1.4 Факторы, влияющие на подвижность инертных газов в оксидах

Перейдем теперь к анализу факторов, влияющих на процессы диффузии инертных газов в оксидах. Этому вопросу посвящено большое число работ, мы ограничимся рассмотрением примеров выделения тяжелых инертных газов из оксидов, используемых в качестве ядерного горючего, а также из ядерных керамик.

1.4.1 Оксиды урана

Диоксиды актинидов U, Pu и Th обладают флюоритной структурой и характеризуются высокими температурами плавления (например, 3300° для ThO_2. Как UO_2, так и PuO_2 могут существенно отклониться от стехиометрического состава с отношением O/M равного 2,00 (здесь M – металл, U, Pu и/или Th). UO_2, ThO_2 могут быть субстехиометричными, например, UO_{2-x}, с доминированием кислородных вакансий и с зарядовой компенсацией, достигаемой восстановлением некоторых атомов металла, например, до M^{3+}, а могут быть сверхстехиометричными (MO_{2+x}), т.е. содержать кислородные междоузельные ионы, вместе с U^{5+} и U^{6+} - ионами. Оксид $U0_{2+x}$ остается однофазным в гораздо большем интервале составов по сравнению с другими рассматриваемыми здесь оксидами: одна и та же фаза $UO_{2\pm x}$ простирается от $UO_{1,65}$ до $UO_{2,25}$ (при 2500°) в широком интервале (O/M) = 0,60. Избыточный кислород в UO_{2+x} не оккупирует нормальное $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ -междоузельное местоположение во флюоритной структуре, а стремится образовать большие кластеры, путем смещения некоторых (часто двух) нормальных атомов кислорода из их решеточных местоположений, тем самым создавая кислородные вакансии и большие междоузлия (Willis - кластеры 2:2:2 типа, существующие при 800°). В субстехиометрических оксидах, например, PuO_{2-x}, кислородные вакансии могут также образовывать кластеры, если x>0,05. Простейший кластер состоит из кислородной вакансии и $2Pu^{3+}$ ионов. При больших отклонениях от стехиометрии могут образовываться большие кластеры.

Кислород является более подвижным ионом по сравнению с металлом во всех диоксидах актинидов флюоритной структуры. Например, при 1400° в UO_2: $D^O/D^U>10^5$ и зависит от x. Аррениусовские зависимости коэффициентов самодиффузии в стехиометричном O_2 [7]:

$$D^O = 0{,}26\exp\left(-\frac{2{,}6}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}$$

$$D^U = 0{,}65\exp\left(-\frac{5{,}6}{kT}\right) \text{ см}^2/\text{с}$$

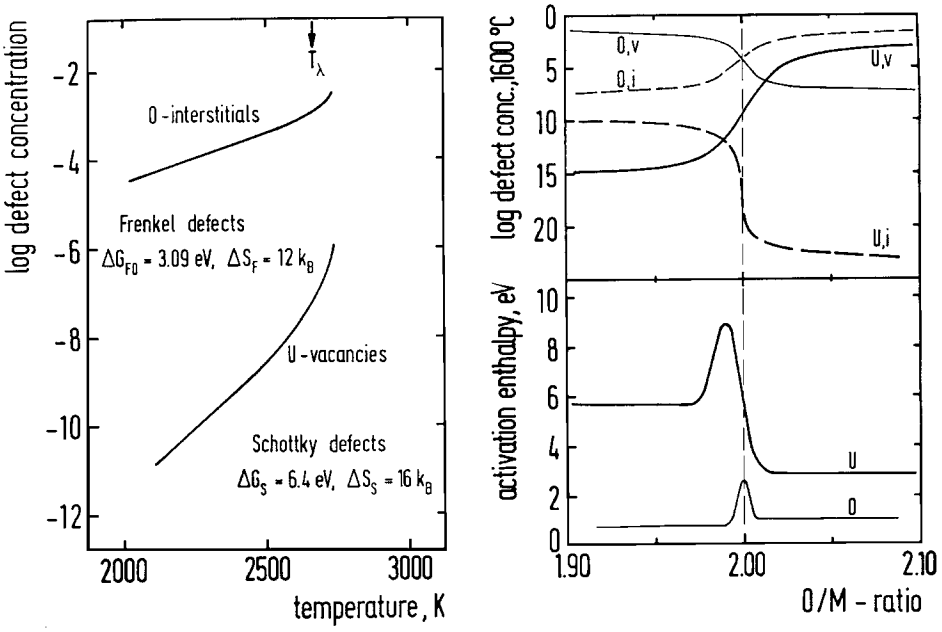


Рис. 7. Рассчитанные концентрации кислородных и урановых дефектов в UO_2 в зависимости от температуры (слева) и от степени отклонения от стехиометрии при 1600° (справа). Представлена также зависимость энтальпии активации диффузии атомов металла ΔH от x в $MO_{2\pm x}$.

где энергии активации – в эВ.

Расчет концентраций кислородных и металлических вакансий при различных величинах x в $MO_{2\pm x}$ предсказывает значительное изменение E_D и D кислорода при переходе от гипер- к гипостехиометричным оксидам (**рис.7**). Экспериментально обнаружено существование минимума D^M: на графике зависимости коэффициента диффузии металла от состава; например, при диффузии Pu в $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2\pm x}$ при 1500° существует минимум при O/M=1,98 [8]. Интересно, что при постоянном парциальном давлении кислорода, диффузия при 1600° идет медленнее, чем при 1500° (**рис.8**).

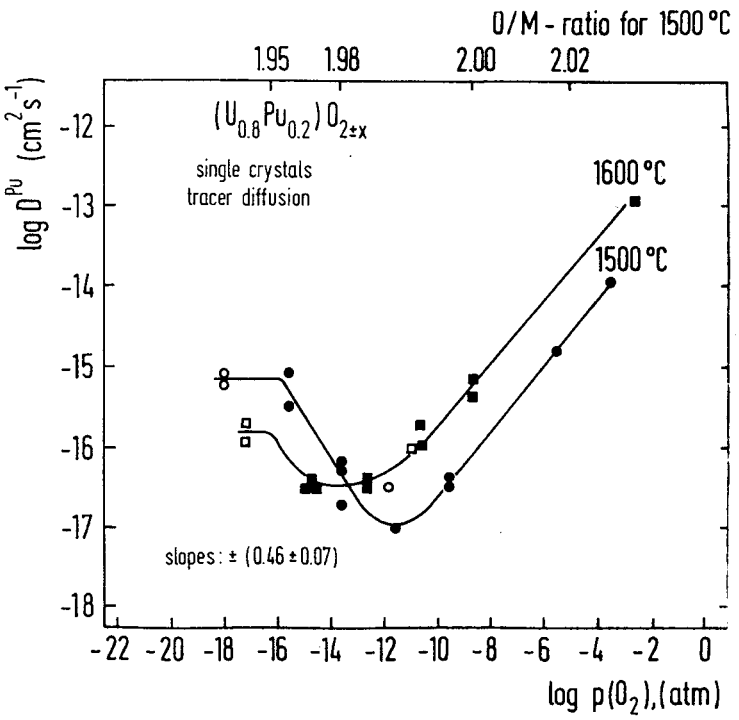


Рис. 8. Зависимость коэффициента самодиффузии Pu в $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2\pm x}$, измеренного при 1500 и 1600°, от парциального давления кислорода.

Процесс выделения Xe из UO_2 носит сложный и многостадийный характер.

Табл.3 Система стадий газовыделения из UO_2

Стадия	Одиночные атомы газа	Эксперименты в лабораторных условиях	Эксперименты в реакторе
I	+		
IA	+	существует; быстрая междоузельная подвижность маловероятна;"всплеск"-эффект	Очень важна ввиду отдачи, выбивания, радиационно-ускоренной диффузии
IB	(?)	Существует ($T_{отж}$ = 675°C)	на практике не важна
II			
IIA	+	Eь= 83-90 ккал/моль, вероятен тривакансионный механизм	
IIB	+	Очень важен, зависит от отношения O/U, эффективная E_D увеличивается на 20 ккал/моль	В основном отсутствует ввиду перехода газа в твердый раствор
111	-	Очень важен, механизм неясен	Переход газа в твердый раствор маловероятен

Табл.3 иллюстрирует применимость рассмотренной выше (см. **рис.5**) схемы стадий к выделению газообразных продуктов деления из UO_2 [2]. Реализация конкретной стадии зависит

от условий эксперимента (проводятся ли измерения непосредственно в ядерном реакторе, т.е. в поле излучения, генерирующего изучаемый газообразный радионуклид, in-pile - эксперимент, или вне реактора - лабораторный эксперимент), от концентрации Xe, (ненарушенная диффузия отдельных атомов газа имеет место только при низких его концентрациях), повреждений или дефектов. При высоких концентрациях газа (выше 10^{-5} ат.%) или дефектов, газ-газ или газ-дефект взаимодействия создают «захват» газа, затрудняя газовыделение. При еще более высоких концентрациях газа происходит образование газовых пузырьков.

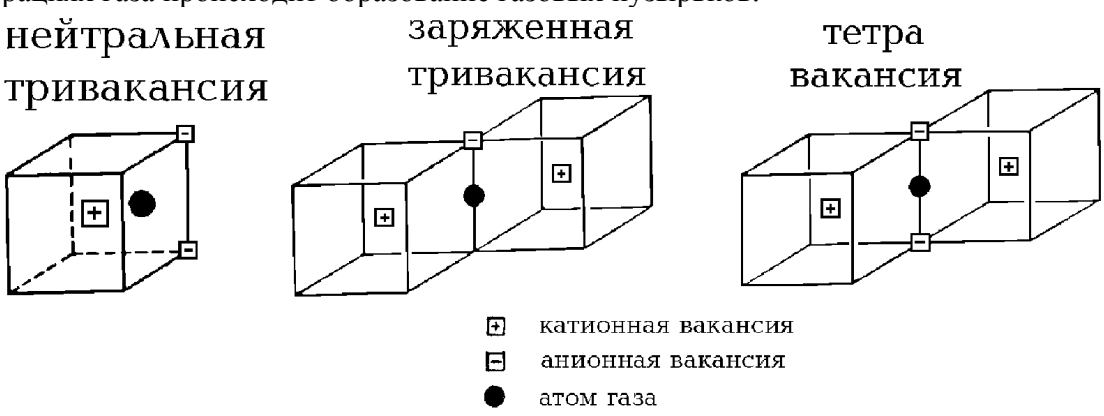


Рис.9. Расположение атома инертного газа в кластерах вакансий: а) нейтральная тривакансия, б) заряженная тривакансия, в)-тетравакансия.

Состояние тяжелых инертных газов в UO_2. Предпринимались неоднократные попытки расчета энергий, требуемых для захвата атомов инертного газа в различных типах вакансий или агрегатов вакансий [9]. При вычислениях обычно подразделяют кристаллическую решетку на две области: внутреннюю, окружающую дефект, для которой задается определенный тип потенциала взаимодействия ион решетки - дефект, и остальную часть кристалла, которая трактуется как диэлектрический континуум.

UO_2 кристаллизуется в структуре флюоритного типа (CaF_2), которая представляет собой простую кубическую решетку, в которой половина центров оккупирована катионами. При рассмотрении проблемы встраивания атома инертного газа, полагают, что газ оккупирует объемоцентрированное междоузельное положение (вакантный центр куба). Центрами захвата тяжелого инертного газа могут быть катионные и анионные вакансии, а также агрегаты вакансий, которые должны играть особенно существенную роль в диффузии Xe ввиду больших размеров его атома. Агрегаты вакансий могут представлять собой: 1) Дивакансии, составленные из одной катионной и одной анионной вакансии; 2) Нейтральные тривакансии, составленные из одной катионной и двух анионных вакансий (так называемое трио Шоттки). В этом случае возможен ряд альтернативных структур. На **рис.9а** показана структура, обеспечивающая минимум потенциальной энергии. 3) Заряженная тривакансия, содержащая одну анионную и две анионных вакансии (**рис.9**) и 4) Тетравансии, составленные из двух катионных и двух анионных вакансий (**рис.9,** [2, 9]).

