

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-01-15U

І.Р. Юхновський, П.А. Глушак, О.С. Захар'ящ*, М.В. Токарчук

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВАКАНСІЙНОГО
РОЗПУХАННЯ, МІГРАЦІЇ ВОДНЮ І ГЕЛІЮ В ЛПВМ.
ТЕПЛОВІ КЛИНИ В ЛПВМ.

*Національний університет “Львівська політехніка”, 29000 Львів,
вул. С.Бандери 12

ЛЬВІВ

УДК: 532; 533; 533.9:530.182; 536.75; 536-12.01.

PACS: 05.60.+w, 05.70.Ln, 05.20.Dd, 52.25.Dg, 52.25.Fi

Моделювання процесів вакансійного розпухання, міграції водню і гелію в ЛПВМ. Теплові клини в ЛПВМ.

I.P. Юхновський, П.А. Глушак, О.С. Захар'ящ, М.В. Токарчук

Анотація. Проаналізовано процеси газового та вакансійного розпухання ЛПВМ. Отримано основні рівняння переносу для опису газового та вакансійного розпухання ЛПВМ. Запропоновано модель теплових клинів, яка якісно описує можливість локального плавлення речовини ЛПВМ під час гальмування α -частинок, ядер віддачі.

Modelling of the vacancy-induced swelling processes, helium and hydrogen migration in LFCM. Thermal spikes in LFCM.

I.R. Yukhnovskii, P.A. Hlushak, O.S. Zachar'yash, M.V. Tokarchuk

Abstract. The processes of gas-induced and vacancy-induced swelling of lava-like fuel-containing masses (LFCM) are analyzed. One obtained the basic transport equations for the description of mentioned phenomena. One proposed the model of thermal spikes which is found to describe qualitatively the possibility of local melting of LFCM during breaking of α -particles and nuclei movement.

Подається в Проблеми Чорнобиля
Submitted to Problems of Chornobyl

1. Вступ

Прогнозування поведінки лавоподібних паливовмісних мас (ЛПВМ), фрагментів активної зони, водних розчинів радіоактивних елементів вимагає детального вивчення фізико-хімічних властивостей цих систем та явищ, які спостерігаються у них. Вироблення рекомендацій та пропозицій щодо науково - обґрунтованих способів стабілізації стану ЛПВМ чи, навпаки, підготовки їх для вилучення із об'єкта "Укриття" (ОУ) повинні базуватися на результатах цілеспрямованого вивчення механічних, електричних, магнітних, теплових та інших властивостей склоподібних пористих композитів, якими є ЛПВМ, водних розчинів радіоактивних елементів та процесів їх взаємного впливу.

Безсумінним фактором, який суттєво впливає на стійкість ЛПВМ, є взаємодія з навколошнім середовищем, конденсованою водою та техногенними водними розчинами, що використовуються для пилеподавлення в ОУ. При цьому привертають увагу такі фактори:

- руйнування ЛПВМ спостерігається на їх поверхні. Разом з тим, через відсутність необхідних експериментальних досліджень залишаються ще невідомими основні процеси, які відбуваються в об'ємі ЛПВМ. Тому не можна впевнено твердити про наявність рівномірного розподілу атомів урану та плутонію в кремніє-кисневій матриці, оскільки структура ЛПВМ постійно змінюється внаслідок α -, β -, γ - самоопромінення. Це веде до утворення і зникнення дефектів, зливання їх, утворення ультра мікропор та мікропор, а також їх касадного поширення. Такі процеси є надзвичайно складними і суттєво нерівноважними. Вони супроводжуються переносом частинок, структурними змінами, виділенням енергії, зміною механічних, діелектричних та магнітних властивостей;
- необхідно розділяти дослідження ЛПВМ, які безпосередньо взаємодіють з потоками води, і "сухих" ЛПВМ, в ультрамікропори (0.3-0.4 нм) та мікропори яких проникає волога [1];
- як показують експериментальні дослідження [2-5], із ЛПВМ, які безпосередньо взаємодіють з водними потоками, вимиваються радіонукліди: ізотопи урану ^{235}U , ^{238}U , плутонію ^{238}Pu , $^{239,240}Pu$, америцію ^{241}Am , цезію $^{134,137}Cs$, стронцію ^{90}Sr , европію ^{154}Eu - і переносяться в тій чи іншій концентрації водопотоками у нижній приміщення з блоку "Б", в приміщення 001/3 та через роздільну стіну у нижній приміщення 3-го блоку. Причому, співвідношення плутоній/уран, ^{241}Am /уран, ^{154}Eu /уран у відкладах приміщення 001/3 близькі до

паливовмісного, тоді як вміст ізотопів цезію $^{134,137}Cs$ і стронцію ^{90}Sr в 4-7 разів перевищує відповідні значення в "усередненому" паливі. За рахунок поступового вилучування із ультрамікропор та мікропор ЛПВМ цезію, стронцію, урану, плутонію та америцію їх структура може зазнавати суттєвих змін. Збіднення кремніє-кисневої матриці важкими компонентами впливатиме на зміни зв'язків між структурними елементами. Як і в інших склоподібних композитних середовищах, під впливом води чи водних лужно-карбонатних розчинів із pH = 9-11 в ЛПВМ внаслідок фізико-хімічних процесів гідролізу можуть руйнуватися кремніє-кисневі зв'язки, тобто в цьому випадку матиме місце розчинення відповідних силікатних зв'язків. Це буде приводити до зміни механічних, діелектричних та магнітних властивостей ЛПВМ. При умові контролю за водопотоками такий фактор можна використати як позитивний при вилученні ЛПВМ із ОУ.

