

# ОБРАЗОВАНИЕ, ДИФФУЗИЯ И РОСТ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПУЗЫРЬКОВ В $\gamma$ -УРАНЕ ПРИ ИЗБЫТКЕ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ: СВЯЗЬ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И КИНЕТИКИ

*Е. А. Лобашев<sup>a,b\*</sup>, А. С. Антропов<sup>a,b\*\*</sup>, В. В. Стегайлов<sup>a,b,c</sup>*

*<sup>a</sup> Объединенный институт высоких температур Российской академии наук  
125412, Москва, Россия*

*<sup>b</sup> Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)  
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

*<sup>c</sup> Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”  
101000, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 22 августа 2022 г.,  
после переработки 14 сентября 2022 г.  
Принята к публикации 18 октября 2022 г.

Для описания эволюции ядерных топлив важным процессом является образование газонаполненных наноразмерных пузырьков в результате объединения отдельных продуктов деления урана. Теоретическое описание этого процесса связано со значительными трудностями, так как требует учета в рамках единой модели как динамики отдельных атомов в решетке, так и кинетики эволюции ансамбля пузырьков. В данной статье описана попытка построить такую модель, основанную на молекулярно-динамических (МД) расчетах для пузырьков ксенона в ОЦК-уране в случае избытка междоузельных атомов в кристаллической матрице. Анализ основан на МД-моделировании неравновесного процесса образования нанопузырьков ксенона из отдельных атомов Хе, растворенных в кристаллической матрице. Проанализировано соотношение размера пузырьков и числа атомов газа в них, а также зависимость коэффициента диффузии пузырьков от их радиуса и числа междоузельных атомов в матрице  $\gamma$ -U. Предложена кинетическая модель эволюции ансамбля пузырьков, позволяющая описать результаты МД-расчетов и экстраполировать их на большие времена.

DOI: 10.31857/S0044451023020074  
EDN: OQNPWL

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Детальное понимание механизмов выхода газообразных продуктов деления (преимущественно ксенона) из ядерных топлив для математического моделирования этого процесса представляет собой важную современную научно-техническую проблему [1, 2]. С качественной точки зрения эти процессы аналогичны процессам транспорта гелия в металлах, которые изучаются для конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов [3]. При этом, конечно, конкретные механизмы диффузии

газа и нуклеации пузырьков различаются из-за существенного различия в размерах атомов газа.

Ключевым этапом выхода газа из материала является его выход на границы зерен. На движение газа к границам зерен могут влиять следующие процессы [3]: диффузия атомов газа в матрице, образование и рост пузырьков за счет поглощения вакансий или испускания междоузельных атомов, поглощение газа пузырьками и перерастворение газа, а также два механизма слияния пузырьков — миграция и коалесценция и созревание по Оствальду (последний механизм играет роль при высоких температурах и низких концентрациях газа).

Многие вычислительные подходы учитывают только диффузию атомов газа в матрице, захват (trapping) атомов газа неподвижными пузырьками и перерастворение (resolution) атомов газа из пузырьков в матрицу в результате воздействия трещин осколков деления [4, 5]. Игнорирование иных ме-

\* E-mail: lobashev.ea@phystech.edu

\*\* E-mail: antropov@phystech.edu

ханизмов выхода газа из объема зерен материала топлива обусловлено, вообще говоря, как нехваткой экспериментальных данных, так и сложностью теоретического описания соответствующих процессов. Так, например, зачастую используется упрощенное описание, согласно которому в результате перерастворения появляются пузырьки одинакового размера, хотя имеются указания на то, что учет распределения пузырьков по размерам может повысить точность подобных моделей [6].

Некоторые топливные коды (например, код MFPR, разрабатывающийся в ИБРАЭ РАН [7]) явно включают в математическую модель миграцию и коалесценцию пузырьков. В этом случае отдельного внимания заслуживают коэффициенты диффузии газонаполненных пузырьков.