Табл.4 Энергии растворения тяжелых инертных газов в оксидах при термодинамическом равновесии.

а) Анионодефицитный UO_2				
Местоположение	Энергия (эв)			
	T = 298K	1773K	2273K	2773K
Анионная вакансия	17,81	14,61	18,44	12,25
Катионная вакансия	18,10	15,47	14,73	14,0
Нейтральная тривакансия	11,63	10,15	9,6	9,03

Заряженная тривакансия	23,61	20,06	18,86	18,34
Тетравакансия	18,20	15,89	15,09	13,07
б) Субстехиометричный UO_2				
Анионная вакансия	20,47	16,95	15,71	14,45
Катионная вакансия	12,78	10,79	10,19	9,60
Нейтральная тривакансия	11,63	10,15	9,60	9,03
Заряженная тривакансия	15,63	13,04	12,21	11,74
Тетравакансия	12,88	11,27	10,55	8,67
в) Анионоизбыточный UO_2				
Анионная вакансия	23,13	19,29	17,98	16,65
Катионная вакансия	7,46	6,11	5,65	5,20
Нейтральная тривакансия	11,63	10,15	9,60	9,03
Заряженная тривакансия	7,65	6,02	5,40	5,14
Тетравакансия	7,56	6,53	6,01	4,27

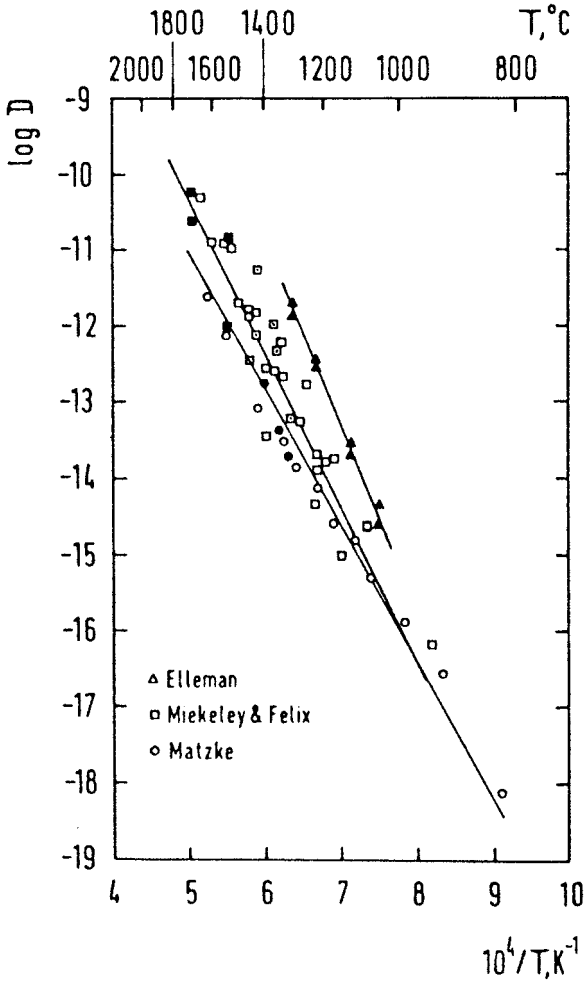
Результаты расчета энергий активации растворения Xe в решетке UO_2 различного стехиометрического состава приведены в **табл.4**. Очевидно, что одиночные атомы газа должны преимущественно захватываться катион/анион вакансионными кластерами, а не одиночными вакансиями. Для анионодефицитного и стехиометрического UO_2 нейтральная тривакансия является наиболее предпочтительным местоположением. Для анионоизбыточного оксида расчеты предполагают возможность существования различных типов ловушек: заряженные тривакансии и тетравакансии, а также простые катионные вакансии. Энергия оказалась достаточно высокой (10 эв) в анионодефицитном UO_2, но несколько ниже в анионоизбыточном оксиде.

При рассмотрении механизма миграции Xe в $U0_2$ расчеты подтвердили модель, согласно которой нейтральная тривакансия диффундирует к захваченному атому Xe, который перескакивает из одной тривакансии в другую (**рис.10**). Энергия активации диффузии складывается из энергии, требуемой для образования тривакансии в местоположении смежном с захваченным атомом газа, и энергии движении атома газа по траектории между катионными вакансиями.

Рис. 10. Схема миграции Xe в кластере вакансий в UO_2.

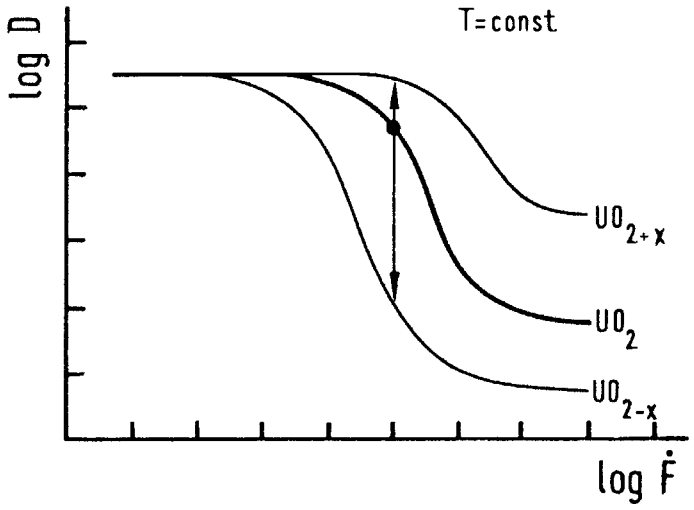
Расчеты дали низкое значение энергии активации миграции Xe в UO_2 (2 эв), что связано с сильной энергией связи дополнительной тривакансии с захваченным атомом газа. Экспериментальное значение E_D = 3,9 эв в известном смысле подтверждает предложенный механизм. Заниженные теоретические значения энергии миграции газа по сравнению с экспериментальными, могут быть связаны с тем фактом, что на практике диффузия Xe контролируется скоростью миграции тривакансии к захваченному атому газа, а не равновесной концентрацией комплекса, образованного путем захвата дополнительной тривакансии атомом газа в ловушке.

D и D_{trap}^{lab} для Xe в $U0_2$. Остановимся на сравнительном анализе работ четырех групп исследователей; МакЭвена [10], посвященной исследованию влияния захвата на диффузию газа в облученном в атомном реакторе UO_2, Феликса [11], изучившего влияние нестехиометрии на



диффузионные процессы, Матцке [12-14], использовавшего технику ионной имплантации при различных температурах и образцы UO_2, допированные различными примесями, и Эллемана [15], использовавшего эффект ядерной отдачи при делении для введения Xe в UO_2. Несмотря на расхождения в абсолютных значениях D и E_D все авторы сходятся в том, что аррениусовская зависимость коэффициента ненарушенной объемной диффузии Xe в UO_2 (т.е. D) является прямолинейной (**рис.11**). Некоторый разброс в данных можно объяснить различием в степенях дефектности образцов или концентраций газов, что должно приводить к различным степеням влияния захвата на диффузионный процесс.

Рис. 11. Температурная зависимость коэффициента диффузии Xe в UO_2 □ - введение Xe путем реакторного облучения, r_0= 15,5 мкм; квадрат с точкой - введение Xe путем реакторного облучения, r_0= 700 мкм; о - ионная бомбардировка Xe, Δ - отдача при делении урана

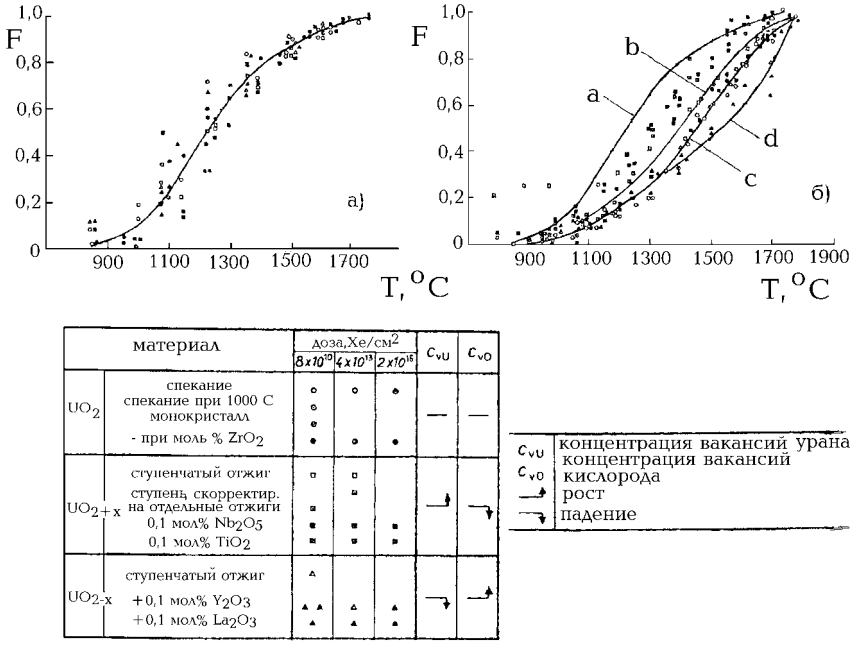


Захват газа (т.е. взаимодействие газ-дефект) приводит к уменьшению скорости газовыделения и постоянному уменьшению коэффициента диффузии D до очень низкого предельного значения D_{trap}^{lab}. Это предельное значение достигается при сравнительно небольшой дозе облучения, которую образец набирает за несколько дней облучения в стандартном реакторе.

Рис. 12. Влияние величины потока нейтронов на коэффициент диффузии Xe в оксидах урана различной степени стехиометричности.

Как D, так и D_{trap}^{lab} - зависят от стехиометрии оксида, т.е. от величины x в формуле $MO_{2\pm x}$ (см. ниже). Кроме того, предельное значение D_{trap}^{lab} зависит от плотности природных дефектов (например, пор). Так, в спеченном UO_2, D_{Xe} выше, чем в монокристалле. Возможная зависимость D от дозы облучения при различных значениях x схематически представлена на **рис.12**. Уменьшение при данном значении потока

нейтронов приводит к сдвигу кривой газовыделения в сторону высоких температур (при высоких дозах выделение задерживается на 250°).



материал		доза, Xe/см² 8×10^{15}	4×10^{15}	2×10^{16}	c_{vU}	c_{vO}
UO_2	спекание	○	○	●	—	—
	спекание при 1000 С монокристалл	○				
	- при моль % ZrO_2	●	○	●		
UO_{2+x}	ступенчатый отжиг	□	□		→	→
	ступень скорректир. на отдельные отжиги	□	□			
	0,1 мол% Nb_2O_5	■	■	■		
	0,1 мол% TiO_2	■	■	■		
UO_{2-x}	ступенчатый отжиг	△			→	→
	+0,1 мол% Y_2O_3	▲ ▲	△	▲		
	+0,1 мол% La_2O_3	▲	▲	▲		

c_{vU} концентрация вакансий урана
c_{vO} концентрация вакансий кислорода
→ рост
→ падение

Рис. 13. Влияние допирования и концентрации газа на процессы выделения Xe (введенного ионной бомбардировкой) из образцов UO_2 в ходе изотермического отжига. А) Низкие концентрации газа ($8*10^{10}$ ион/см^2). Характеристики материалов даны в подписи к рис.12. Метку вводили при 25 или I000°, UO_2 - примеси, моделирующие состав $UO_{2,001}$ или $UO_{1,98}$ (все отожжены в H_2); Б) Высокие концентрации газа ($4*10^{13}$ и $2*10^{16}$ ион/см^2); a - поведение при низких концентрациях газа (из рис.12а); в - отдельные данные для истинного и модельного UO_{2+x}; c – данные для UO_2 (и UO_2 + ZnO_2); d – модельные UO_{2-x} (все отожжены в H_2).

Сравнение данных для UO_{2+x} и UO_{2-x} свидетельствует о зависимости захвата от величины x. Медленно перемещающаяся урановая вакансия является скорость контролирующим типом дефектов. Концентрация вакансий зависит от x, что указывает на взаимосвязь диффузии урана с подвижностью ловушек. Отметим, что концентрация кислородных вакансий изменяется противоположным образом (см. ключ к **рис.13 а и б**).

