инертных газов в металлах

7. ПОЛУПРОВОДНИКИ

8. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И СОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

9. ПОЛИМЕРЫ

До сих пор при рассмотрении миграции газов в твердых телах мы ограничивались феноменологическим подходом, т.е. не интересовались элементарным актом диффузионного процесса в конкретном типе материала. Между тем очевидно, что механизмы переноса инертных газов в таких веществах, как ионные кристаллы, металлы, полимеры и др. существенно различаются. Без учета этих механизмов невозможна адекватная интерпретация результатов диффузионно-структурного анализа. Поэтому в данной главе мы дадим краткий обзор современных представлений о процессах диффузии инертных газов в различных материалах: оксидах, солях щелочных и щелочноземельных металлов, полупроводниках, стеклах, полимерах и др.

1. Оксиды и керамика

1.1 Основные механизмы диффузии инертных газов в оксидах

Для объяснения миграции инертных газов в ионных кристаллах было предложено пять механизмов диффузии [1]:

Диффузия по вакансиям. Предполагается, что атомы инертного газа занимают вакансии в решетке и диффундируют или по катионной или анионной подрешетке путем скачков в подходящие смежные вакансии.

Междоузельная диффузия. Атомы инертного газа занимают междоузлия и диффундируют путем скачков в смежные междоузлия.

Междоузельная диффузия плюс захват. Атомы инертного газа диффундируют междоузельно, но могут захватываться дефектами решетки (вакансиями). Если энергия связи газ-дефект очень велика, скорость определяющей стадией будет выделение газа из дефектов. Рассчитанная из экспериментальных данных энергия активации диффузии включает вклады энергии связи с дефектом и энергию активации миграции газа.

Диффузия газа как по междоузлиям, так и вакансиям (диссоциативная диффузия) атом газа, преодолев седловую точку потенциального барьера с определенной вероятностью попадает в междоузельное положение или вакансию. Взаимопроникающие сети междоузлий и вакансий доступны для диффузии. Энергия активации диффузии включает вклады энергий связи атома газа с междоузлем, с вакансиями и высоту разделяющего их потенциального барьера.

Диффузия подвижных кластеров. Атомы инертного газа связаны с подвижными кластерами вакансий и движутся по решетке с этими кластерами. Например, в UO_2 Xe перемещается по трио Шоттки, т.е. по тривакансиям, состоящим из одной U и двух O-вакансий: в UC Xe располагается в кластере UV_4 (V- вакансия), который перемещается путем присоединения пяти вакансий или путем ротации, как это имеет место при диффузии газовых пузырьков. Диссоциация кластера газ-вакансия, приводящая к переходу атома газа в решетку и, следовательно, к уменьшению его подвижности, происходит до тех пор, пока другой вакансионный кластер, диффундируя до решетке, не займет положения, смежного с атомом газа.

Приведенные выше механизмы относятся к ненарушенной объемной диффузии инертного газа по кристаллической решетке. В реальных телах на механизм миграции существенное влияние оказывает наличие природных (границы зёрен, дислокации) и радиационных (точечные дефекты, газовые пузырьки) дефектов, перемещение газовых пузырьков, а также процессы «выметания» газа движущимися дислокациями или другими макродефектами.

Примеси могут влиять, а могут не оказывать воздействия на диффузию газа, т.к. в некоторых случаях число образовавшихся кластеров зависит от концентрации примесей, а в других случаях - нет. Кластерная модель предсказывает уменьшение доли подвижных атомов газа с увеличением его общей концентрации в твердом теле, что, в свою очередь, приводит к уменьшению коэффициента диффузии по мере увеличения концентрации благородного газа.

1.2 Основные особенности кинетики диффузии в реальных оксидах и эффективные коэффициенты диффузии

В реальных твердых телах возможна диффузия по нескольким каналам одновременно, что существенно усложняет процесс газовой выделению. Особенно это заметно при исследовании твердых тел, меченных ионной бомбардировкой или путем облучения урансодержащих образцов в реакторе. В этом случае для описания кинетики транспорта инертного газа приходится вводить понятие эффективного коэффициента, диффузии (или даже нескольких коэффициентов диффузии, функционирующих в различных температурных интервалах). Эффективный коэффициент диффузии должен быть введен таким образом, чтобы обеспечить адекватный учет процессов захвата инертного газа в дефектах, созданных радиацией или ионной бомбардировкой, в газовых пузырьках, в порах, на границах зерен и т.п. Кроме того, $D_{эфф}$ должен учитывать процесс обратного перехода атомов газа из дефектов в матрицу образца с образованием раствора инертного газа в твердом теле [2].