Для отдельных задач, связанных с поведением газовых пузырьков, были предложены аналитические решения. В работах Рязанова, Волкова и Воскобойникова была развита общая теория образования пузырьков в перенасыщенных растворах вакансий, междоузельных атомов и атомов газа [8–10]. В частности, было показано, что высокая плотность газа в пузырьках заметно снижает размер критического зародыша и барьер его образования [8]. На основе этого результата в работе Реста [11] был проанализирован механизм нуклеации газовых пузырьков одновременно из нескольких атомов газа (в противоположность общепризнанному ранее двухатомному механизму). В работе Нуаро показана связь равновесных концентраций газа в пузырьке с его размером и концентрациями дефектов в объеме матрицы [12]. Вещуновым и Шестаком была развита детальная теория диффузии газонаполненных пузырьков в диоксиде урана [13].

Важной подзадачей является изучение транспорта газа в объеме матрицы без радиационного стимулирования (т. е. при отсутствии в материале трекоскопов деления атомов урана). В этом случае радиационное перерастворение газа перестает играть роль и определяющей становится диффузия пузырьков. В такой постановке результаты теоретических расчетов можно сравнить с результатами экспериментов по выходу газа из облученного материала при отжиге, как, например, в [14]. И в этом случае вопрос о скорости выхода газа из топлива также нельзя считать решенным. В работе Эванса [15] указывается на то, что выход газа из объема зерна происходит гораздо быстрее, чем это предсказывают теоретические модели. Там же предполагается, что ускоренный выход газа связан с движением пузырьков в поле градиента концентрации вакан-

сий. Однако результаты Верма с соавторами [14] по расчету скорости выхода ксенона из диоксида урана в рамках многомасштабной модели, учитывающей ускоренное движение пузырьков в градиенте концентрации вакансий [15], показывают очень значительные расхождения с результатами специально поставленных экспериментов.

С помощью разработанного ранее метода неравновесной молекулярной динамики (МД) для моделирования диффузии пузырьков [16, 17] недавно нами были получены результаты [18] для диоксида урана, свидетельствующие о существовании механизмов сверхбыстрой диффузии газонаполненных нанопузырьков, которые пока не учитываются в топливных кодах.

Как было указано в работе [19], эволюция популяции пузырьков через миграцию и коалесценцию подчиняется уравнениям, схожим с таковыми для коагуляции коллоидных частиц и может быть описана моделью Чандрасекара [20].

МД-моделирование активно используется для исследования поведения пузырьков Хе в  $UO_2$ . Мур с соавторами в работе [21] установили, что кластер атомов Хе формируется из отдельных атомов Хе, занимающих вакансии Шоттки, чему способствует пересыщение вакансий Шоттки в  $UO_2$ . Мерфи с соавторами в работе [22] изучали свободную энергию Хе в точечных дефектах и пузырьках в  $UO_2$ . Джелла с соавторами [23] также изучали поведение пузырьков Хе в  $UO_2$  и их влияние на набухание топлива. Лиу с соавторами [24] моделировали нуклеацию пузырьков ксенона и гелия в  $UO_2$ . Кинетика роста ксеноновых пузырьков в диоксиде урана и испускание ими дислокационных петель изучалось методом МД в [25]. Другим методом моделирования развития газовой пористости в материалах является метод фазового поля [26], к которому, однако, нужно относиться как к качественному методу.

Концентрации Хе в пузырьках радиусом 2–500 нм были экспериментально измерены [27] и оказались выше равновесных значений, что можно объяснить механизмом испускания дислокационных петель при росте пузырьков [28]. Поэтому отдельный интерес представляет рост пузырьков в условиях избыточной концентрации междоузельных атомов.