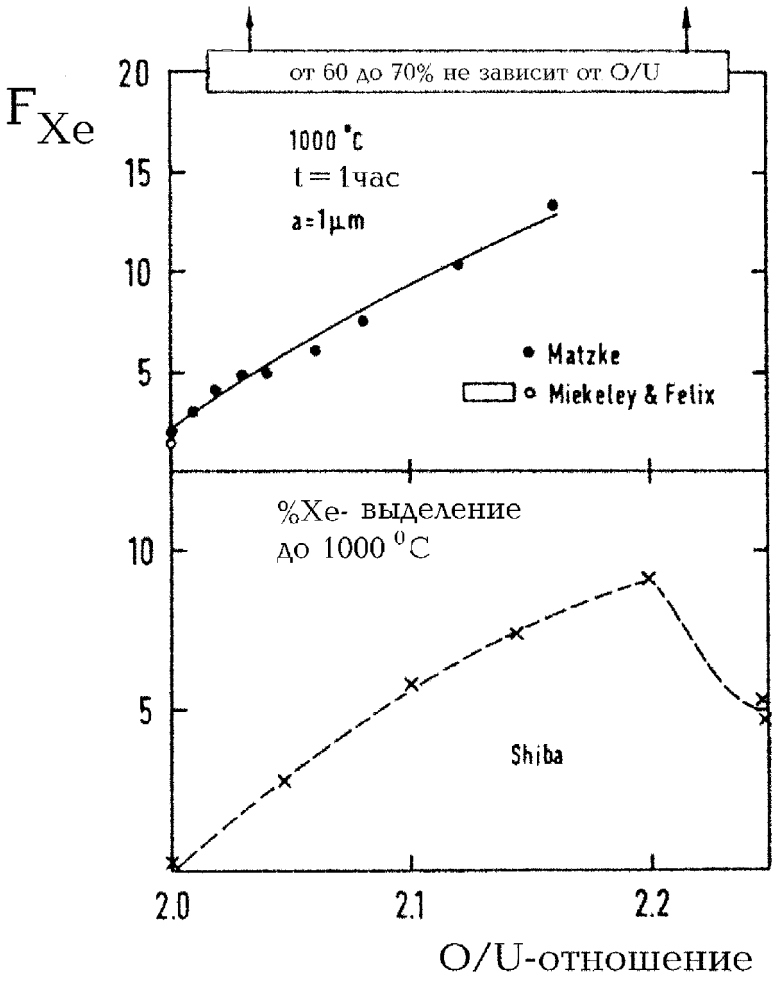


Рис. 14. Влияние стехиометрии UO_{2+x} на кинетику выделения Xe (T = 1000°, Δt = 1 час, r_0= 1 мкм). • - данные Матцке, □ - Феликс, x - Шиба

Для измерения концентрации урановых и кислородных вакансий используется допирование, т.е. введение в оксид гетеровалентных примесей (**рис.14** [2]). В UO_{2+x} и допированных Nb^{5+} образцах, концентрация урановых вакансий,

C_v^U, повышена, тогда как концентрации кислородных вакансий, C_v^O, понижена; противоположное верно для UO_{2-x}, допированного $У^{3+}$ или La^{3+}. Гетеровалентные примеси, изменяющие концентрации U и 0 - вакансий в широких пределах не влияют на выделение ксенона при низких концентрациях газа (**рис. 13а**). Отсюда очевидна, невозможность диффузии Xe по одиночным вакансиям (ни по U, ни по O-вакансиям) при высоких концентрациях газа. Таким образом, эксперимент подтверждает теорию, согласно которой атом инертного газа покидает вакансию и становится захваченным или "самозахваченным" при вакансиях, создавая дополнительные вакансии, обеспечивая тем самым уменьшение напряжения решетки кристалла.

Эксперименты по каналированию α-излучения радона-222, введенного в монокристалл UO_2 [13], подтверждают сделанный выше вывод: атом тяжелого инертного газа (Rn) не оккупирует местоположений в <100> направлении UO_2, содержащем как U-, так и O-вакансии, а так же большое (1/2, 1/2, 1/2) междоузлие в структуре флюоритного типа. Поэтому можно утверждать, что газ диффундирует по трио Шоттки, т.е. по тривакансиям, состоящим из одной U и двух O-вакансий в UO_2. Данный механизм подтверждается воспроизводимостью результатов на чистом и дотированном ThO_2 (т.е. на оксиде, изоструктурном $U0_2$), который труднее окисляется или восстанавливается по сравнению с UO_2, так что Th^{4+} является доминирующим валентным состоянием). Кроме того, изменение температуры мечения оксидов от комнатной до 400°, при которой становятся подвижными кислородные вакансии и до 1000°, при которой становятся подвижными вакансии металла, не оказало какого-либо влияния на выделение газа при его низких концентрациях.

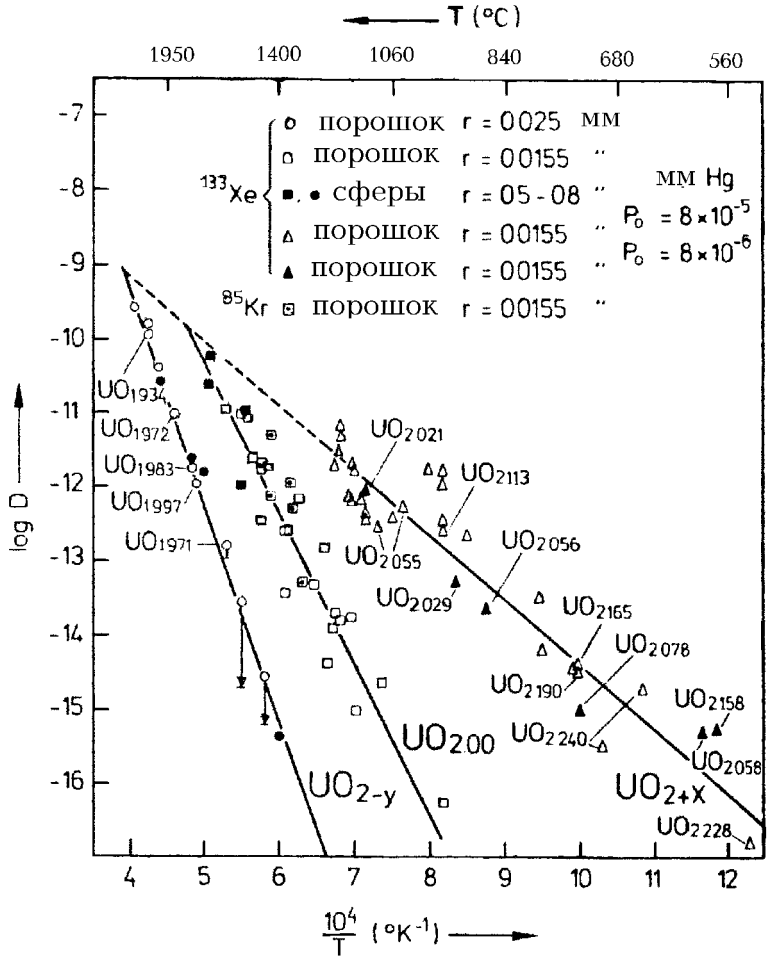


Рис. 15. Температурные зависимости коэффициента диффузии 133Xe и 85Kr в образцах оксида урана различной стехиометрии.

Другое экспериментальное доказательство роли подвижных кластеров в диффузии тяжелых инертных газов основано на сравнении коэффициентов диффузии инертного газа с коэффициентами самодиффузии ионов кристаллической решетки. Если диффузия газа и самодиффузия происходят по одинаковым механизмам, то $D_{газ} \approx D_{сд}$.

Диффузия одиночных атомов Xe в UO_2 описывается зависимостью:

$D = 0{,}5\exp(-3{,}9(эв)/кT)$ $см^2/с$

Сравнение E_D=3,9 эв с энергиями активации самодиффузии E^O=2,6 эв и E^U=5,6 эв показывает, что $E^{Xe} < E^U_{сд}$ и, следовательно, диффузия Xe по одиночным вакансиям невозможна. Захват увеличивает значение E_D^{Xe} на 0,53-0,8 эв. При высоких концентрациях Xe, допирование оказывает противоположное

влияие на кинетику газовыделения (**рис.13б**), причем возникающие эффекты захвата замедляют скорость выделения.

Диффузия Xe в нестехиометрических оксидах: UO_{2+x} -. и UO_{2-x}. (UO_{2+x} не используется в качестве ядерного топлива из-за его меньшей теплопроводности по сравнению с UO_2 и, следовательно, большей склонностью к разрушению. Тем не менее, сверхстехиометрические составы могут образовываться в реакторе, например, за счет окисления в ходе деления. UO_{2-x} также не используется: в качестве ядерного топлива, т.к. его трудно получить и он существует только при высоких температурах. Однако смеси $(U, Pu)O_2$, используемые в качестве топлива в реакторе на быстрых нейтронах, обычно субстехиометричны: как правило, исходный состав O/M = 1,98 (Здесь M = U+Pu).

Согласно данным Феликса [11] выделение Xe из UO_{2+x} вплоть до F = 0,6-0,7 не зависит от отношения O/M, однако Матцке [2, 16] показал, что выделение Xe из UO_2 происходит быстрее, чем из UO_2: коэффициент диффузии газа несколько увеличивается с ростом x /2/ (**рис. 15а**). Шиита [17] подтвердил данные Матцке, однако обнаружил уменьшение выделения при x= 0,2 (**рис.15б**).

Примеры температурных зависимостей D^{Xe} и D^{U} в нестехиометричном оксиде урана приведены на **рис.16**. Отметим, что данные, полученные различными авторами, существенно различаются, тем не менее можно утверждать, что энергия активации диффузии Xe в UO_2 E_D = 1,7 эв.

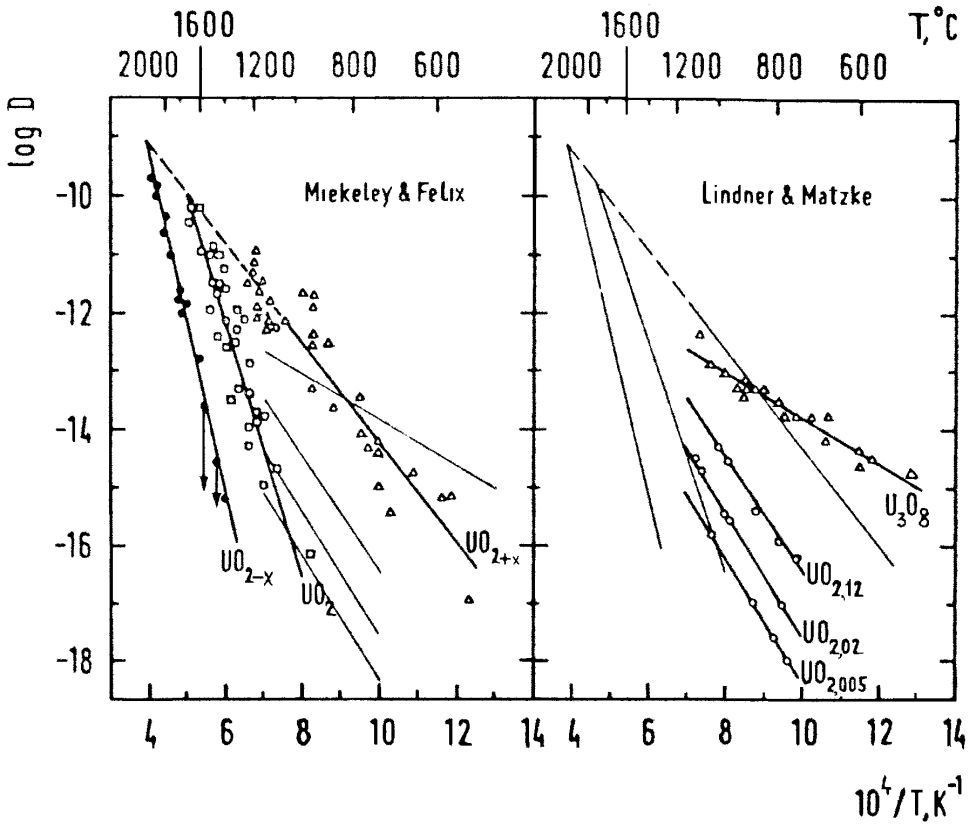


Рис. 16. Сравнение данных различных авторов, исследовавших температурную зависимость диффузии Xe в оксидах урана. а) Данные Феликса для UO_{2+x} (данные Матцке обозначены тонкими линиями); б) Данные Матцке для UO_{2+x} (данные Феликса даны для сравнения)

Высказывались предположения, что атомы Kr и Xe в оксиде занимают различные местоположения, причем Kr должен иметь высокую подвижность в субстехиометричном оксиде.