При введении в образец ускоренных ионов (например, образовавшихся в процессе деления урана), атомы инертного газа, стабилизируются, как правило, в ненарушенной части кристаллической решетки (известно, что ускоренный ион газа проникает далеко за пределы им же созданного каскада дефектов). Поэтому в начале своей миграции, атом газа диффундирует по ненарушенной решетке и его диффузия характеризуется коэффициентом диффузии D (см. табл.1).

Табл.1 Коэффициенты диффузии, используемые, для описания кинетики газовой выделению из неорганических материалов.

D	Описание внутренней (объемной) диффузии одиночных атомов инертного газа в ненарушенной кристаллической решетке; возможно влияние отклонений от стехиометрии и аккумуляции газа растворенными продуктами деления
D_{trap}^{lab}	Описание диффузии в присутствии ловушек, но в отсутствии процессов деления (облучения). $D_{trap}^{lab} = f(nvt)$, где поток нейтронов в ходе предварительного облучения изменяется от 10^{16} до

	10^{20} ntv. При высокой дозе облучения достигается состояние насыщения с очень низким значением коэффициента диффузии
$D_{trap}^{in-pile}$	Описание диффузии в поле реакторного излучения при наличии ловушек. Коэффициент диффузии характеризует подвижность газа между пузырьками, образованными газообразными продуктами деления.
$D_{эфф}$	$D_{trap}^{in-pile} \cdot k_1 / (k_1 + k_2)$ описывает эффективную подвижность, включая осаждение в газовых пузырьках (k_1 - вероятность захвата, k_2 - вероятность перехода газа в твердый раствор (выход из ловушки))
$D_{пуз}$	Описание диффузии газовых пузырьков при отсутствии перехода газа в твердый раствор. Процесс осуществляется по механизмам поверхностной или объемной диффузии ионов решетки или по механизму испарения-конденсации.

Такая диффузия осуществляется до тех пор, пока диффузانت не достигнет области радиационных дефектов (обычно им самим и созданной при внедрении его в материал в виде высокоэнергетического иона). В присутствии радиационных дефектов, атом газа взаимодействует с дефектом и затормаживает свое движение или вообще захватывается дефектом и становится иммобилизованным. Подобными дефектами могут быть малые кластеры вакансий или дислокационные петли, созданные в ходе реакторного облучения. В этом случае кажущийся коэффициент диффузии уменьшается по мере увеличения дозы облучения, пока не будет достигнуто предельное значение. Избежавшие захвата атомы газа продолжают движение с коэффициентом диффузии D , но их доля по мере роста дозы облучения (т.е. концентрации радиационных дефектов) уменьшается. При изучении диффузии вне реактора после окончания облучения образцов (лабораторные эксперименты, проводимые в условиях отсутствия радиации), будет осуществляться медленный процесс выхода атома инертного газа из ловушек. Подобный процесс диффузии обычно характеризуется коэффициентом D_{trap}^{lab} .

При исследовании кинетики диффузии непосредственно в реакторе, т.е. в поле радиации, имеет место стимулированный радиацией процесс выхода атомов инертного газа из ловушек, что приводит к быстрому освобождению газа из ловушек и переходу его в твердый раствор: здесь