Обсуждаемые механизмы гораздо меньше исследованы в других видах топлива. Металлическое топливо  $UMo$  — один из перспективных кандидатов на роль топлива для реакторов на быстрых нейтронах. Пузырьки ксенона в сплаве  $UMo$  уже исследовались методами атомистического моделирования [29, 30], однако в них не рассматривались начальные этапы

формирования пузырьков. Экспериментальная работа [31] по наблюдению пузырьков, образующихся при бомбардировке монокристалла молибдена ионами ксенона дала возможность верифицировать модели диффузии ксенона в молибдене [32] (в данной модели ключевая роль отводилась радиационно стимулированной диффузии). В работе [33] моделировалась нуклеация пузырьков ксенона в молибдене из растворенных атомов газа, находящихся в вакансиях. В этой работе было показано наличие пороговой концентрации ксенона, необходимой для образования пузырьков, а также механизм ускорения диффузии вакансий вблизи пузырька.

В данной работе рассматривается чистый ОЦК-уран как прототип топлива УМо. Особенностью ОЦК-урана является аномально низкая энергия образования междоузельных атомов [34] и их преимущественная роль в самодиффузии. Это приводит, например, к необычному механизму диффузии нанополостей [17]. Методами классической молекулярной динамики моделируется эволюция газовых пузырьков в решетке ОЦК-урана из растворенных в ней атомов ксенона. Обсуждаются как термодинамические характеристики равновесной популяции пузырьков, так и кинетика их объединения и роста. В разд. 2 описываются условия моделирования. В разд. 3 рассматривается связь между размерами пузырьков, количеством атомов ксенона в них и концентрацией точечных дефектов. В разд. 4 вычисляются коэффициенты диффузии пузырьков небольших размеров. В разд. 5 рассматривается теоретическая модель эволюции популяции газовых пузырьков, основанная на подходе Чандрасекара [20] и предсказания этой модели сравниваются с результатами моделирования.

## 2. МОДЕЛЬ И МЕТОД РАСЧЕТА

В работе проводилось моделирование эволюции решетки урана с растворенными в ней в начальный момент атомами ксенона. Был использован ЕАМ-потенциал для системы U–Mo–Xe [35]. Этот потенциал был разработан для моделирования процессов с участием ксенона в сплаве U–Mo и уже прошел апробацию в исследованиях различных научных групп (см., например, [30, 36–39]). Модель хорошо описывает и свойства чистых U, Mo и Xe. Хотя активно развивающиеся в настоящее время машинно-обучаемые и нейросетевые модели потенциалов для многокомпонентных систем [40, 41] обес-

печивают зачастую более высокую точность, их вычислительная сложность на 1–2 порядка выше.

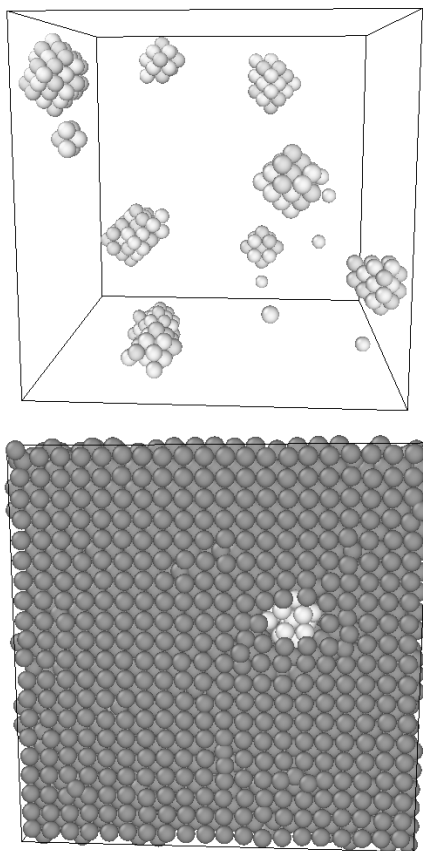
Начальное состояние системы — ОЦК-решетка из атомов урана, представляющая собой куб со стороной 20 постоянных решетки. Из решетки удалялись атомы урана (с номерами, выбранными по случайному принципу), чтобы обеспечить некоторую начальную концентрацию вакансий, а также в случайных положениях размещались атомы ксенона (после этого проводилась минимизация энергии системы). Наиболее интересные результаты удалось получить для 127 атомов ксенона. Система приводилась к состоянию равновесия в течение 1 нс при помощи термостата Нозе–Гувера при температуре 1400 К и нулевом давлении. Такая температура была выбрана из методических соображений: при больших температурах происходит плавление, а при меньших диффузия происходит медленнее. Несмотря на то, что некоторые атомы урана были удалены из решетки, в системе сразу в начале МД-расчета появлялись междоузельные атомы. Это связано с тем, что атомы ксенона вытесняли атомы урана в междоузельные положения и занимали их место за время порядка 10 пс (энергия образования междоузельных атомов U меньше, чем междоузельных атомов Xe, поэтому междоузельные атомы Xe в расчетах не наблюдались). За это же время группы из 2–7 атомов ксенона, начальные положения которых оказались рядом, сформировали пузырьки.