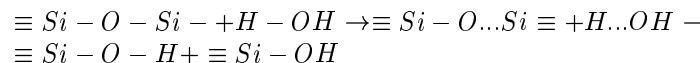
Однак викладена вище якісна картина потребує кількісних розрахунків тривалості і вивчення механізмів процесів руйнування ЛПВМ. Це дасть змогу відповісти на ряд запитань, зокрема: який характерний час перебування склоподібних ЛПВМ у нерівноважному, метастабільному стані; чому впродовж 15 років спостерігається руйнування ЛПВМ лише на поверхні, хоча зрозуміло, що роль структурних змін в об'ємі кремніє-кисневої матриці ЛПВМ є вкрай важливою; які ядерно-фізико-хімічні процеси все - таки підтримують метастабільний стан ЛПВМ?

Важливим фактором підтримки такого складного метастабільного стану може бути постійне під живлення ЛПВМ енергією внаслідок внутрішнього α -, β -, γ - самоопромінення, в процесі якого аморфна система самоорганізується через структурні зміни, утворення і зникнення дефектів. Такий динамічний баланс може уповільнити глобальне руйнування ЛПВМ. З точки зору нерівноважної термодинаміки такі процеси характеризуються обміном енергії (із виділенням надлишкової енергії або поглинання) та переходом в один із енергетично вигідних станів із досить великими часами релаксації. Надлишок енергії може вивільнитися через рух пор, мікропор (доступна пористість від 2% до 10% [1]), пилоутворення та розтріскування поверхні.

2. Основні макроскопічні рівняння переносу

Ми обговоримо декілька потенційних джерел у процесах руйнування ЛПВМ. Мова йтиме про можливе газове воднево-гелієве та вакансійне розпухання ЛПВМ. Руйнівна здатність водню, гелію в ре-

акторних матеріалах (металах, сплавах), ядерного палива різного приготування (діоксиду урану) достатньо відома і вивчена [6-11], хоча механізми повністю не з'ясовані. Вакансійне розпухання, його причини та основні механізми в реакторних матеріалах теж достатньо вивчені [12-14]. Необхідно встановити, які джерела водню та гелію в ЛПВМ. Насамперед треба зазначити, що ЛПВМ є сильно пористими матеріалами [1], в мікро- та ультрапори яких проникають молекули води. Причому, внаслідок молекулярно-ситового ефекту в 1 см^3 ЛПВМ розміщується близько 10^{21} молекул води, тобто приблизно кожний десятий силікатний цикл розірваний. Крім того, в ультрапорах, мікропорах молекули води перебувають у зв'язаних станах [15], утворюючи водневі сітки. Взаємодія молекул води в порах із поверхнею кремніє-кисневих сіток приводить до її гідролізу та деполімеризації:



і при подальшій взаємодії утворюються гідроксокомплекси

$$= Si(OH)_2, -Si(OH)_3, Si(OH)_4, Si(OH)_6^{2-}.$$

Тобто, на мікрорівні поверхня пор у ЛПВМ під дією молекул води руйнується. Дослідження дифузії актинідів у склоподібних середовищах, що моделюють радіоактивні відходи [16], показали, що достатньо мала кількість води, поглинутої, зокрема, алюмофосфатним склом, інтенсифікує міграцію радіонуклідів ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{241}Am . Механізми цієї підвищеної міграції не з'ясовані. Значна кількість води в порах ЛПВМ, очевидно, піддається постійному радіолізу внаслідок α -, β -, γ - самоопромінення ЛПВМ [17]. У таких процесах певна кількість іонів водню H^+ рекомбінує з електронами в атомах водню H, які мають значну міграційну здатність у пористих середовищах [9, 11]. Мігруючи в ультра-, мікропорах, він здатний утворювати нові ультра-, мікропори, накопичуючись на стоках радіаційних дефектів. В областях накопичення атомарний водень може молізуватися $H + H \rightarrow H_2 + 0,34$ рідб. з виділенням значної енергії, яка перетворюється у кінетичну енергію H_2 , і в результаті в таких областях утворюються сильні тиски, що приводять до появи значних пор, розкришування. Однак процеси міграції водню в ЛПВМ кількісно неможливо оцінити без з'ясування процесів радіаційного дефектоутворення внаслідок α -, β -, γ - самоопромінення. Під дією α -, β -, γ -випромінення, ядер віддачі в ЛПВМ виникає велика

кількість вибитих із "положення" рівноваги і зміщених атомів, що є причиною утворення вакансій, міжузлових атомів. Ці процеси мають каскадний характер і називаються каскадом зіткнень, який є складним нерівноважним процесом у просторі та часі. Каскад зіткнень описується каскадною функцією $\nu(\varepsilon)$, яка при нехтуванні гальмуванням рухомої частинки, електронами середовища, може бути представлена формулою [14]

$$\nu(\varepsilon) = \xi \frac{\varepsilon}{\varepsilon_d},$$

де ε_d - енергія зміщення, тобто енергія, необхідна налітаючому атому для утворення стійкої пари вакансія – міжузловий атом, ξ - порядку одиниці. В загальному випадку $\nu(\varepsilon; t)$ визначається нерівноважною функцією розподілу $f(\vec{r}, \vec{v}; t)$, яка задовільняє кінетичні рівняння з інтегралами зіткнень атом – атом, атом – електрон, і, взагалі кажучи, залежить від процесів переносу частинок, енергії в системі. Утворені пари вакансія – міжузлові атоми в процесі радіаційного опромінення, очевидно, не встигають рекомбінувати в ЛПВМ з сильно неоднорідною структурою і далі поглинаються на стоках вакансій та чисельних дефектах кристалічної структури. Надлишкові вакансії об'єднуються в мікропори. Зміна об'єму зразка ΔV близька до сумарного об'єму пор, тому швидкість вакансійного розпухання з врахуванням переходу від зародження до їх росту за Расселом [18] може бути описана формулою:

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} \Delta V(t) = D_v K_V^2 (C_v - C_v^e) - D_i K_V^2 C_i, \quad (1)$$

де D_v і D_i – коефіцієнти дифузії вакансій та міжузлових атомів; C_v і C_i – їх відповідні концентрації, C_v^e - термодинамічно рівноважна концентрація вакансій. $C_v^e = e^{-\frac{z}{2} v_A}$, z – координатне число зв'язків, v_A – енергія одного зв'язку. $K_V^2 = 4\pi \bar{r} n$, \bar{r} – середній радіус пор, n – густина пор. Концентрації вакансій C_v і міжузлових атомів C_i задовільняють рівняння:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_v = K_0^v - K_1 (C_i C_v - C_i^e C_v^e) - P_v D_v K_V^2 (C_v - C_v^e), \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i = K_0^i - K_1 (C_i C_v - C_i^e C_v^e) - P_i D_i K_V^2 (C_i - C_i^e), \quad (3)$$

де $P_{i,v}$ – ймовірність захоплення дефекту порами, стоками, $K_0^{i,v}$ – число дефектів, створюване джерелом випромінювання за одиницю часу на один атом речовини; K_1 – коефіцієнт рекомбінацій дефектів.

Очевидно, на процеси дифузії вакансій, міжвузлових атомів значний вплив мають “домішкові” атоми, яких у ЛПВМ значна кількість, якщо останніми вважати атоми кремнію та кисню. Тому до рівнянь переносу (2), (3) необхідно додати рівняння переносу дефект – домішка, що значно ускладнює опис цих процесів. Як свідчать багаточисленні експерименти, внаслідок опромінення матеріалів у них спостерігаються процеси активізації дифузії атомів – явище радіційно стимульованої дифузії. Тому в ЛПВМ поряд із дифузією дефектів взаємозв’язано необхідно враховувати і атомну дифузію, зокрема, атомів урану, плутонію, заліза, цезію, стронцію та ін. Якщо ввести $\vec{J}_a = \vec{j}_a^i + \vec{j}_a^v$ - потік атомів сорту а в результаті перескоків між вузловими положеннями, і в результаті зайняття вакантного вузла і $\vec{J}_i = \sum_a \hat{\vec{j}}_a^i$, $\vec{J}_v = -\sum_a \hat{\vec{j}}_a^v$ - відповідно потоки міжвузлових атомів і вакансій, то можна отримати систему рівнянь для них:

$$\hat{\vec{J}}_a = -D_a \vec{\nabla} C_a - \sum_b D_{ab} \vec{\nabla} C_b + d_{av} C_a \vec{\nabla} C_v - d_{ai} C_a \vec{\nabla} C_i, \quad (4)$$

$$\hat{\vec{J}}_v = -D_v \vec{\nabla} C_v + \alpha C_v \sum_a d_{av} \vec{\nabla} C_a, \quad (5)$$

$$\hat{\vec{J}}_i = -D_i \vec{\nabla} C_i - \alpha C_i \sum_a d_{ai} \vec{\nabla} C_a, \quad (6)$$

де

$$d_{av} = \frac{1}{6} z_v b_v^2 \nu_{av},$$

z_v - число найближчих сусідів, b_v - відстань між сусідами, ν_{av} - частота перескоків,

$$d_{ai} = \frac{1}{6} z_i b_i^2 \nu_{ai},$$

z_i і b_i - число сусідів між вузлових положень і відстань між ними, ν_{ai} - частота перескоків, C_a і C_b - концентрація атомів сорту а і b, D_{ab} - їх взаємна дифузія та D_a - дифузія атомів сорту а. ξ - термодинамічний фактор, зв’язаний з активностями компонент γ_a

$$\xi = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_a}{\partial \ln C_a}.$$

Тоді повна система рівнянь процесів радіаційно стимульованої дифузії атомів, вакансій, міжвузлових атомів в ЛПВМ з врахуванням пор, буде мати вигляд:

$$\frac{\partial}{\partial t} C_a + \operatorname{div} \vec{j}_a = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_v + \operatorname{div} \vec{j}_v = K_0^v - K_1 (C_i C_v - C_i^e C_v^e) - P_v D_v K_V^2 (C_v - C_v^e), \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i + \operatorname{div} \vec{j}_i = K_0^i - K_1 (C_i C_v - C_i^e C_v^e) - P_i D_i K_V^2 (C_i - C_i^e). \quad (9)$$

При наявності градієнтів температур у виразах для потоків атомів і у виразах для потоків атомів і дефектів будуть такі доданки:

$$\vec{j}_a^T = -C_a (C_v t_{av} + C_i t_{ai}) \vec{\nabla} T - (D_a \lambda_a - d_{av} C_a \lambda_v + d_{ai} C_a \lambda_i) \vec{\nabla} T, \quad (10)$$

$$\vec{j}_v^T = C_v \sum_a C_a t_{av} \vec{\nabla} T - \sum_a d_{av} C_a \lambda_v \vec{\nabla} T + \alpha \sum_a d_{av} C_v \lambda_a \vec{\nabla} T, \quad (11)$$