Однако экспериментально показано, D^{Kr} и D^{Xe} имеют сравнимые значения [18], а тщательное изучение газовыделения из (U, Pu)O_2 и (U, Pu)O_{2-x} дало практически одинаковое газовыделение из MO_2 и MO_{2-x} (**табл.5**). Все же некоторое разделение Kr и Xe имеет место, так же как слабый изотопный эффект в случае Xe.

Табл.5 Влияние стехиометрии на выделение изотопов криптона и ксенона из (U, Pu)O_2 и (U, Pu)O_2

O/M	2,00	1,95	1,935
Выделение Kr, %	49	60	60
Выделение Xe, %	43	52	49
$T_{c,\,max}$, °C	2200	2400	2500
Изотопный эффект Kr (83, 84, 85, 86)	нет	нет	нет
Xe (131, 132, 134, 136)	1,15	0,9	0,9

Как уже упоминалось, энергия активации ненарушенной диффузии Xe в UO_2, E_D = 3,9 эв. Для выделения газа из ловушек (ловушки представляют собой дефекты решетки, размеры которых больше равновесных триваканси) эффективная E_D выше на 0,8 эв. Как температуры выделения, так и E_D пропорциональны температурам плавления веществ со структурой флюоритного типа. Данные для UO_2 показывают, что диффузия в этом оксиде более чувствительна к отклонениям от стехиометрического состава по сравнению с другими веществами того же типа структуры. По мере увеличения концентрации газа, его коэффициент диффузии уменьшается (**рис.17**).

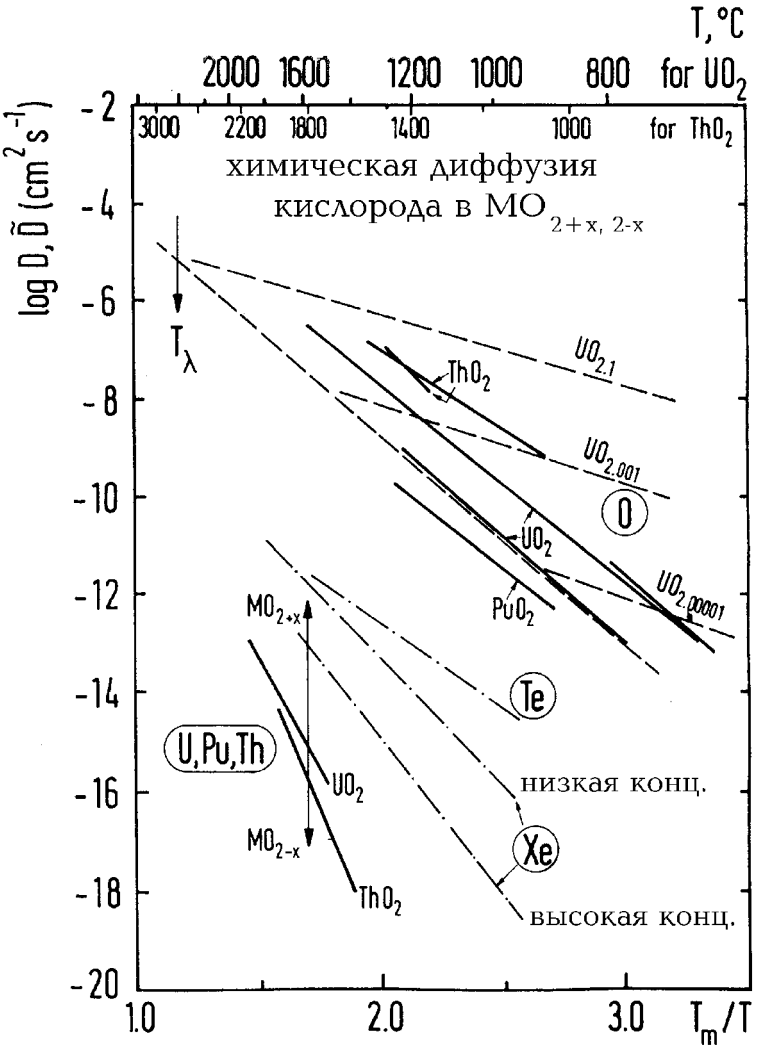


Рис. 17. Нормированные аррениусовские зависимости (построенные в виде $T_{пл}/T$) коэффициентов самодиффузии в ThO_2, $UO_{2\pm x}$, и $(U_{0,8}Pu0,2)O_{2\pm x}(MO_{2\pm x})$. Приведены результаты для диффузии кислорода (O).

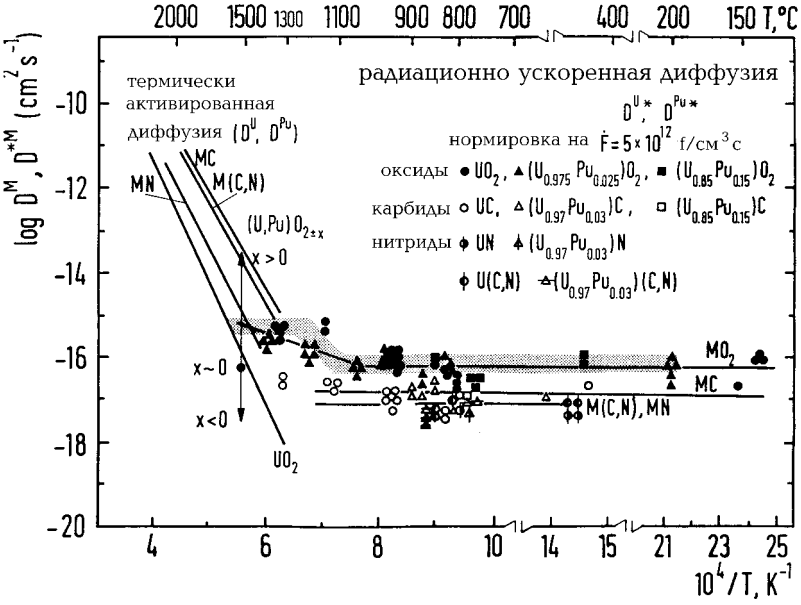
Диффузия газа в ходе реакторного облучения с коэффициентом диффузии изучалась многими авторами [18, 22]. Газовыделение в поле реакторного излучения усложняется такими эффектами, как диффузия материнского нуклида, отдача, выбивание, конденсация газа на границах зерен и выход газа через трещины образца в окружающую среду (этот транспорт может осуществляться не только за счет диффузии по

веществу и границам зерен, но такие за счет диффузии газовых пузырьков и выметания газа движущимися дислокациями). При низких температурах доминирует отдача и радиационноускоренная диффузия газа. Радиационноускоренная самодиффузия металла в оксиде достаточно хорошо изучена (**рис.18**) и известно, что коэффициент радиационноускоренной диффузии, D*, пропорционален потоку падающих нейтронов [2]. Можно ожидать, что процессы радиационоускоренной диффузии газа и самодиффузии будут управляться одним и тем же механизмом: термические пики, созданные осколками деления переплавляют некоторые области оксида, вызывая смещение атомов, а также разрушая газонаполненные пузырьки. В этом случае коэффициент диффузии D* можно использовать и для описания радиационно ускоренной диффузии газа. Поскольку $D^{Xe}>D^{U}$, то область радиационноускоренной диффузии газа распространяется на область более низких температур по сравнению с самодиффузией.

Реальное топливо обычно эксплуатируют при высоких температурах, где существенную роль играют процессы захвата. Поэтому можно ожидать, что $D_{trap}^{in-pile}$, управляющей диффузией между пузырьками связан с другими коэффициентами соотношением:

$$D_{trap}^{lab} > D_{trap}^{in-pile} < D.$$

Например, при 1400° (D_{trap}^{lab} = 10^{-17} см^2/с и $D_{trap}^{in-pile}$=5*10^{-15} см^2/с из-за перехода в твердый раствор собранного в ловушках газа.



Необходимо быть осторожным при интерпретации понятия коэффициента диффузии, измеряемого в in-pile (в реакторных) -экспериментах. Действительно, при изучении выделения газообразных короткоживущих радионуклидов (^{85м}Kr, ^{87}Kr, ^{88}Kr, ^{138}Xe с периодами полураспада от 0,25 до 4,5 часа), коэффициентом диффузии, лимитирующей стадии суммарного процесса будет $D_{trap}^{in-pile}$ поскольку только короткие диффузионные расстояния могут быть вовлечены в миграцию короткоживущих газов.

Рис. 18. Радиационно-ускоренная диффузия U и Pu в керамических ядерных материалах при скорости деления = 5*10^{12} оскол.дел.см$^{-3}$с$^{-1}$.

При изучении диффузии долгоживущих нуклидов (например, ^{85}Kr, $T_{1/2}\approx$ 10 лет) доминирует более низкий эффективный коэффициент диффузии, т.к. в миграционный процесс вовлекаются более протяженные диффузионные расстояния (при 1400°, D= 3*10^{-16} см^2/с). Для короткоживущих радионуклидов, дополнительные осложнения в интерпретации результатов возникают при высоких значениях коэффициента диффузии элемента - предшественника, из которого образуется газообразный радионуклид.

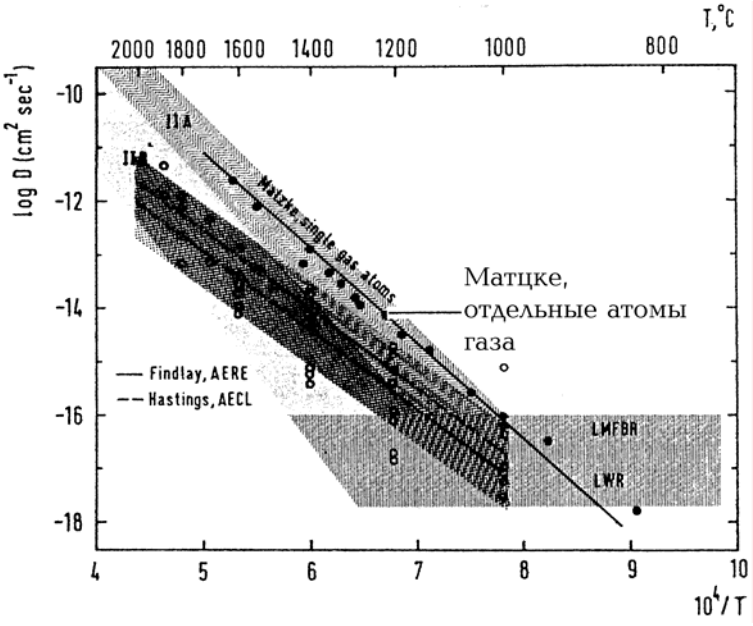


Рис. 19. Совокупность данных по диффузии газообразных продуктов деления в UO_2, классифицируемая с точки зрения стадий газовыделения. Различным образом заштрихованные области показывают рассеяние результатов для диффузии одиночных атомов газа (стадия IIA) или захвата (стадия IIB), когда данные скорее группируются в интервале, чем в линии. Вертикально заштрихованная область представляет радиационноускоренную диффузию(D*), которая зависит от потока, нейтронов (LMFBR- верхний и LWR- нижний уровень дозы). Типичные экспериментальные данные для исследования диффузии вне реактора (Матцке) и в реакторе.(Финлей), а также данные Канстинса включены для полноты обзора.