$$D_{trap}^{in-pile} > D_{trap}^{lab}$$

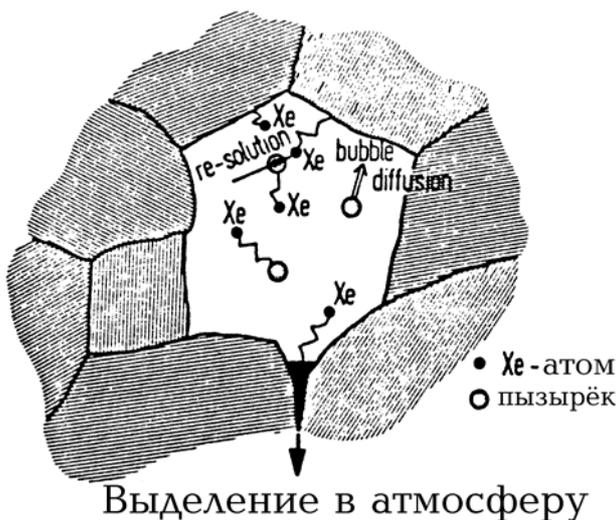


Рис.1 Схема образования инертного газа (ксенона) - продукта деления ядерного топлива и процессов, выделения газа путем диффузии отдельных атомов, захватываемых пузырьками с последующим возвратом в твердый раствор и/или диффузией газовых пузырьков и, наконец, перемещением отдельных атомов или газовых пузырьков по каналам облегченной диффузии или трещинам, связанным с окружающим ядерное топливо проветриваемым пространством.

Многие реальные материалы (например, керамика для ядерного топлива) являются пористыми телами. Атомы инертного газа захватываются этими порами и с большим трудом переходят в решетку. Кроме того, при

высоких концентрациях инертного газа имеет место газ-газ взаимодействие, приводящее к образованию газовых пузырьков. При исследовании процессов газовой выделении из таких объектов, транспорт газа осуществляется путем объемного движения этих пузырьков и определяется $D_{пуз}$.

Наконец, если границы зерен рассматривать как гомогенную матрицу, характеризующуюся одним коэффициентом диффузии, то коэффициент диффузии с учетом процессов входа и выхода газа из объема в границу зерна и обратно, можно записать в виде:

$$D_{eff} = \frac{D'k_2}{k_1 + k_2} \quad (1)$$

где D' соответствует не столько D , сколько D_{trap}^{lab} .

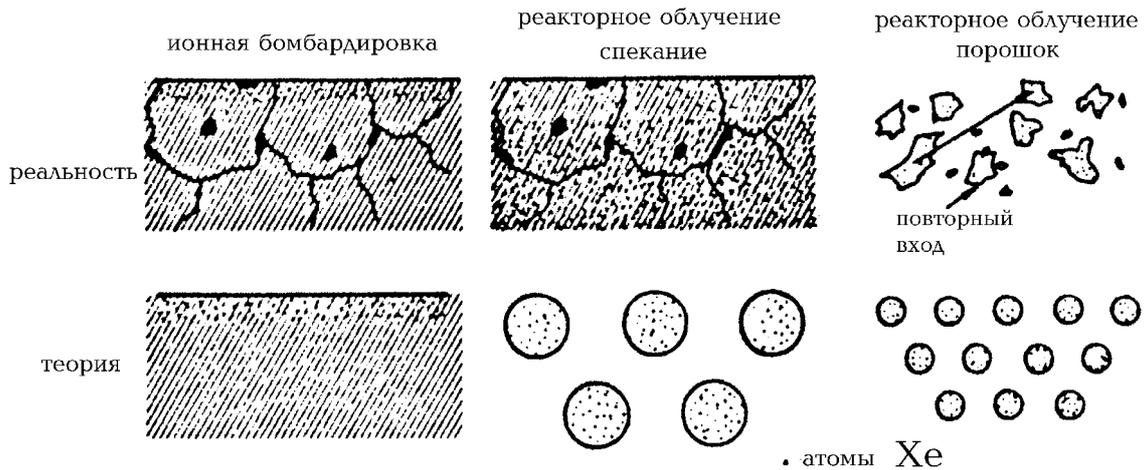


Рис.2 Сопоставление реальных экспериментальных условий с модельными приближениями используемыми при описании процессов газовой выделении из образцов, меченных газом: порошков (бомбардировка в разряде) или спеченной керамики (ионная бомбардировка, реакторное облучение).

На **рис.1** представлена схема процессов образования, диффузии и выделения инертного газа из реального твердого тела. При рассмотрении процессов выделения газов, введенных в твердое тело методом ионной бомбардировки, следует учитывать как морфологию образца (монокристалл, спеченная керамика, пористое тело, порошок), так и условия введения газа (энергия ионов, доза бомбардировки, температура и др.). На **рис.2** проведено сопоставление реальных экспериментальных условий и теоретических приближений, используемых для описания процессов газовой выделении [3]. Очевидно, что при применении низкоэнергетической ионной бомбардировки (малая величина пробега) основную роль будут играть свойства ненарушенной кристаллической решетки (естественно, если структура приповерхностного слоя идентична объему материала). Роль макродефектов в процессе газовой выделении возрастает по мере роста энергии бомбардировки (величины пробега) и становится доминирующей при равномерном мечении образца.