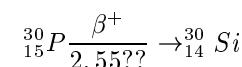
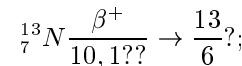
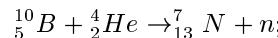
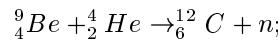
$$\vec{j}_i^T = C_i \sum_a C_a t_{ai} \vec{\nabla} T - \sum_a d_{ai} C_a \lambda_i \vec{\nabla} T - \alpha C_i \sum_a d_{ai} \lambda_a \vec{\nabla} T, \quad (12)$$

де коефіцієнти t_{av} , t_{ai} описують залежність частоти перескоків від температури; λ_a , λ_v , λ_i - довжини скачків:

$$\lambda_e = \frac{(\partial \mu_e / \partial T)_c}{(\partial \mu_e / \partial C)_T} \quad (13)$$

де μ_l - хімічний потенціал відповідної компоненти: атома, дефекту. Отримана система рівнянь переносу (3.8.) – (3.13) повністю описує дифузію атомів, вакансій, міжвузлових атомів внаслідок α , β , γ - самоопромінення в ЛПВМ. Для їх розв’язання необхідно додатково визначити відповідні коефіцієнти дифузії. Дана система рівнянь переносу враховує пористість матеріалу. Крім того, через потоки (10) – (12) в системі можна дослідити вплив локальних температурних ефектів на вакансійне набухання. Це надзвичайно цікавий момент,

оскільки ЛПВМ (чорна, коричнева ЛПВМ) характеризуються низькою теплопровідністю. Нерівноважні процеси переносу частинок, або цілих кластерів, енергії у ЛПВМ значною мірою визначають їх стійкість та процеси руйнування. Безперечно одним із важливих напрямів є дослідження процесів дифузії урану, плутонію, америцію та кюрію в іонних чи нейтральних формах. В першу чергу, це пов'язано з тим, що в ЛПВМ основними джерелами α -активності та нейtronів спонтанного поділу є ізотопи $^{238-240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{242}Am (спонтанний поділ) ^{242}Cm , ^{244}Cm . Взаємодія випромінених α -частинок з атомами B, O, Na, Mg, Al, Li, C, Be, що знаходяться в ЛПВМ, супроводжується реакцією (α, γ) і додатково генерує потік нейtronів [19]. Зокрема, виходи нейtronів на 1 г. для $^{241}\text{AmO}_2$ (α - інтенсивність $1,267 \cdot 10^{11}$, $\bar{E}_\alpha = 5,479$ Мев) становить $2,78 \pm 0,41 \cdot 10^3$, для ^{238}Pu (α - інтенсивність $6,325 \cdot 10^{11}$, $\bar{E}_\alpha = 5,487$ Мев) - $1,435 \pm 0,021 \cdot 10^4$, для $^{242}\text{CmO}_2$ (α - інтенсивність $1,222 \cdot 10^{14}$, $\bar{E}_\alpha = 6,102$ Мев) - $(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^6$, $^{244}\text{CmO}_2$ (α - інтенсивність $2,987 \cdot 10^{12}$, $\bar{E}_\alpha = 5,795$ Мев) - $(8,7 \pm 0,9) \cdot 10^4$. У роботах [20, 21] були оцінені вклади реакцій (α, γ) для окремих зразків ЛПВМ із підреакторних приміщень 305/2 і 304/3, які показали, що їх вплив на швидкість генерації нейtronів у ЛПВМ досягає $\sim 50\%$. Швидкість генерації нейtronів за рахунок (α, γ) реакцій на легких хімічних елементах з часом буде зростати, що, насамперед, зумовлюється накопиченням америцію ^{241}Am (внаслідок β -розділу ^{241}Pu) як інтенсивного джерела α -частинок. Необхідно зауважити, що америцій ^{241}Am серед подібних йому ізотопів має великий переріз поділу на теплових нейtronах [22]. Це відомі реакції типу



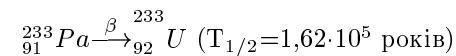
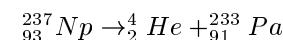
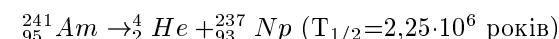
Остання реакція в залежності від енергії α -частинок може пр

оходити з виділенням протонів:



За подібними схемами можуть проходити реакції із ^{6}O , ^{23}Na та іншими легкими хімічними елементами. Завдяки цим реакціям певна кількість α -частинок з $E_\alpha = 5 - 7$ Мев від α -розділу ізотопів плутонію, америцію, кюрію зникають. Однак інша частина ядер гелію спроможна захопити два електрони і перетворитись в атоми гелію, які, очевидно, внаслідок значної пористості паливовмісних мас, можуть швидко покидати ЛПВМ.