Аррениусовские зависимости коэффициента диффузии инертного газа - продукта деления в in-pile -экспериментах приведены на **рис.19** [14, 22, 23, 2]. Низкое значение E≈1,7 эв имеет место при температурах 800-1400° , что согласуется с обычным значением энергии активации диффузии при стадии IIA газовыделения, измеренной в лабораторных условиях. При высоких температурах (1400°): E_D=3,95 эв. При низких температурах имеет место радиационноускоренная диффузия, которая практически не зависит от температуры. Данные подтверждают, что в реакторных экспериментах захват играет существенно меньшую роль по сравнению с лабораторными экспериментами.

Диффузия газовых пузырьков. Как известно, при высоких концентрациях газа в UO_2 образуются газовые пузырьки [24]. Пузырьки могут перемещаться путем случайного броуновского движения или миграцией в направлении температурного градиента, существующего в топливном элементе [2]. В настоящее время предложены различные формулы, описывающие зависимость коэффициента диффузии пузырька, $D_{пуз}$ от его радиуса $r_{пуз}$ (**рис.20**). Миграция пузырьков лимитирует кинетику газовыделения согласно цепочке: образование пузырька - переход атома газа в твердый раствор - диффузия одиночных атомов газа. Если перемещение газовых пузырьков определяется скоростью поверхностной диффузии, то маленькие газовые пузырьки ($r_{пуз}$<60A) должны перемещаться с большой скоростью. Однако, в реальных условиях скорость их перемещения невелика, т.к. пузырьки задерживаются дислокациями, границами зерен и другими макродефектами. Более того, даже если пузырьки способны мигрировать, их вклад в общее газовыделение не может быть существенным, т.к. в ходе своего медленного перемещения они постоянно теряют накопленный в них газ вследствие его растворения в металле.

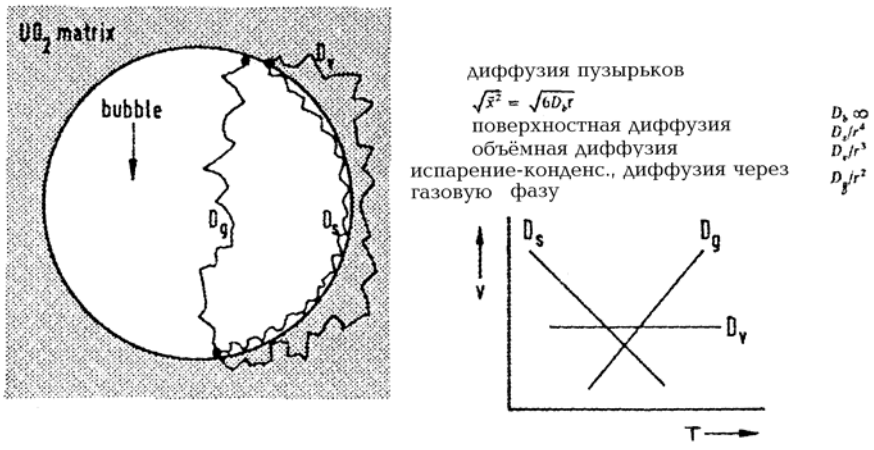


Рис. 20. Схема диффузии газового пузырька в UO_2 (градиент движущей силы $\vec{F}$ (~$V_п$ и $r_п^3$), скорость движения пузырька $v = \vec{F}m$, где m-некоторый множитель, давление в равновесии с

поверхностной энергией γ; $p = \frac{2\gamma}{r_0 + \sigma}$ в оксидах r_0<200А).

Локальные выбросы газа на десорбционных кривых. До сих пор мы исследовали кривые непрерывного газовыделения, отражающие усредненный процесс выделения: газа из микропор или дефектов. Создание малоинерционной вакуумной аппаратуры и быстродействующих масс-спектрометров позволило зарегистрировать на монотонных кривых выделения, короткие, но интенсивные выбросы газа, связанные с его десорбцией из отдельной пустоты в твердом теле.

Пример 2. В работе [25] исследовано выделение аргона, из образцов UO_2 и UN. Исходные образцы UO_2 готовили спеканием в течение 2,2 часа при 1700° в атмосфере H_2 (плотность оксида составила 95% от теоретической). Образцы UN имели плотность 92% от теоретической. Аргон вводили путем отжига материалов в автоклаве при T = 1500° в течение 48 часов при давлении аргона 100 МПа (1000 бар). Скорость газовыделения регистрировали масс-спектрометром в режиме линейного нагревания или охлаждения образцов.

Обнаружены интенсивные процессы выделения аргона при температурах l000-1500K, происходящие как при нагреве, так и охлаждений в ходе целого ряда повторных циклов термической обработки. Общее выделение в пике нагрева составило 10^{14} атомов на 38 мг. Кривые газовыделения при различных скоростях нагревания приведены на **рис.21**. Видно, что дискретное газовыделение (отдельные выбросы газа) происходят только при нагреве со скоростью ЗК/с. Среднее количество газа, выделяющееся в отдельном выбросе составляет $1{,}2*10^{13}$ атомов (наибольший выброс содержал $8{,}9*10^{13}$, а наименьший $1{,}8*10^{12}$ атомов). При охлаждении вновь регистрируется пик, причем при охлаждении количество выделившегося газа больше, чем при нагреве ($\approx 10^{16}$ атомов). Резких выбросов не наблюдалось, по-видимому, из-за сравнительно больших скоростей охлаждения. Один и тот же образец подвергался двадцати циклам нагрев-охлаждение, и в каждом цикле выделялось одинаковое количество газа. Общее количество газа, выделившееся в 20 циклах обработки составило $\approx 2*10^{15}$ атомов ($\approx 5*10^{15}$ ат/мг).

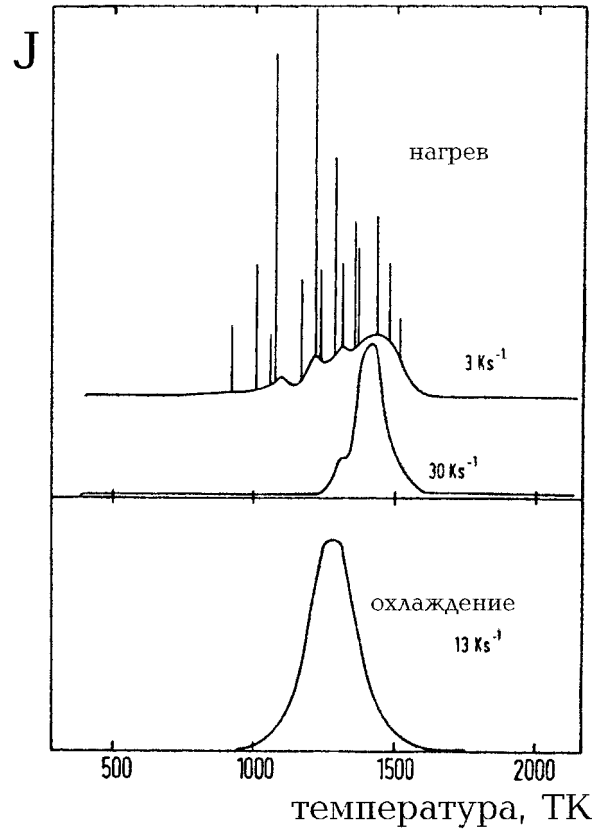


Рис. 21. Спектры термостимулированного выделения аргона из UO_2 при двух различных скоростях нагревания и одной скорости охлаждения.

В UN никакого газовыделения не наблюдали (чувствительность аппаратуры $2*10^{12}$ ат/с). Однако при охлаждении регистрировались резкие выброса аргона (**рис.22**). Количество Ar, выделяющегося в каждом отдельном выбросе газа составляло примерно 10^{11} атомов. В отличие от UO_2 газовыделение происходит во всем интервале температур: от 2500 до 20К.

Очевидно, что в данном процессе основную роль играет не растворение аргона в матрице оксида при автоклавном отжиге и не последующее диффузионное газовыделение, а закрытие в ходе высокотемпературного отжига в

аргоне при высоких температурах в автоклаве некоторых пор, существовавших в исходном материале (Выделения аргона из монокристалла UO_2, подвергнутого той же обработке не наблюдалось). Каждый дискретный выброс вызван выходом газа из отдельной поры, или нескольких пор, локализованных вдоль открывающейся границы зерна, или формирующейся микротрещины. Зная количество газа, выделяющегося в индивидуальном процессе, температуру автоклава и давление, можно рассчитать объем пор, ответственных за выброс газа. Рассчитанный средний объем пор составил 500 микрон^3. Диаметр пор, определенных керамографией, равен 3 мкм.

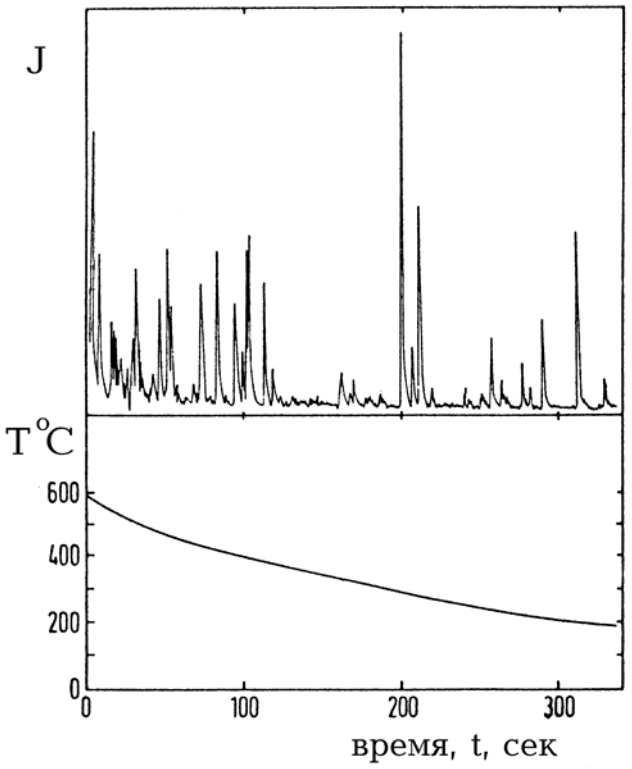
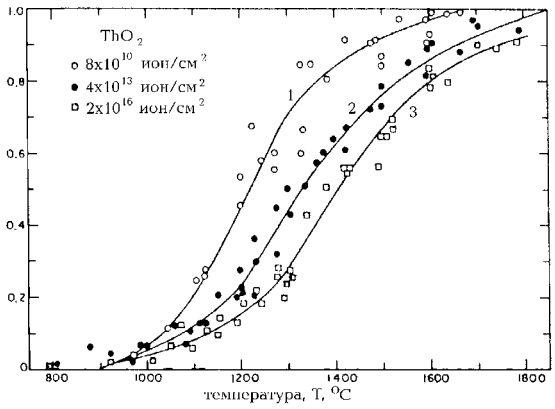


Рис. 22. Выделение аргона из нитрида урана при охлаждении (узкие пики выделения наблюдаются и при очень низких температурах)

Следовательно, в среднем около 4 (от 1 до 20) индивидуальных пор открывается, давая одиночный выброс газа (возможно, что регистрируемый одиночный выброс на самом деле состоит из нескольких, что можно было бы обнаружить на менее инерционной аппаратуре). В одном цикле нагрева в среднем открывается 200 пор, что при скорости нагрева 3К/с соответствует скорости одна пора в 0,8 с. Общее количество газовыделения соответствует объему пор 0,3 % или около 6% от всех существующих пор.

1.4.2 Оксид тория

Для ThO_2, допированного трехвалентными и пятивалентными катионами показано, что диффузии не происходит по одиночным вакансиям, а идет по нейтральным тривакансиям. Выделение Xe из ThO_2 при низких дозах внедрения имеет S -образную форму (**рис.23**), что характерно для выделения, управляемого простой диффузией с постоянной энергией активации во всем интервале температур [26]. При постоянной температуре, увеличение дозы приводит к уменьшению газовыделения (эффект захвата).