Сложное строение реальных объектов исследования, неравномерное распределение газа, наличие нескольких типов дефектов приводит к возникновению на кинетических кривых газовой выделении различных типов аномалий. Некоторые примеры искажения кривой зависимости доли выделении от времени при постоянной температуре (в координатах $\sqrt{F} - t$ или $F^2 - t$) приведены на **рис.3** [3]. Часто имеет место быстрое выделение газа при малых временах (так называемый «всплеск»-эффект, см. **рис.4а** [2]), который вызван выделением газа из подвижных местоположений (выходит газ, локализованный в приповерхностном слое, на границах зерен или в междоузлиях и т.п.). В этом случае выделение на начальном участке представляет собой ненарушенную диффузию, тогда как последующее медленное выделение связано с захватом (взаимодействие газ-дефект). Если измерения проводятся в течение

достаточно длительного времени, то может наступить стадия повышенной скорости выделения (рис.4б), что указывает на термически стимулированный выход газа из ловушек. Естественно, что форма кинетической кривой может быть более сложной, включая стадии «всплеска», нормальной диффузии, диффузии с захватом или обратимого выхода газа из ловушки и перехода его в твердый раствор (рис.4в).

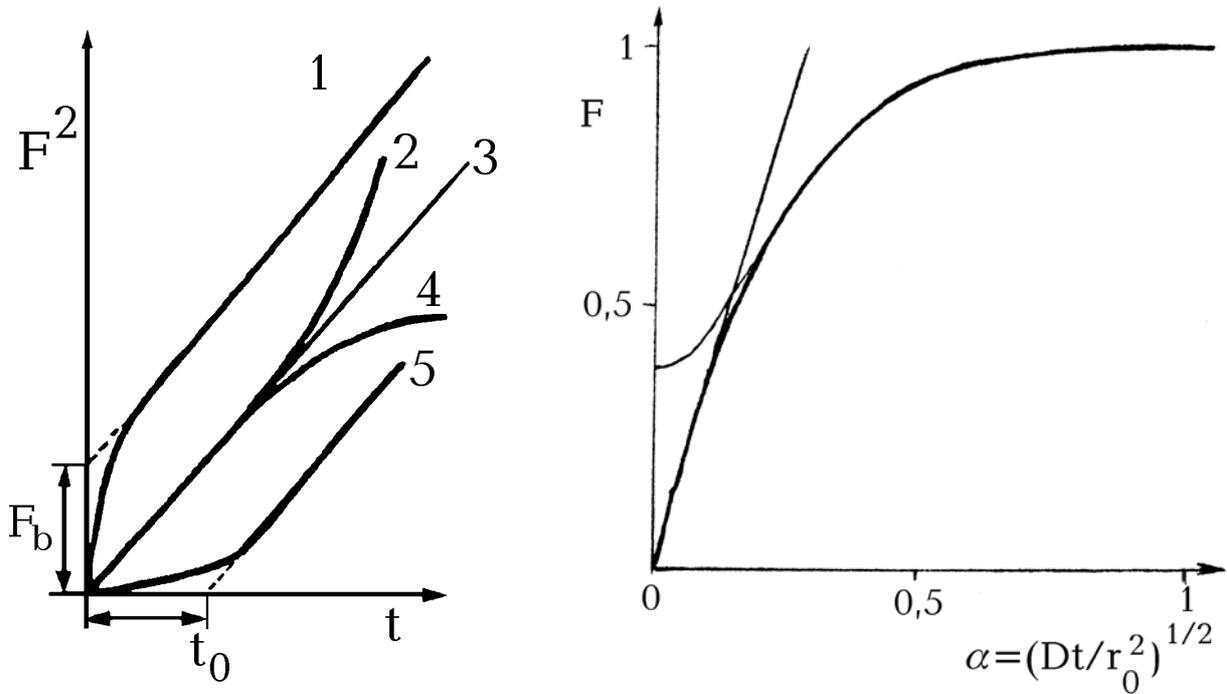


Рис.3 Представление кинетики газовыделения в удобных координатах: а) $F - t^{1/2}$; б) $F^2 - t$. Факторы, влияющие на кинетику выделения инертного газа: 1- влияние поверхностных эффектов, 2 - испарение, 3 - идеальная объемная диффузия, 4 - влияние захвата, 5 - отжиг дефектов.