Часть появившихся междоузельных атомов аннигилировала со свободными вакансиями, поэтому количество междоузельных атомов в начальный момент времени примерно равно количеству атомов ксенона минус начальное количество вакансий. Наиболее подробно был изучен случай с 67 начальными вакансиями, потому что в этом случае концентрация междоузельных атомов после релаксации оказывается близка к равновесной при данной температуре, а именно  $127 - 67 = 60$  атомов на ячейку.

Также были проведены расчеты, в которых начальное количество вакансий было выше (до 257). В этом случае даже после того, как атомы ксенона вытеснили атомы урана, свободных вакансий осталось больше, чем междоузельных атомов.

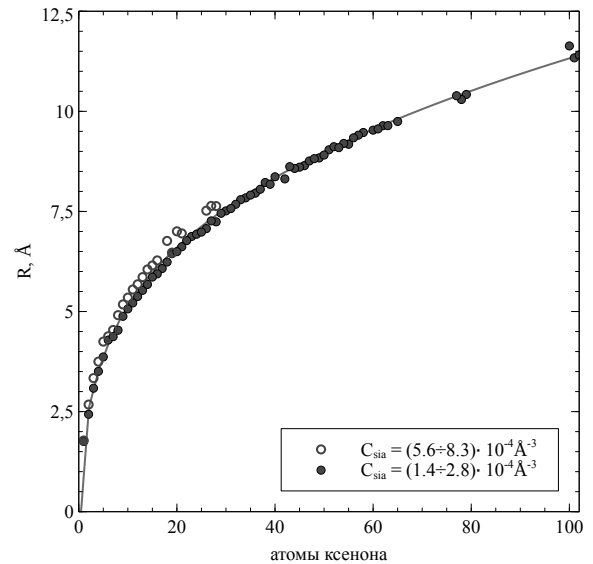
Вакансии и междоузельные атомы определялись в пакете OVITO [42] (рассматривались ячейки Вигнера–Зейтца, окружающие идеальные положения узлов решетки, вакансией считалась ячейка, в которой не было атомов, а междоузельным атомом — ячейка, в которой находились два атома).

Далее система рассчитывалась в NVE-ансамбле с шагом 1 фс. Постоянная решетки  $a = 3.555 \text{ \AA}$



**Рис. 1.** Моделируемая система после 30 нс МД-расчета. На верхней картинке показаны все атомы (красные — U, желтые — Xe), а на нижней — результат анализа той же структуры (атомы урана не показаны). Голубым цветом обозначены пустые вакансии, желтым — вакансии, внутри которых содержится атом ксенона

соответствует нулевому давлению при температуре 1400 К. Моделирование проводилось в течение 100 нс. Для системы с 67 вакансиями было рассчитано 20 траекторий по 100 нс каждая (траектории различаются только направлениями скоростей атомов в начальный момент времени, что достаточно для стохастизации, приводящей к их статистической независимости [43]). Для анализа методом Вигнера–Зейтца было необходимо избавиться от слишком больших тепловых колебаний, поэтому положения атомов усреднялись по 1000 МД-шагам (рис. 1). В рассматриваемой МД-модели за 100 нс давление и температура в системе меняются незначительно (давление возрастает примерно до 6000 бар, а температура поднимается на 80 К). Расчеты проводились с помощью программного комплекса LAMMPS [44] на суперкомпьютере “Десмос” в ОИВТ РАН [45].