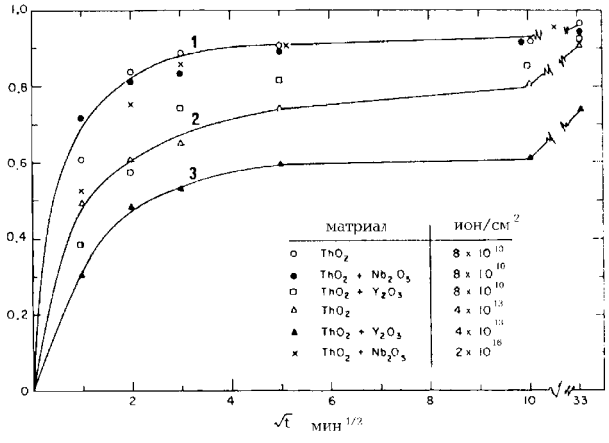


Рис. 23. Выделение Xe из оксида тория в ходе изохронного отжига при различных температурах (на оси ординат отложена доля газовыделения, F).
а) Выделение Xe из ThO_2 реакторной чистоты после ионной бомбардировки тремя различными дозами.
б) Кинетика выделения Xe при 1375° из ThO_2 реакторной чистоты и допированного ThO_2 при трех различных дозах введения.

В сильно выгоревшем топливе на основе ThO_2 диффузия не ускоряется по сравнению с недопированным ThO_2 (**Табл.6**).

Табл.6 Захват Xe в $ThO_{2\pm x}$

Материал	Доза, ион/см^2		
	$8x10^{10}$	$4x10^{13}$	$2x10^{16}$
ThO_2	нет	некоторый	сильный
ThO_2+0,1мол%Nb_2O_5;$ThO_{2,001}$	нет	нет	нет
ThO_2+0,1мол%Y_2O_3;$ThO_{1,999}$	слабый	сильный	очень сильный
ThO_2+0,5мол%Y_2O_3;$ThO_{1,997}$	некоторый	-	-

1.4.3 Карбиды урана.

В связи с высокой атомной плотностью ионов металла и высокой теплопроводностью, карбиды и нитриды урана представляют интерес для ядерной энергетики. Монокристаллы карбидов обладают структурой каменной соли. При высоких температурах они представляют собой однофазные образования в широком интервале составов, и UC_{1+x}: при 2300° состав однофазных карбидов может изменяться в пределах 0,95-1,9. Субстехиометричные карбиды являются двухфазными: они состоят из монокарбида и металлических включений (U, Pu), тогда как сверхстехиометричные карбиды состоят из монокарбида и включений высших карбидов (M_2C_3, MC_2). Субстехиометричные карбиды нельзя использовать в виде ядерного топлива из-за их склонности и свеллингу.

В работе [27], проведенной на образцах $UC_{1\pm x}$ со слегка изменяющимся составом (x) показано, что энергии активации диффузии углерода, составляют 0,4; 3,7 и 4,0 эв/атом для сверхстехиометрического, полностью стехиометрического и некоторой степени субстехиометрического составов.

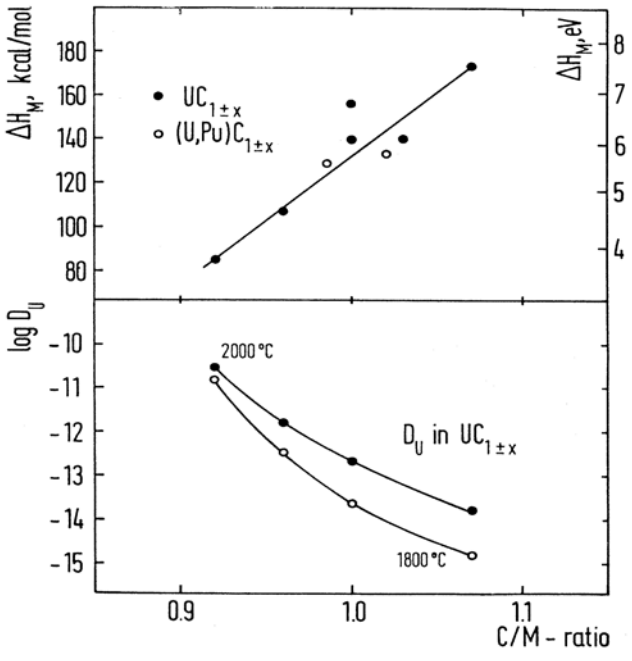


Рис. 24. Зависимость D^U в UC и ΔH^U, и ΔH^{Pu} в UC и (U,Pu)C от отношения C/M (M-металл). Отметим, что $(U,Pu)C_{1-x}$ не существует на практике.

При увеличении отношения C/U энергия активации самодиффузии увеличивается, а коэффициент диффузии падает (**рис.24**). Кроме того, в нестехиометрических оксидах аррениусовские зависимости отклоняются от прямолинейных (**рис.25**). Диффузионный механизм заключается в диссоциации C_2-пар с прыжками одиночных C-атомов к другим одиночным C-атомам с образованием новых пар. В карбидах $D^U << D^C$ в (U, Pu)C больше, чем D^U в UC (D^{Pu}/D^U изменяется от 3 до 5 в UC). D^M уменьшается, а E^M_D увеличивается с увеличением x. Введение примесей U, W, Ta, Fe и Ni облегчает процесс самодиффузии U. Однако, такие примеси, как Zr, Ce, La

уменьшают D^U. Влияние примесей уменьшается при увеличении температуры. Диффузия U в высших карбидах U_2C_3 и UC_2 идет быстрее, чем в UC.

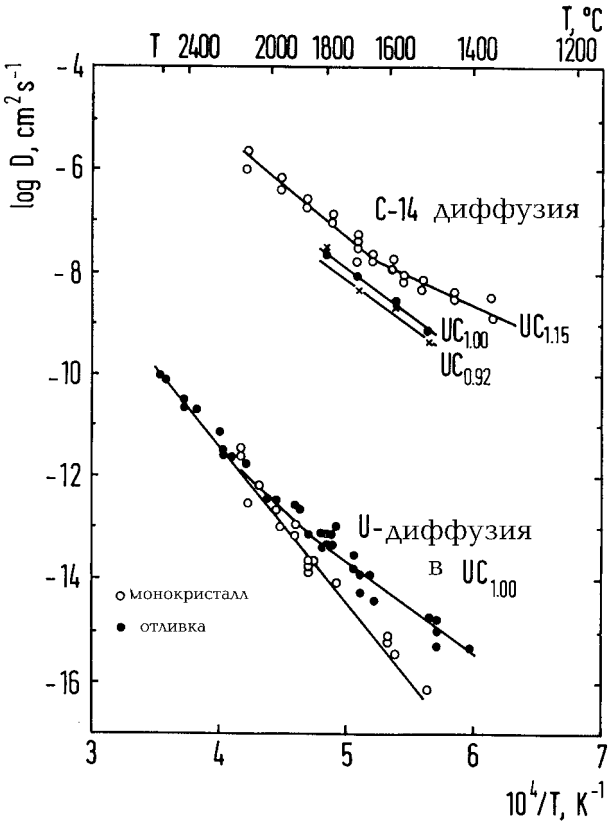


Рис. 25. Аррениусовская зависимость коэффициента диффузии ^{14}C в UC при трех различных отношениях U/C и коэффициент диффузии ^{233}U в стехиометричном монокристалле или промышленном UC.

Табл.7 Система стадий газовыделения из карбида урана, UC.

Стадия	Одиночные атомы газа	Эксперименты в лабораторных условиях	Эксперименты в реакторе
I			
IA	+	Быстрая междоузельная диффузия существует и вносит вклад в «всплеск»-эффект	Очень важна ввиду отдачи, выбивания, наличия предшественника и радиационно-ускоренной диффузии
IB	(?)	До сих пор не наблюдалась	
II			
IIA	+	E_D =78-85 ккал/моль, возможен дивакансионный механизм.	
IIB	±	Важен; эффективная энергия активации E_D увеличивается на 20 ккал/моль	Менее важен, чем вне реактора, из-за процесса перехода газа в твердый раствор.
III	-	Очень важен; механизм подвижности газовых пузырьков не ясен	Переход газа в твердый раствор менее важен, чем в оксиде, пузырьки растут выше критической температуры

Процесс выделения тяжелых инертных газов, введенных ионной бомбардировкой, из UC носит сложный характер (**рис.26, табл.7**). При проведении экспериментов в лабораторных условиях при низких температурах возможна быстрая междоузельная диффузии. Объемная диффузия Xe происходит по дивакансионному механизму с E_D≈78-85 ккал/моль. При высоких температурах, диффузия сопровождается слабым захватам, причем энергия активации диффузии увеличивается на ≈20 ккал/моль. При более высоких температурах имеет место диффузия инертного газа с сильным захватом в природных дефектах или газовых пузырьках.

Часто при отжиге в лабораторных условиях облученного ядерного топлива наблюдается быстрое начальное выделение газа. Причиной его может быть окисление или присутствие оксидных слоев, наличие включений металлического урана, а также высокодисперсных фракций порошка. Более важной причиной низкотемпературного газовыделения является возможность

оккупации газом высокоподвижных местоположений: мест вблизи поверхности, междоузлий в решетке и т.п.

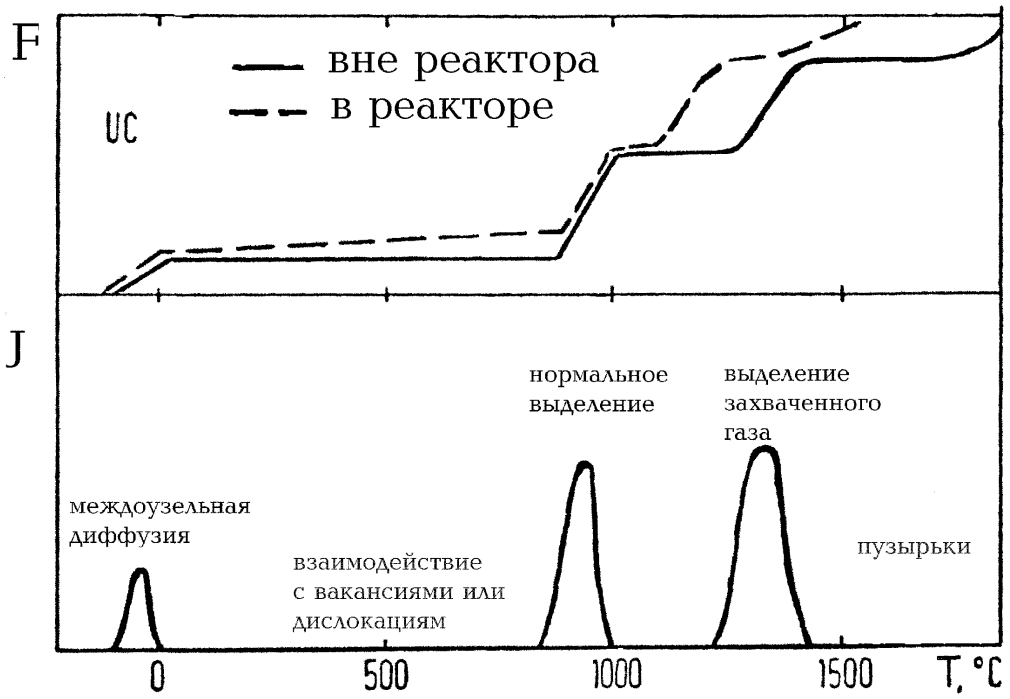


Рис. 26. Система стадий газовыделения из UC.

Кроме того, газ выделяется при фазовых изменениях или отжиге дефектов. «Всплеск» - эффект в UC может приводить к выделению 10% от общего содержания газа, что значительно выше, чем в UO_2. Выделение криптона [28, 29] начинается при 150° и увеличивается примерно линейно с температурой в условиях линейного нагрева (**рис.27**). Газовыделение описывается спектром энергии активации, простирающимся от 27 до 36 ккал/моль для Xe деления и от 10 до 20 ккал/моль для радиационнозахваченного Kr [28]. На кривой газовыделения регистрируются 2 - 3 стадии выделения при температурах отжига дефектов. Число и температурные интервалы этих стадий зависят от радиационной дозы.