За результатами робіт [19, 20] можна зробити висновок, що більша частина α -частинок від α -розділу ізотопів $^{238-240}\text{Pu}$, ^{241}Am , $^{242,244}\text{Cm}$ буде реалізовуватись у реакціях на легких хімічних елементах паливовмісних мас. Випромінення α -частинка та ядро віддачі у процесі α -розділу; зокрема для ^{241}Am



взаємодіючи із атомами паливовмісних мас, приводять до процесів дефектоутворення, які аналізовувались у роботі [23], як основних чинників радіаційного руйнування ЛПВМ. Тут слід відзначити, що в результаті α -розділу ^{241}Am утворюється довгоживуче α -джерело – нептуній ^{237}Np , розпад якого веде до α -активного ізотопу урану ^{233}U , аналогічного за своїми властивостями до ^{235}U . При цьому α -частинка та важке ядро віддачі, взаємодіючи з оточуючими їх атомами у кремнієвій матриці ЛПВМ, віддають значну кількість енергії в локальному об'ємі. Внаслідок цього температура “гратки” ЛПВМ локально може зрости, а потім зменшуватись відповідно до абсолютноного значення теплопровідності, яка, як свідчать експериментальні дослідження [24], є низькою. Описаний імпульс локалізованої температури називається тепловим клином. За літературними даними для кремнію, який характеризується температурою плавлення $T_{\text{пл}} = 1700^{\circ}\text{K}$ ($3k T_{\text{пл}} = 0,4$ ев), енергії, що виділяється при взаємодії α -частинок і ядер віддачі, достатньо для того, щоб розплавити локально “гратку” ЛПВМ. В результаті такої взаємодії атоми “гратки” ЛПВМ зазнають зміщень [23]. Каскад таких зміщень, зумовлений високоенергетичною віддачею, називають

Таблиця 1.

Матеріал	Густина, г/см ³	Теплоємність, кДж/кг·К	Тепlopровідність, Вт/М·К
Чорна ЛПВМ	2.28 ± 0.01	0.82 ± 0.07	1.08 ± 0.09
Коричнева ЛПВМ	2.46 ± 0.01	0.73 ± 0.07	0.73 ± 0.1

клином зміщень. Однак виділення теплової енергії у даному випадку необхідно розглядати, оскільки теплова енергія характеризується особливими механізмами і її виділення може відбуватися і тоді, коли клини зміщень не виникають. Теплова енергія може давати вклад у пошкодження матеріалу, зумовлюючи фазові перетворення (вторинна пористість) від менш стабільної фази до більш стабільної, або навпаки. Перелічені процеси зумовлюють впорядкування чи розупорядкування структури, дисоціацію, або асоціацію комплексів, сприяючи при цьому атомній дифузії в ЛПВМ. За теорією теплових клинів [25] локальна температура у сферичному клині описується формулою

$$T(\vec{r}; t) = \frac{Q}{8\pi^{3/2} c\rho (kt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4kt}\right),$$

де

$$k = \frac{\lambda}{c\rho},$$

λ - тепlopровідність, c - питома тепlopровідність, ρ - густина, Q - теплова енергія виділена в деякій точці у середовищі, r - відстань від джерела енергії. З розрахунків динаміки зіткнень в модельних гратках [26] ланцюжки послідовних зіткнень можуть забирати досить значну частину енергії від джерела. На думку авторів [25] тепловий клин триває $\sim 10^{-11}$ с, тобто час існування теплового клина співмірний із 100 періодами коливань гратки. Для параметрів коричневих і чорних ЛПВМ, приведених у таблиці [24], ми провели розрахунки локальних температур для випадку, коли α - частинки, ядра віддачі навколошнім атомам віддають енергію в середньому 0.05 MeV, 0.08 MeV, 0.1 MeV, 0.2 MeV, 0.4 MeV, 0.8 MeV.

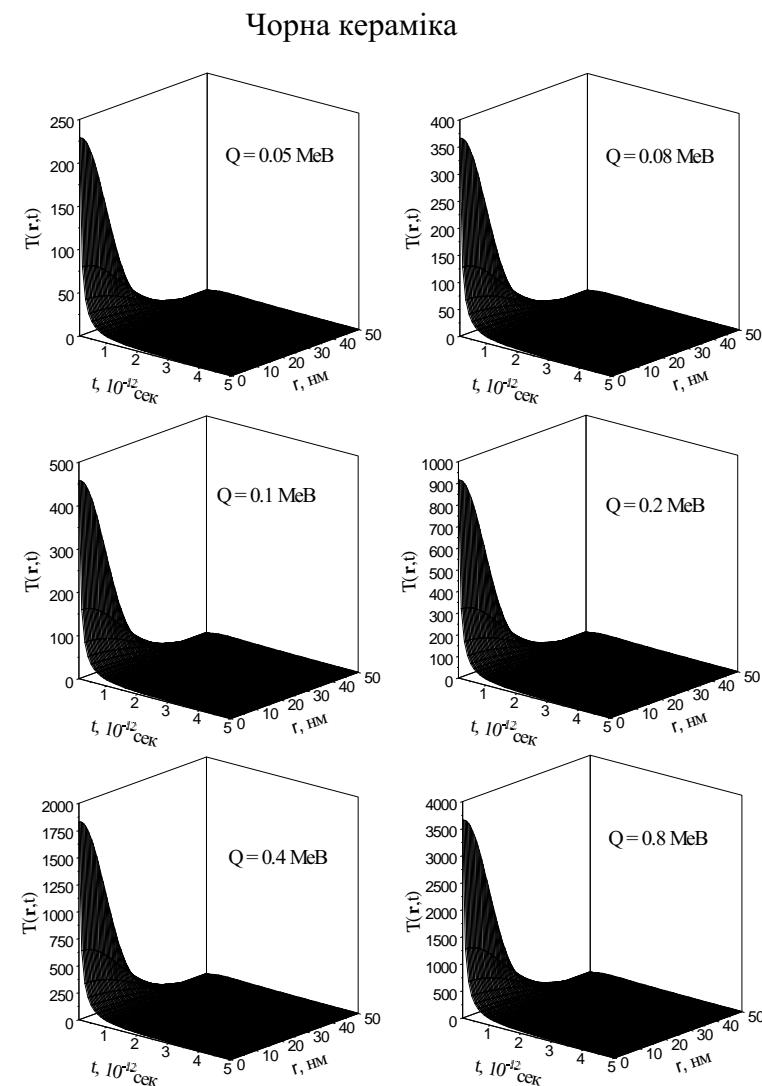


Рис. 1. Просторово-часова залежність температури сферичного теплового клину для чорної кераміки ЛПВМ.