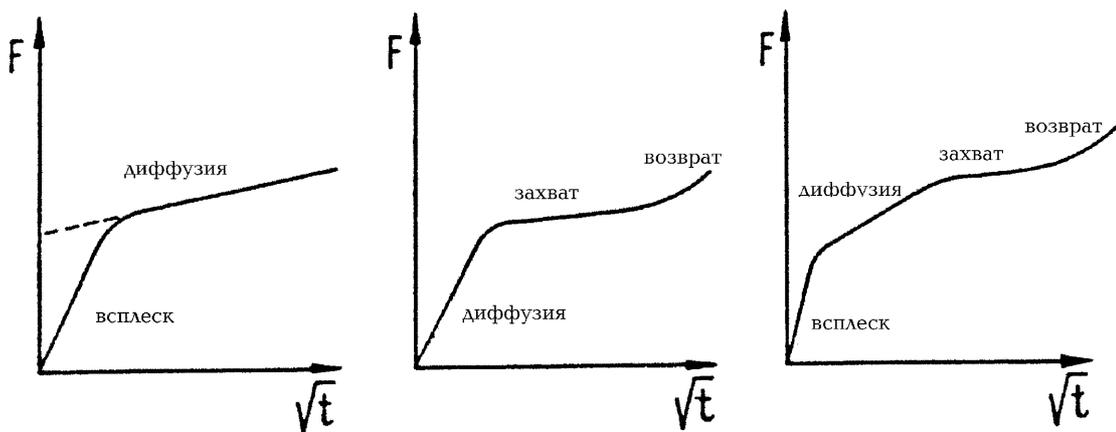


Рис. 4. Возможные формы аррениусовской зависимости кинетики газовыделения: 1- «всплеск»-эффект + объемная диффузия, 2 - объемная диффузия + захват + обратный переход газа в твердый раствор; 3 – всплеск-эффект + объемная диффузия + захват + обратный переход газа в твердый раствор.

1.3 Стадии газовой выделения

Перейдем теперь к рассмотрению процессов выделения в режиме программированного нагревания инертных газов из реальных сред, меченых методом ионной бомбардировки. Эти процессы были сгруппированы по стадиям (по аналогии с классификацией, принятой при изучении электропроводности закаленных или облученных материалов) - по температурным интервалам относительно температуры области самодиффузии [4]. Краткое описание стадий дано в табл.2, положение соответствующих пиков газовой выделения - на рис.5.

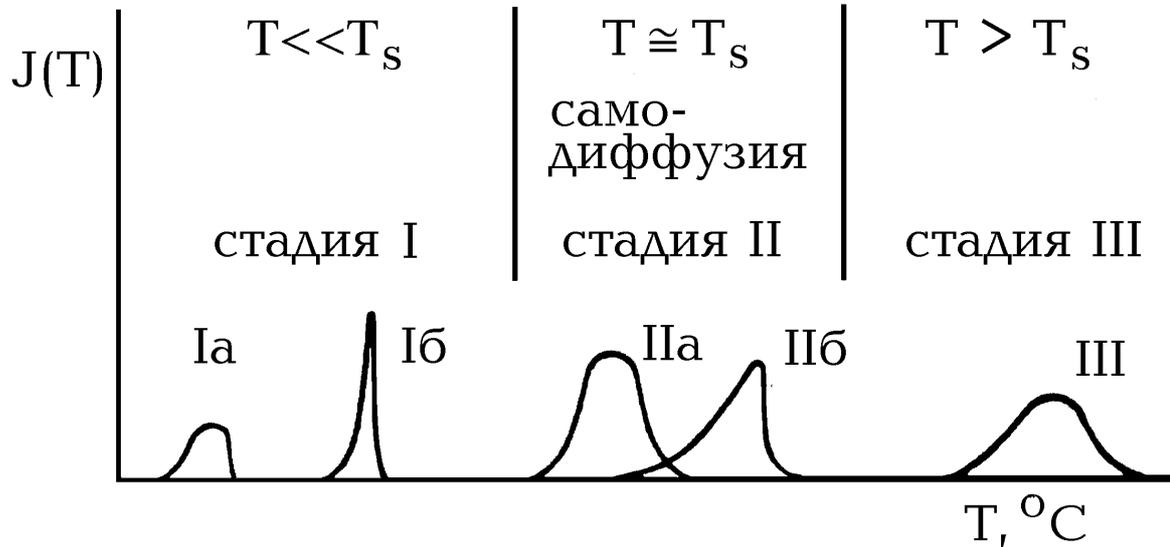


Рис. 5. Различные стадии процесса газовой выделения.