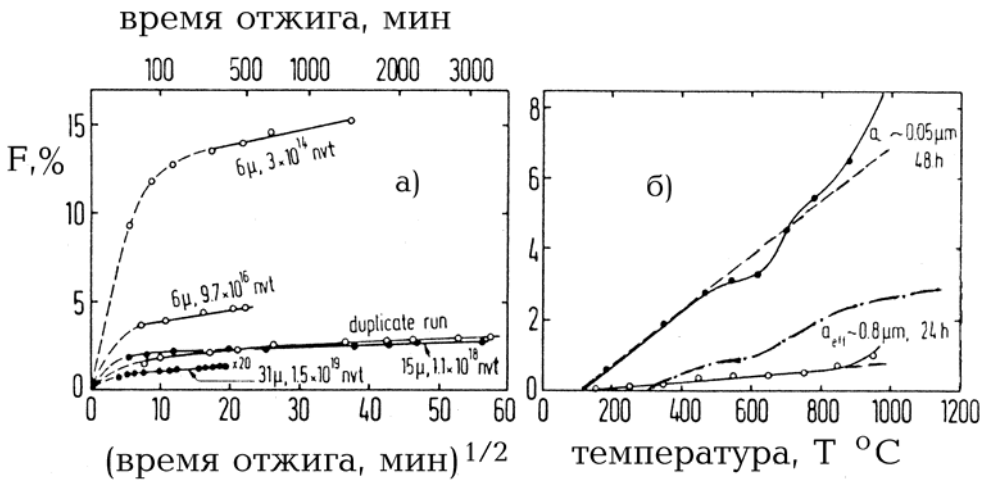


Рис. 27. Выделение ксенона из карбида урана. а) Всплеск-эффект на кривой газовыделения из облученного в реакторе UC. б) Изохронный отжиг порошка, кривые 1 и 3, и газовыделение при линейном нагревании из промышленного UC, кривая 2.

«Всплеск-эффект» в основном связан с диффузией газа по междоузлиям. Это справедливо не во всех случаях. Например, в структуре флюоритного типа, теоретически рассчитанные значения энтальпии активации диффузии Kr и Xe в ThO_2, ≈5 эв, оказалось выше, определенного экспериментально. Напротив, быстрая междоузельная диффузия инертных газов (от Ar до Xe) с низкой энергией активации (1 эв) имеет место в щелочных галоидах типа NaCl, изоструктурных с карбидом урана.

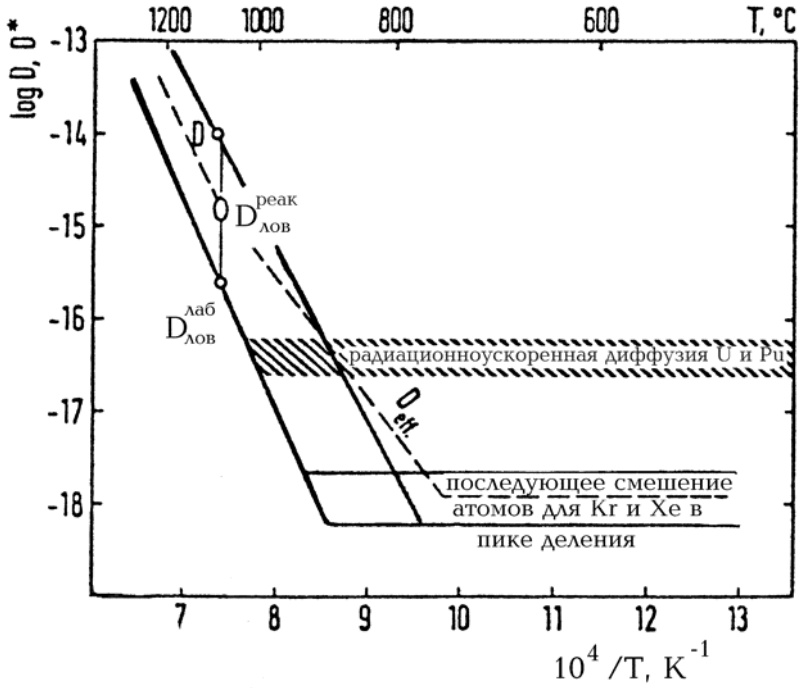


Рис. 28. Температурная зависимость скорости выделения ^{220}Rn из монокристалла UC (Материнский, изотоп ^{232}U вводили диффузией в кристалл) $T_{кип}$ и $T^{пл}$ - температуры кипения и плавления эманации (радона) при 1 бар.

Матцке [30] экспериментально продемонстрировал этот механизм путем измерения температурной зависимости выделения торона (Rn -220) из монокристалла UC (**рис.28**). Процесс начинается при температурах -65 - -70°C и связан с десорбцией газа, который может диффундировать (но не десорбироваться!) даже при еще более низших температурах. Эффективная энергия активации E≈ 0,5 эв (≈12 ккал/моль), подходящей и для диффузии и для десорбции (последняя составляет 0,25 эв для Kr и Xe из различных материалов, включая UC, для E_D ожидается несколько большее значение). Выше -60° (температура кипения эманации), E_D=0,1 эв. Для диффузионного механизма более вероятен междоузельный процесс, т.к. вакансии при низких температурах неподвижны. Нормальная объемная диффузия инертных газов, включающая подвижные точечные дефекты (вероятно, дивакансии), начинается при достижении гораздо более высоких температур (≈300°). В целом, можно утверждать, что в конце своего пробега отдачи (≈200A) некоторые атомы эманации и попадают в междоузельное положении и мигрируют пока не встретят поверхность и десорбируются, или пока не встретят ловушку и окажутся в захваченном состоянии. Такими ловушками могут быть одиночные вакансии и, что более вероятно, дивакансии, большие кластеры точечных дефектов, петли или некоторые более сложные конфигурации дефектов, созданные осколками деления. После встречи с таким дефектом, атом газа становится иммобилизованным пока обратно не перейдет в междоузельное положение или не станет подвижным вместе со своей ловушкой: то и другое происходит при температурах ≈900°C. Доля газовыделения, связанная с «всплеск»-эффектом существенно уменьшается при увеличении дозы облучения продуктами деления.

Таким образом, небольшая доля атомов инертного газа может быстро мигрировать при низких температурах на значительные расстояния (0,1 - 1 мкм) с энергией активации 0,5 эв. Так

как обычно вакансии становятся подвижными выше 150°С это - междоузельный процесс. Большинство этих атомов газа взаимодействуют с дефектами и становятся иммобилизованными вплоть до достижения значительно более высоких температур, если не произойдет обратный переход в легкоподвижное местоположение. Такой переход возможен в термических клиньях от осколков деления, обеспечивающих эффективное смешение атомов решетки и газа. В экспериментах, проводимых в реакторе, возможен другой механизм низкотемпературной подвижности газа - радиационно-ускоренная диффузия (коэффициент диффузии D*). Прямое энергетическое взаимодействие термических клиньев с решёткой или примесными атомами приводит к статистическому смешению, уничтожающему пузырьки или стимулирующее выход из них газа. Энергия активации диффузии зависит от конфигурации дефекта, оккупированного инертным газом. Для сравнения, эффективная энтальпия миграции урановой вакансии в UC равна ≈2,4 эв/атом (≈55 ккал/моль). Эту величину можно использовать для предсказания возможной температурной зависимости диффузии инертного газа в температурной области радиационно-ускоренной диффузии (схема **рис.29** [27]).

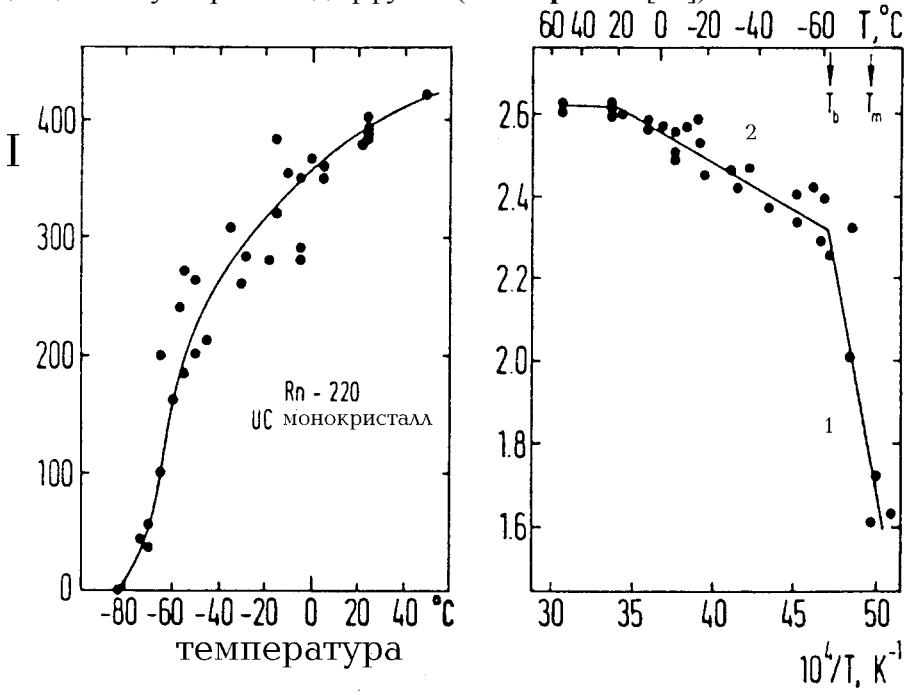
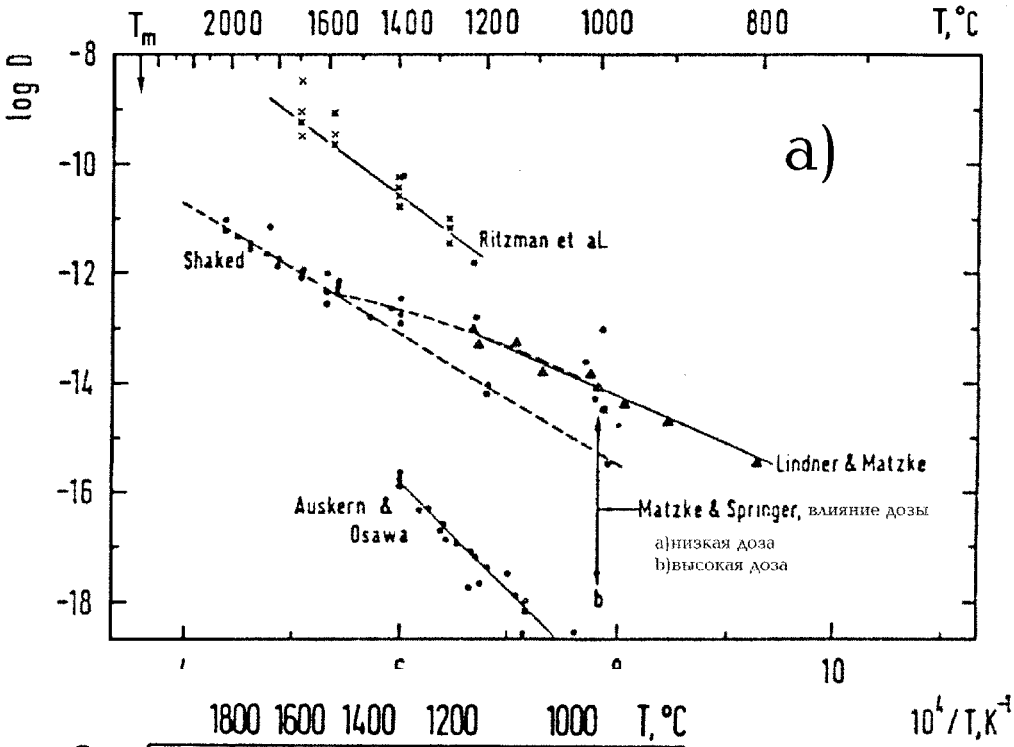


Рис. 29. Схематическое представление возможной температурной зависимости $D_{эфф}$ в экспериментах, проводимых непосредственно в реакторе

В плотноупакованной структуре UC типа NaCl, объемное отношение размера вакансии к диаметру атома Xe формально равно 0,59, требуя сильную трехмерную релаксацию решетки. Только кластер типа XeV_4 позволяет разместить атом ксенона без создания напряжений решетки. Эксперименты по каналированию на монокарбидах UC, показали, что газ не занимает ни U, ни C -моновакансии, расположенные вдоль <100> направления. Большой кластер тина XeV_4, является наиболее вероятным равновесным местоположением для тяжелого инертного газа. Предложенную модель подтверждают результаты экспериментов по изучению диффузионной подвижности радиоактивного ксенона, имплантированного в субстехиометрический и стехиометрический UC, в которых показано, что отклонения от стехиометричности не оказывает существенного влияния на процессы газовыделения. XeV_4 - кластеры перемещаются путем присоединения пятой вакансии, или путем ротации, аналогичной для механизма поверхностной диффузии газовых пузырьков.