**Рис. 2.** Зависимость радиуса пузырька от количества атомов ксенона  $n$  для двух концентраций междоузельных атомов урана. Линия соответствует формулам (2) и (1)

Была рассмотрена гипотеза, что размер пузырька для фиксированного  $n$  ( $n$  — число атомов Хе в пузырьке) может зависеть от концентрации междоузельных атомов  $C_{sia}$  (self-interstitial atoms), которая существенно меняется со временем. Поэтому сначала рассматривались только пузырьки, существовавшие в начале моделирования, а потом только существовавшие в конце (два набора данных на рис. 2). Рассмотренные в работе значения концентраций междоузельных атомов  $C_{sia}$  соответствуют отношениям концентрации  $C_{sia}$  к концентрации атомов урана (равной  $440 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$ ) порядка 0.003–0.02. По полученному графику можно сделать вывод, что зависимость размера пузырьков от концентрации газа практически не меняется при изменении концентрации междоузельных атомов урана.

Для пузырьков размера  $n = 5$  и более атомов ксенона количество вакансий, приходящихся на один атом ксенона, практически не зависит от размера и равно примерно 2.7 (здесь мы называем объемом вакансии объем одной ячейки Вигнера–Зейца ОЦК-фазы урана). А для меньших пузырьков это отношение меньше (рис. 3), например, пузырек с одним атомом ксенона состоит из одной вакансии. Таким образом, зависимость количества вакансий, составляющих пузырек, от количества атомов ксенона может быть приближенно описана эмпирической формулой

$$N_{vac}/n = (2.7 - 2.1 \exp(-0.27n)). \quad (1)$$

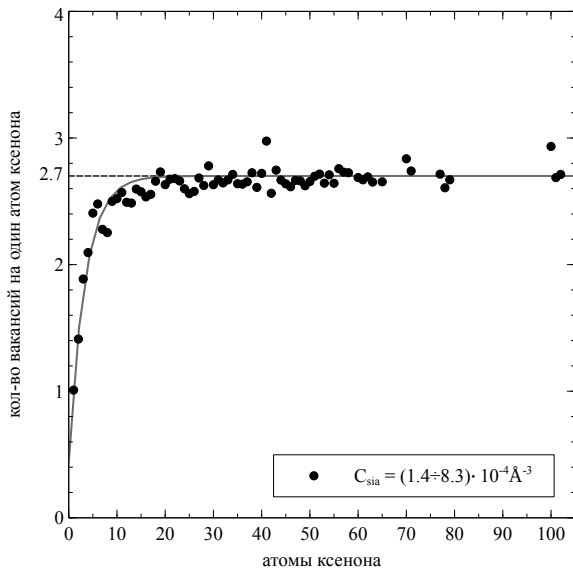


Рис. 3. Количество вакансий, приходящихся на один атом ксенона, для пузырьков различного размера. Линия соответствует формуле (1)

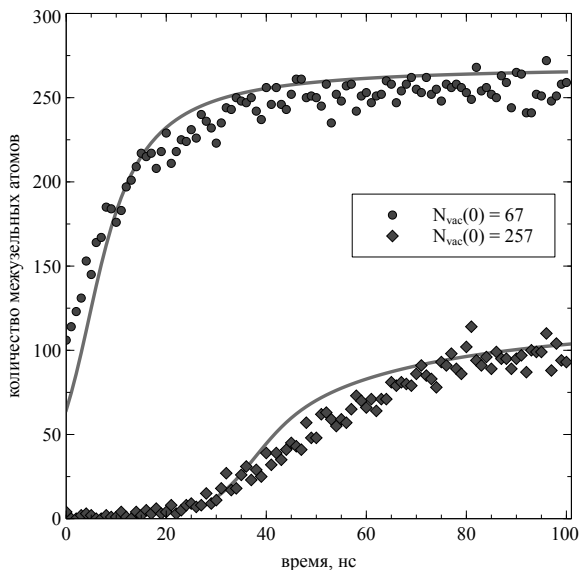


Рис. 4. Зависимость количества междоузельных атомов от времени. Кривыми показаны зависимости, полученные в результате решения кинетической модели (уравнения (20) и (22))