Табл.2 Система стадий процесса газовой выделения

Стадия	Процесс или механизм выделения
I	Подвижность газа при аномально высоких температурах ($T < T_{cd}$)
IA	Выделение газа, преимущественно локализованного в высокоподвижных местоположениях (например, междоузлиях)
IB	Отжиг структурных радиационных дефектов, например, вызванной радиацией аморфизацией
II	Подвижность газа при нормальных температурах ($T \approx T_{cd}$)
IIA	Ненарушенная подвижность одиночных атомов газа, связанных с вакансиями
IIB	Обратимый захват, слабое газ-дефект или газ-газ взаимодействие
III	Подвижность газа при аномально высоких температурах ($T > T_{cd}$) связанная с сильным захватом в предварительно существующих дефектах (порах) или газовых пузырьках
IУ	Выделение газа в районе плавления материала; предварительно газ был захвачен в газовых пузырьках или под плотным приповерхностным слоем (например, под слоем оксида в металле).

T_{cd} – температура самодиффузии самого медленного иона решетки для геометрических условий экспериментов по газовой выделению

Стадии Ib, Ib и III доминируют при высоких дозах радиационного облучения, приводящих к высоким концентрациям дефектов и газа. Напротив, стадии Ia и IIa преобладают в отсутствии дефектов и, следовательно, при малых дозах облучения. Обычно стадия Ia преимущественно происходит в приповерхностных слоях, а стадия IIa - в объеме материала. Стадия Ia - газовыделение при локализации газа в высокоподвижных положениях обычно наблюдается при низких энергиях бомбардировки и низких дозах, так как в этих условиях газ преимущественно локализован вблизи поверхности и поэтому весьма подвижен.

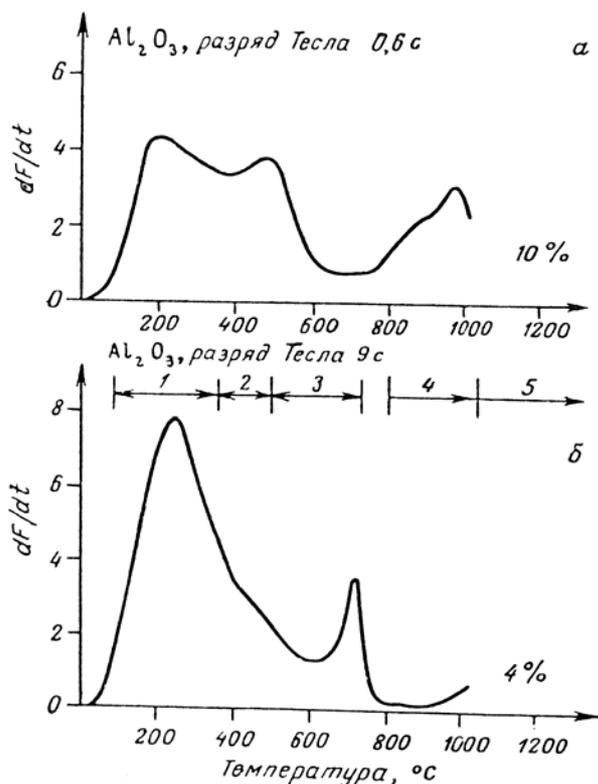


Рис. 6. Спектры термостимулированного выделения ^{85}Kr из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, меченого ионной бомбардировкой, в режиме линейного нагревания ($\beta = 20$ град/мин) в потоке азота. Указана длительность разряда Тесла и относительная активность (в процентах) газа, оставшегося после нагревания до 1000° . 1, 2 и 3 - стадии отжига центров окраски, 4 - стадии отжига петель дислокаций, 5 - стадия начала самодиффузии Al в Al_2O_3 .