Коричнева кераміка

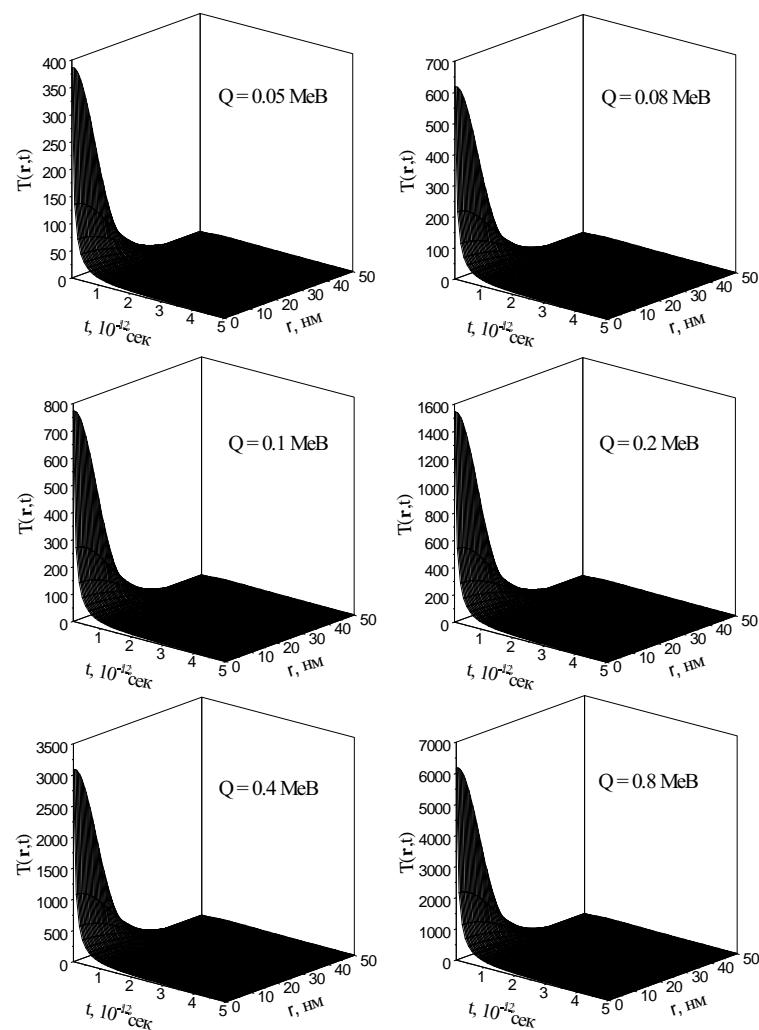


Рис. 2. Просторово-часова залежність температури сферичного теплового клину для коричневої кераміки ЛПВМ.

На рис. 1, 2 представлені результати розрахунків просторового розподілу температури, який виникає в результаті гальмування високоенергетичної частинки (α -частинок, ядра віддачі) відповідно в коричневій та чорній ЛПВМ.

Одержані графічні залежності підтверджують висловлені раніше припущення про часову еволюцію ЛПВМ під впливом опромінення α -частинками, ядрами віддачі. Енергія, що звільняється в результаті гальмування високоенергетичної частинки, може виявитись достатньою для локального плавлення матеріалу. При цьому особливу роль відіграють такі характеристики матеріалу, як теплопровідність, температуропровідність та теплоємність. У випадку низької теплопровідності областей матеріалу, що прилягають до області локалізації теплового клину, утвореного гальмуванням α -частинки, ядра віддачі, дисипація теплової компоненти енергії здійснюється повільно. При цьому відтини часу, що фігурують на приведених графіках, можуть виявитись достатніми для реалізації локального процесу плавлення - кристалізації. В результаті області, що прилягають до теплового клина, зазнають значних структурних перетворень, які зумовлені аморфізацією матеріалу. З графіків (рис. 1, 2) видно, що абсолютні значення температури в центрі теплового клину можуть виявитися недостатніми для реалізації плавлення матеріалу. При цьому дія області з підвищеною температурою полягає в ініціюванні процесів відпалу, рекристалізації та руху дефектів – в першу чергу, пор та дислокаций.

При цьому слід зауважити, що утворення теплового клину в пористих областях матеріалу може викликати локальне плавлення при температурах, що становлять $\approx 0,7$ Тпл (правило Таммана). Такий процес у цих матеріалах є дуже імовірний.

Додаткову і більш однозначну інформацію щодо процесів описаного типу можуть дати прецизійні експерименти з вимірювання температурних залежностей теплоємності. Привертає до себе увагу той факт, що значення температури, яка передбачається в центрі теплового клину, починаючи з енергії частинки більшої, ніж 0.2 MeV, може досягати дуже великих значень (порядку кількох тисяч градусів). Механізми дисипації теплової та пружної енергії при цьому можуть бути різними.