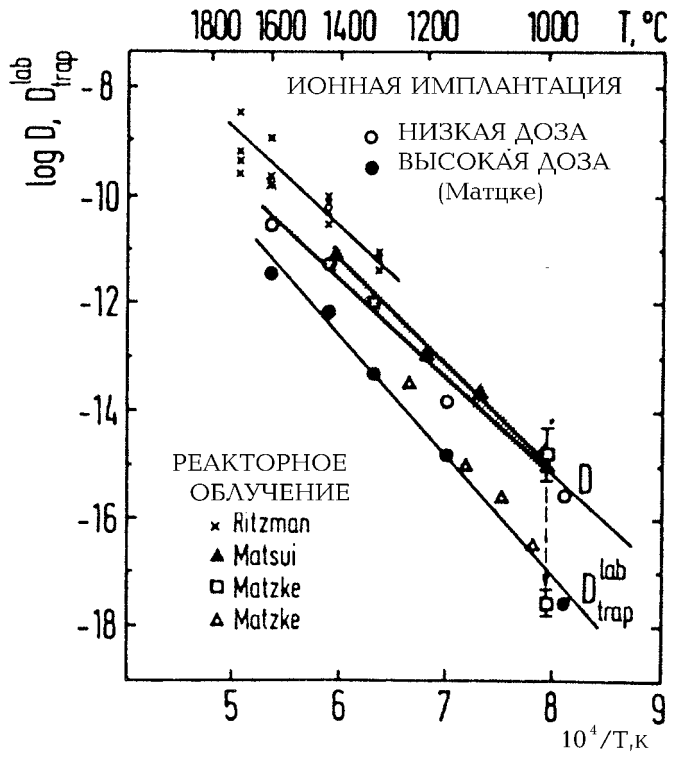


Рис. 30. Температурная зависимость коэффициента диффузии Xe в карбиде урана. а) Коэффициент диффузии газообразных продуктов деления; б) Сравнение данных по диффузии Xe - продукта деления урана и ионовнедренного в UC.

Согласно Матцке [27] аррениусовская зависимость коэффициента диффузии Xe в ненарушенной решетке UC (низкие дозы ионной имплантации) имеет вид:

$$D^{Xe}=0{,}3\exp((-84500\pm5000)/RT)$$ см^2/с

Как следует из **рис.30а,б** использование различных типов образцов и методов введения инертных газов приводит к разбросу данных, хотя прямолинейность аррениусовской зависимости подтверждается всеми авторами. **Рис.31** демонстрирует задержку процесса газовыделения из UC при больших концентрациях газа и дефектов [31]. Задержка газовыделения связана с взаимодействием газа с радиационными дефектами: большими вакансионными кластерами, полями напряжений дислокационных петель, дефектов упаковки тетраэдров и др. Определённую роль играет и пористость. В нескольких нестехиометричных карбидах параметр захвата Херста, $\beta=\frac{r_0}{\pi L_D}$, где r_0 - радиус сферического зерна, L_D - диффузионная длина захвата или расстояние между ловушками увеличивается с ростом дозы от 20 - 40 при низких дозах до ≈2000 при высоких дозах. Это соответствует среднему расстоянию между ловушками, которое уменьшается от ≈ 1000A до 50A по мере роста дозы (T = 1000°C). Переход газа из дефекта (газового пузырька) обратно в решётку определяется параметром $\gamma=\frac{r_0^2}{\pi^2 D}k_2$, где k_2- вероятность выхода атома газа из ловушки, оказался >0. При 1000°C для $UC_{0,98}$ $\gamma = 500$ что дает $k_2= 10^{-4}$ с$^{-1}$.

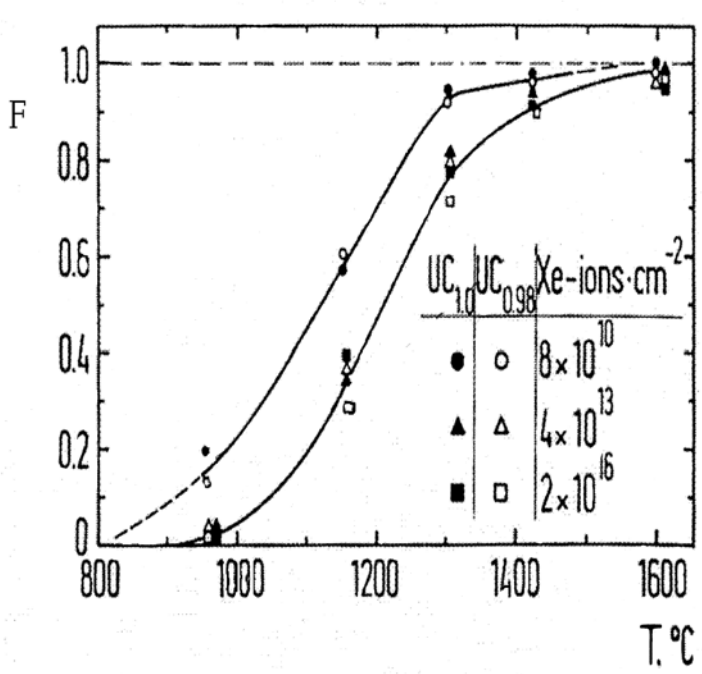


Рис. 31. Кривые изохронного выделения Xe, внедренного в виде ускоренных ионов, на глубину ~.200A в монокристаллы $UC_{1,0}$ и $UC_{0,98}$ при различных ионных дозах (концентрациях газа), Δt = 5 мин.

Захват ксенона ловушками, приводящий к замедлению его выделения, имеет место как в субстехиометричном (**рис.32а)**, так и сверхстехиометричном карбиде урана (**рис.32б**). Возможно, что энергия связи Xe с ловушкой меньше в UC_{1-x} по сравнению с UC_{1+x}. D_{trap}^{lab} зависит от отношения C/O: оно меньше в UC_{1-x}, чем в UC_{1+x}. Разница между D_{trap}^{lab} и D уменьшается с увеличением температуры. Эффективное значение энергии активации выделения газа из ловушки обычно составляет (0,3 - 0,9) эв, т.е. 7 - 21 ккал/моль) и поэтому можно ожидать, что E ≈ 100±8 ккал/моль. Это значение подтверждено экспериментально. В настоящее время принято считать,. что энергия активации выхода Xe из ловушки в UC примерно равна 0,7 эв.

Карбид урана по сравнению с оксидом более подвержен процессам образования и диффузии газовых пузырьков, а также процессу распухания (свеллинга). Пример образования пузырьков приведен на **рис.33**. Газовые пузырьки «выметаются» из UC в ходе движения, границ зерен (**рис.34**). Изучению процесса свеллинга карбидов и нитридов урана посвящено много работ (см. обзор [27]), однако количественные данные по газовыделению при высоких температурах из этих соединений в настоящее время отсутствуют.

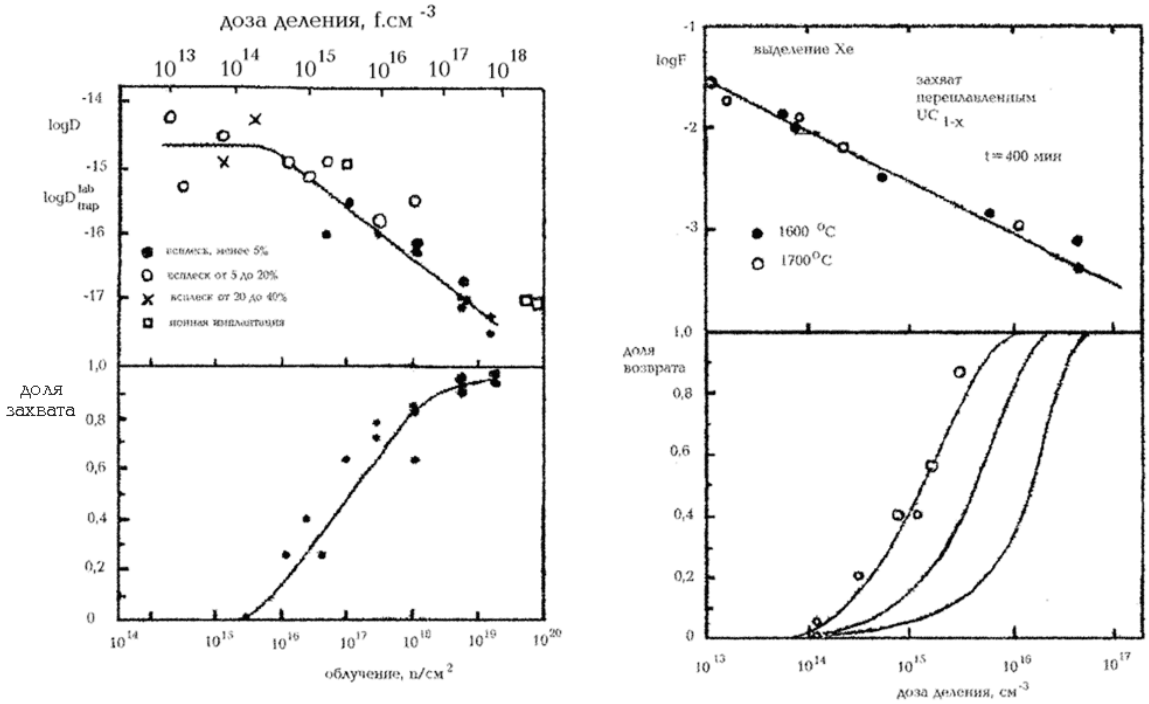


Рис. 32. Захват Xe в нестехиометричном карбиде урана в зависимости от дозы облучения.
а) Несколько субстехиометрический UC при 1000°; б) Несколько гиперстехиометричный UC при 1600 и 1700°. Нижняя часть показывает стимулированный продуктами деления переход газа из ловушек в твердый раствор. Образец облучали до дозы 10^{16} пр.дел.см$^{-2}$, отжигали при 1600° в течение 24 час для захвата газа ловушками и затем повторно облучали при низкой T до доз, отложенных на абсциссе. Долю перехода из ловушек в твердый раствор рассчитывали из экспериментов по газовыделению.

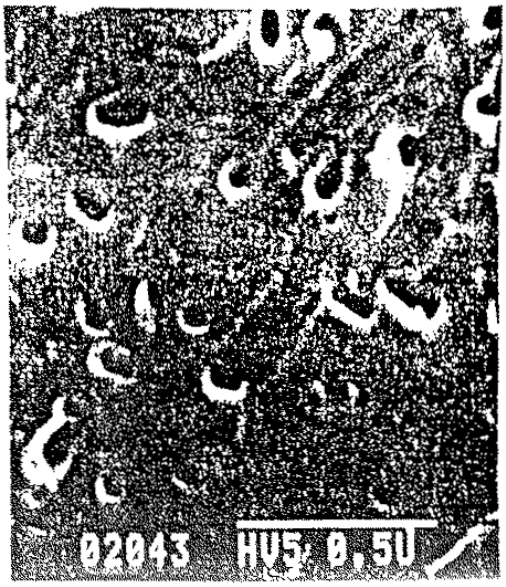


Рис. 33. Электронномикроскопическая фотография газовых пузырьков в UC

Рис. 34. Выметание газовых пузырьков из UC движущимися границами зерен