Пример 1. В качестве примера можно рассмотреть выделение криптона из монокристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, меченого в разряде Тесла [5]. Для получения различных концентраций ^{85}Kr ($3 \cdot 10^{13}$ и $13 \cdot 10^{14}$ атом/см²) варьировалась длительность разряда (0,6 и 9 сек соответственно). Глубина проникновения ионов криптона, в материал составляла 10-20А. В ходе термостимулированного газовойделения зарегистрировано три области выделения с максимумами при 200° , 450° и 950° (рис.6а). После нагревания до 1100° в

образце еще оставался криптон в количествах 10 и 4%. На рис.6а стадия Ia соответствует двум пикам в температурном интервале $100\text{-}550^\circ$. Пик при 200° был отнесен к выделению газа из приповерхностных слоев. Пик при $375\text{-}550^\circ$ указывает на роль избытка точечных дефектов. Эта стадия газовойделения присутствует также в образцах, полученных при высоких энергиях бомбардировки и высоких дозах, но ее вклад быстро падает с увеличением энергии ионов. Для максимума при $375\text{-}550^\circ$ энергия активации газовойделения $E_{\text{гв}} = 228,2$ кДж/моль. Поскольку полученное значение $E_{\text{гв}}$ примерно равно энтальпии активации движения точечных дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, по-видимому, именно эти дефекты создаются ионной бомбардировкой.

Стадия Ib - отжиг структурных радиационных дефектов - связана с отжигом вызванных бомбардировкой структурных изменений (диффузия по дефектам). Как показано на рис.6б, облучение криптоном $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при высоких дозах дает узкий пик выделения при $600\text{-}800^\circ$ (при классической диффузии этот пик должен быть в 2-3 раза шире). Этот пик присутствует, когда концентрация газа превышает 10^{14} атом/см³. Энергия активации выделения $E_{\text{гв}} = 322 \pm 8$ кДж/моль. Методом дифракции электронов получены прямые доказательства перехода материала из аморфного состояния, возникающего в ходе ионной бомбардировки, в кристаллическое. Наличие перехода подтверждается экзотермическим эффектом на кривой ДТА.

Стадия IIa - нормальная объемная диффузия - ненарушенная подвижность газа наблюдается при соблюдении условий классической диффузии и доминирует при низких дозах. Процессы самодиффузии в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют место при $800\text{-}900^\circ$ (обычно они приходятся на интервал

температур $(0,4 - 0,6)T_{пл}$, где $T_{пл}(K)$ - температура плавления исследуемого вещества), при этих же температурах происходит стадия Па газовой выделения. Энергия активации выделения газа $E_{гв}=(2/3)E_{сд}$, где $E_{сд}$ - энергия активации самодиффузии.

К стадии III (газовые пузырьки) можно отнести любое газовой выделение, происходящее при температурах выше температуры объемной самодиффузии. Эта стадия вызвана сильным захватом газа в предварительно существующих дефектах (например, порах или газовых пузырьках). Условием образования пузырьков является весьма высокая концентрация газа. Стадия III, следовательно, будет доминировать при очень высоких дозах и, кроме того, в материалах, не подвергающихся вызванному бомбардировкой разупорядочению. Обычно пузырьки совершенно неподвижны, пока не будут достигнуты достаточно высокие температуры. Инертные газы, захваченные пузырьками, могут выделяться по одному из трех механизмов: 1) Объемная диффузия атомов матрицы твердого тела; 2) Поверхностная диффузия ионов решетки; 3) Механизм испарение-конденсация.

Как только движение пузырьков начинает вносить свой вклад в общее газовой выделение, процесс можно интерпретировать в рамках обычной теории диффузии (как при описании стадии Па), но при замене в соответствующих выражениях всех D на коэффициент диффузии газовых пузырьков, $D_{пуз}$. В зависимости от того, является ли лимитирующей стадией процесса выделения поверхностная самодиффузия, объемная самодиффузия или испарение-конденсация [6] можно использовать одно из следующих трех выражений:

$$D_{пуз} = \frac{3D_{пов}}{2\pi_{пуз}^4} = \frac{3D_{объем}}{2\pi_{пуз}^3 a_k} = \frac{3D_{газ} C_{газ} d^3}{4\pi_{пуз}^3} \quad (2)$$

Здесь $r_{пуз}$ радиус пузырька (в единицах постоянной решетки d), a_k - фактор корреляций, $C_{газ}$ (атом/см³) - равновесная концентрации газа, d - постоянная решетки.