Проаналізуємо більш детально деякі найбільш імовірні з них. При реалізації відповідних умов, що характеризують об'єм матеріалу, де здійснюється гальмування частинки, в матриці ЛПВМ неминуче відбувається локальне плавлення. Слід зазначити, що залежно від просторової орієнтації джерела випромінювання та інтенсивності

опромінення матеріалу просторове розміщення повторно розплавлених областей в об'ємі може характеризуватися більшим чи меншим ступенем рівномірності. При цьому навколо розплавлених областей з'являються механічні напруження, які прискорюють або сповільнюють дифузію вакансій і пор, а також швидкість утворення виділень другої фази. До певного моменту утворені області деформацій існуватимуть в об'ємі ЛПВМ незалежно одна від одної. Однак може настути момент, який характеризуватиметься такою концентрацією теплових кlinів в об'ємі (пропорційно до α -активності ізотопів плутонію, амеріцію, кюрію і відповідних ядер віддачі), що поля механічних деформацій навколо проплавлених областей починають перекриватися. В цей момент виникне нова якість у властивостях матеріалу: зміна певного параметра в одній з областей матеріалу неминуче зміну відповідних параметрів в інших областях. Ситуація в ЛПВМ стає схожою з тією, що існує в системі в момент фазового переходу: кожна точка системи відчуває вплив на іншу точку, що просторово розділена з нею. При такій фізичній ситуації в ЛПВМ можливий "несподіваний" перебіг процесів. Наприклад, якщо в певному об'ємі матеріалу реалізується описаний передкритичний стан, то достатньо незначної частки додаткової енергії у вигляді тепла чи механічного впливу, щоб значна частина об'єму перейшла в розплавлений стан, або механічно "розкришилася". Крім того, після проплавлення структури ЛПВМ в області теплового клину відбувається формування нової кристалічної структури, що супроводжується витісненням із цих областей вакансій, пор і пор, заповнених водними розчинами. Зв'язки між атомами нової кристалічної структури можуть бути міцнішими, ніж попередньої, тобто в певних областях ЛПВМ можуть виникати більш тверді області. В той час вакансії, пори рухаються до поверхні ЛПВМ (термодинамічно вигідно), розкришуючи її. Тобто в процесі рекристалізації областей ЛПВМ внаслідок теплових кlinів, спричинених α -частинками, ядрами віддачі, можуть виникати процеси тверднення (ущільнення) структури, що може пояснювати те, що ЛПВМ у глибину від поверхні тверднуть, а поверхня їх розкрихчується. Можливо, це пояснює те, що до даного часу і на майбутнє ЛПВМ будуть постійно рекристалізуватися внаслідок постійного α -самоопромінення.

З точки зору ймовірності перебігу в матеріалі описаних явищ, вони є зовсім не екзотичними і неймовірними. Подібні результати ми спостерігали при здійсненні різних режимів термічного відпала в багатокомпонентних напівпровідникових кристалічних структурах.

Другий можливий механізм дисипації теплової енергії внаслідок

утворення теплового клину може мати такий перебіг. Високоенергетична частинка втрачає енергію головним чином шляхом іонізації матеріалу, особливо, коли матеріал характеризується діелектричними властивостями. Внаслідок руху іонізаційної частинки в речовині вона може залишати неперервний іонізаційний хвіст, який часто називають іонізаційним клином. При певних обставинах іонізаційний хвіст зумовлює вибивання електронів, залишаючи за собою колону додатніх іонів, які відчувають дуже сильне взаємне відштовхування. Взаємне відштовхування зумовлює вищтовхування певної кількості речовини, внаслідок чого утворюються сильно пошкоджені області матеріалу - на поверхні ЛПВМ генерується пилоутворення. Необхідно відзначити, що обидва загадні механізми однаково можливі і можуть проявитися залежно від конкретних особливостей структури ЛПВМ.

Зі сказаного можна запропонувати таку робочу концепцію. Під час утворення ЛПВМ дуже ймовірною могла бути така термодинамічна ситуація, при якій стан системи характеризувався тим, що окремі області почали кристалізуватися, перебуваючи в рідкому оточенні інших складових системи. Цілеспрямовані дослідження теплоємності і тепlopровідності можуть стати тими експериментами, які дозволять більш однозначно інтерпретувати спостережувані особливості структури матеріалів, а також прогнозувати їх часову еволюцію. Очевидно, утворення ЛПВМ здійснювалося у присутності двох конкурючих процесів, а саме: утворення антиструктурних асоціатів на фоні звичайного процесу кристалізації. При зниженні температури антиструктурні асоціативні комплекси можуть переважати або зовсім блокувати утворення "звичайних" закристалізованих областей. Зниження температури викликає переохолодження рідини без спонтанної кристалізації. При цьому з'являються значні внутрішні напруження, які можуть бути причиною спонтанного розтріскування матеріалу.

ВИСНОВКИ

Проведено аналіз можливих механізмів взаємодії α -частинок і ядер віддачі з матричним матеріалом ЛПВМ. Запропоновано модель теплових кlinів, яка якісно описує можливість локального плавлення речовини ЛПВМ під час гальмування α -частинок, ядер віддачі.

На основі модельних підходів теорії теплових кlinів проведено розрахунки локальних температур для випадку віддачі α -частинкою, ядром віддачі навколоїшнім атомам енергії 0.05 MeV,

0.08 MeВ, 0.1 MeВ, 0.2 MeВ, 0.4 MeВ, 0.8 MeВ. Одержані графічні залежності підтверджують висловлені припущення про локальне короткочасне нагрівання матеріалу при його самоопроміненні.

Наведені результати демонструють необхідність ініціювання комплексу систематичних експериментальних досліджень теплоємності, тепlopровідності та внутрішнього тертя з метою більш однозначної інтерпретації спостережуваних процесів і прогнозування часової еволюції структури ЛПВМ.