В результате того, что в больших пузырьках на один атом ксенона приходится больше вакансий, при объединении пузырьков некоторые атомы урана вытесняются в междоузельные положения. Этим и объясняется зависимость концентрации междоузельных атомов от времени, показанная на рис. 4.

### 3. СВОЙСТВА ПОПУЛЯЦИИ ПУЗЫРЬКОВ

#### 3.1. Соотношение размера пузырьков и числа атомов газа

Сразу после термостатирования большинство атомов ксенона находилось в виде атомов замещения в решетке; после этого они начали объединяться в пузырьки. Процессы перехода атомов Хе между пузырьками (созревание по Оствальду) в данной системе практически не наблюдались.

На рис. 4 показано, что число междоузельных атомов урана растет с течением времени в результате укрупнения газовых пузырьков.

Для всех пузырьков, содержащих одинаковое количество атомов ксенона, было найдено среднее количество вакансий  $N_{vac}$ , составляющих их. На рис. 2 показана зависимость эффективного радиуса пузырька от количества атомов ксенона. За радиус был принят радиус шара, объем которого равен суммарному объему вакансий:

$$R = a \left( \frac{3N_{vac}}{8\pi} \right)^{1/3}. \quad (2)$$

Отдельно стоит сказать про расчеты с повышенной начальной концентрацией вакансий. Выше было сказано, что даже после того, как атомы ксенона вытесняют атомы урана в междоузельные положения, в системе остаются свободные вакансии. Оказалось, что в таких расчетах все свободные вакансии почти сразу объединялись с пузырьками, и в системе все равно появлялось некоторое количество междоузельных атомов. При этом количество вакансий на атом ксенона в пузырьке было больше, чем получается по формуле (1). Но через некоторое время в результате объединения пузырьков количество вакансий на атом ксенона достигло такого же значения (т.е. в некотором смысле произошло “насыщение” пузырьков), и после этого концентрация междоузельных атомов начала расти, как в предыдущем случае (рис. 4).

#### 3.2. Давление газа в пузырьках

В континуальном пределе зависимость равновесного давления газа в пузырьке от его радиуса определяется формулой Лапласа

$$P = \frac{2\gamma}{R}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  — коэффициент поверхностного натяжения. В связи с тем, что пузырьки находятся в кристаллической матрице, следует также учесть поправку,

связанную с выдавливанием газом междоузельных атомов (или дислокационных петель, представляющих собой кластеры из нескольких междоузельных атомов, имеющих форму плоских “дисков”) [46]:

$$P = \frac{2\gamma}{R} + \frac{E_{i/l}}{V_{i/l}}, \quad (4)$$

где  $E_{i/l}$  — энергия образования междоузельного атома или дислокационной петли, а  $V_{i/l}$  — соответствующий объем, освобождающийся при их испускании.

Для твердого вещества нет простого способа определения коэффициента поверхностного натяжения, но для количественного анализа нам будет достаточно оценки. Согласно [47] для ОЦК- и ГЦК-решеток при нулевой температуре есть универсальная связь между энергией атома в решетке  $E_{coh}$  и коэффициентом поверхностного натяжения (выраженного в эВ/атом)

$$\gamma(0) = 0.134E_{coh}. \quad (5)$$

Для ОЦК-урана в рамках используемой модели потенциала ЕАМ было рассчитано, что  $E_{coh} = 4.147$  эВ/атом.