Література

1. Доступная пористость и молекулярно-ситовые свойства лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". (Отчет) / МНТЦ "Укрытие" НАН Украины. – Аpx. № 3723. – Чернобыль, 1998.
2. Krinitsyn A.P., Simanovskaya I.Ya, Strikhar O.L. Action of Water on Constriction and Full-containing Materials in the Facilities of the Chernobyl Sarcophagus. // Radiochemistry, 1998, vol. 40, №3, p. 287-297.
3. Щербин В.Н., Криницын А.П., Стрихарь О.Л. Определение ^{235}U в водопотоках объекта "Укрытие". Чорнобиль, 1999, 8 с. – (Препринт / НАН України МНТЦ "Укриття"; 99-1).
4. Богатов С.А., Корнеев А.А., Криницын А.П., Симановская И.Я., Стрихарь О.Л., Щербин В.Н. Проблема воды в объекте "Укрытие". Чорнобиль, 1999, - 28 с. –(Препринт / НАН України МНТЦ "Укриття"; 99-5).
5. Криницын А.П., Симановская И.Я., Стрихарь О.Л. Некоторые аспекты макрокомпонентного и радионуклидного составов воды объекта "Укрытие". // Проблемы Чорнобиля, 2000, вип.6, с. 21-24.
6. Конобеевский С.Т. Действие облучения на материалы. М. - Атомиздат, 1967, -4-1 с.
7. Ластман Б. Радиационные явления в двуокиси урана. М.: Атомиздат. 1964. –288 с.
8. Самойлов А.Г., Каштанов А.И., Волков В.С. Дисперсионные твэлы: Конструкция и работоспособность. М.: Энергоатомизд., 1982. – 255 с.
9. Федоров Г.Б., Смирнов Е.А. Диффузия в реакторных материалах. М. - Атомиздат, 1978, - 160 с.
10. Залужный А.Г., Сокурский Ю.Н., Тебус В.Н. Гелий в реакторных материалах. М.- Энергоатомиздат, 1988, - 224 с.
11. Водород в металлах. В 2-х томах. Под ред. Анфельда Г., Фелькля И., - М.: Мир., 1981. т. 1, 475 с.; Т. 2, 430 с.
12. Некоторые проблемы физики радиационных повреждений материалов / В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Л.С. Ожигов и др./ - Киев, Наук. думка, 1979. – 240 с.
13. Зеленский В.Ф., Резниченко Э.А. Радиационный рост металлов и сплавов: Обзор– М.: ЦНИИ Атоминформ., 1984 – 64 с.
14. Ахиезер И.А., Давыдов Л.Н., Введение в теоретическую радиационную физику металлов и сплавов. Киев, Наукова думка, 1985 – 144 с.
15. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – Киев. Наукова думка, 1991, - 672 с.
16. Иванов И.А., Седов В.М., Гулин А.Н., Шатков В.М., Шагнуков Е.А. Диффузия актинидов в стеклах, содержащих модельные радиоактивные отходы. // Радиохимия, 1990, № 5. – с. 139-142.
17. Юхновський І.Р., Токарчук М.В., Кобрин О.Є., Дмитрів Г.С., Гуменюк Й.А. Аналіз хемічних реакцій а-радіолізу, гідролізу та комплексоутворень у лужних розчинах об'єкта "Укриття". Дослідження коефіцієнтів переносу іонів $(\text{UO}_2)^{2+}$, $(\text{PuO}_2)^{2+}$ у водних розчинах. // Журн. фіз. досл., т.3, №2 (1999), с.224-236.
18. Russel K.C. The theory of void nucleation in metals // Acta met., 1978, vol. 26, № 10, p.1615-1630.
19. Вуколов В.А., Чукреев Ф.Е. Щ точности расчетов выходов нейтронов для химических соединений актиноидов // Атом. Энерг., 1987, т.62, вып. 4, с.232-236.
20. Разработка методики и оценка вклада (α, γ) -реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещении 304/3 объекта "Укрытие". Техническая справка. Минск, 1995. (НПЦ "Камертон").
21. Оценка вклада (α, γ) -реакций в интенсивность нейтронов, генерируемых в ЛТСМ в помещении 305/2 объекта "Укрытие". Техническая справка. Минск, 1995. (НПЦ "Камертон"), 6 с.
22. Neutron Cross Section, BNL-325, 1965, V.3.
23. Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. Радиационные повреждения в лавообразных топливосодержащих материалах объекта "Укрытие", Чернобыль, 1998, Препринт НАН Украины МНТЦ "Укрытие". -98-12, 18 с.
24. Исследование некоторых физических свойств лавообразных топливосодержащих материалов объекта "Укрытие". (Рук. НИР. А.Жидков). Отчет НИР, Чернобыль, 1997. – Аpx. № 3650, 25 с.

25. Seitz F., Koehler J.S. // Sol. Stat. Phys., 1956, vol. 2, p.307.
26. Gibson J.B., Goland A.N., Milgrim M., Vineyard G.H. // Phys. Rev., 1960, vol. 120, p.129.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Ігор Рафаїлович Юхновський
Петро Андрійович Глушак
Олександр Сергійович Захар'яш
Михайло Васильович Токарчук

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВАКАНСІЙНОГО РОЗПУХАННЯ, МІГРАЦІЇ ВОДНЮ І ГЕЛІЮ В ЛПВМ. ТЕПЛОВІ КЛИНИ В ЛПВМ.

Роботу отримано 12 листопада 2001 р.

Затверджено до друку Вченого радиою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України
© Усі права застережені