В [48] предлагается следующая зависимость поверхностного натяжения от температуры:

$$\gamma(T) = \gamma(0) - TS, \quad (6)$$

где принимается энтропийный вклад  $S = 1.0k_B$ .

Согласно формулам (5) и (6)  $\gamma = 0.049$  эВ/Å<sup>2</sup> (переход от эВ/атом к эВ/Å<sup>2</sup> делается с использованием средней площади, приходящейся на атом поверхности пузырька). Кривая, описываемая формулой (3), показана на рис. 5.

Для того чтобы сравнить результаты молекулярной динамики с формулами (3) и (4), необходимо знать зависимость давления ксенона от концентрации (плотности). Для этого была проведена серия МД-расчетов ячейки с чистым ксеноном (2000 атомов). Получено, что

$$P = a_{Xe} C^{b_{Xe}}, \quad (7)$$

где  $C$  — концентрация ксенона в Å<sup>-3</sup>,  $a_{Xe} = 2.54 \cdot 10^{10}$  бар,  $b_{Xe} = 3.38$ . Эта оценка достаточно точно выполняется в диапазоне  $C = (0.015-0.033)$  Å<sup>-3</sup>. Концентрация определялась как

$$C = \frac{3n}{4\pi R^3}. \quad (8)$$

На рис. 5 показаны точки, полученные по формулам (7) и (8).

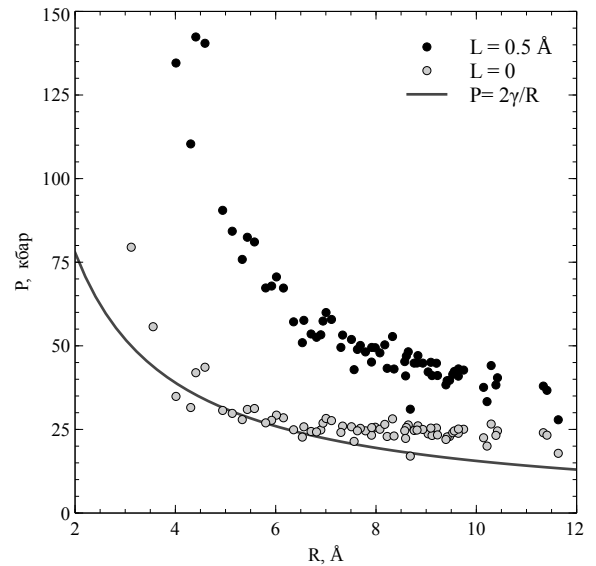


Рис. 5. Зависимость давления ксенона от его концентрации. Линия определяется формулой (3), точки соответствуют данным МД и соотношениям (8) и (9)

Можно также учесть, что эффективный радиус пузырька, использующийся для расчета концентрации газа в нем, может отличаться от определения (2). Из-за того, что среднее расстояние U–Xe несколько больше, чем среднее расстояние U–U, целесообразно ввести поправку на объем пузырька для расчета концентрации газа в нем. Толщина соответствующего “исключенного слоя” может быть оценена как  $L = 0.5$  Å при помощи сравнения функций радиального распределения U–U и U–Xe. Тогда в формуле (8)  $R$  следует заменить на  $(R - L)$ :

$$C = \frac{3n}{4\pi(R - L)^3}. \quad (9)$$

Точки, рассчитанные с этой поправкой, также изображены на рис. 5.

Видно, что серые точки ( $L = 0$ ) на рис. 5 выходят на константу  $P = 25$  кбар. Можно ожидать, что черные точки ( $L = 0.5$  Å) выйдут на ту же константу, только при больших радиусах  $R \gg L$ . Если предположить механизм роста пузырьков за счет испускания одиночных междоузлий, то асимптотическое давление должно составлять  $E_i/(a^3/2) \sim 50$  кбар, где  $E_i \sim 0.7$  эВ [34],  $a^3/2$  — атомный объем U в ОЦК-матрице. Таким образом, асимптотическое давление газа в пузырьках в МД-модели оказывается примерно в два раза ниже, чем если бы пузырек расширялся за счет одиночных междоузлий. При испускании дислокационных петель энергия образования  $E_l$  дислокационной петли из  $N_l$  междоузлий может

быть ниже, чем  $N_i E_i$ , за счет изменения энергии междоузлий при объединении их в дислокационную петлю. Однако оценить эту энергию намного сложнее, чем энергию образования междоузельного атома  $E_i$ .

#### 4. ДИФФУЗИЯ ПУЗЫРЬКОВ

Для параметризации кинетической модели, описывающей рост пузырьков (см. разд. 5), необходимо определить коэффициенты диффузии пузырьков различного размера. Было принято, что коэффициент диффузии пропорционален концентрации междоузельных атомов [18]. Для проверки этого предположения была отдельно рассчитана зависимость коэффициента диффузии пузырька из 10 атомов от концентрации междоузельных атомов. Ячейка со стороной 10 постоянных решетки с единственным пузырьком моделировалась в течение 260 нс. Начальная концентрация междоузлий варьировалась в расчетах, в процессе моделирования она точно определялась методом Вигнера-Зейтца и усреднялась за все время моделирования. Остальные параметры были такими же, как в основных 20 расчетах. На рис. 6 показаны полученные зависимости (для ясности отметим, что  $1 \text{ \AA}^2/\text{нс} = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Предположение о пропорциональной зависимости оказывается разумным, хотя для некоторых размеров наблюдаются существенные отклонения от нее.

Таким образом, мы можем вычислять не сам коэффициент диффузии, а отношение  $D/C_{sia}$ .

Расчет коэффициента диффузии газовых пузырьков проводился по тем же 20 траекториям следующим образом. Для каждого пузырька было найдено смещение за 1 нс (если за это время он не объединился с другим пузырьком), коэффициент диффузии был определен по формуле

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{6\Delta t} \quad (10)$$

и нормирован на среднюю концентрацию междоузельных атомов на протяжении данной одной наносекунды. На рис. 7 показана зависимость среднего квадрата смещения пузырька от времени.

Получившиеся значения коэффициента диффузии показаны на рис. 8. Минимумы около  $n = 7$  и  $n = 25$  атомов объясняются правильной геометрической формой соответствующих пузырьков (рис. 9). Для пузырьков из 30 и более атомов Хе коэффициенты диффузии были рассчитаны с меньшей точностью, поэтому для них они были приближены асимптотической зависимостью. Можно ожидать,

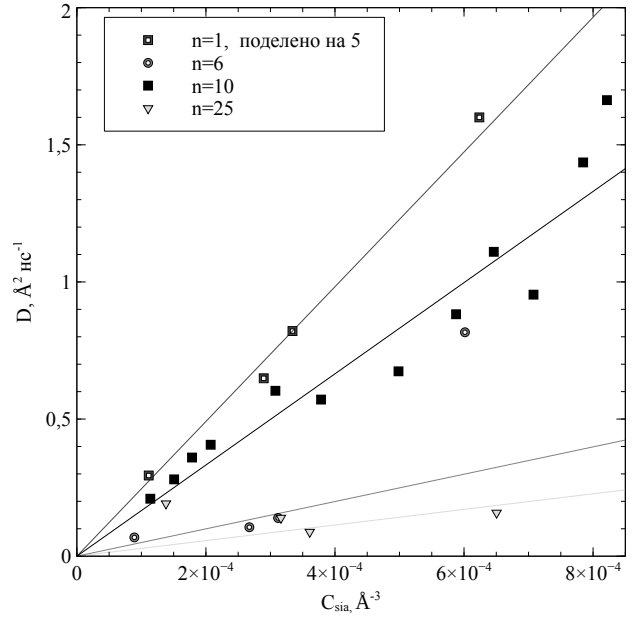


Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузии пузырьков различного размера от концентрации междоузельных атомов урана

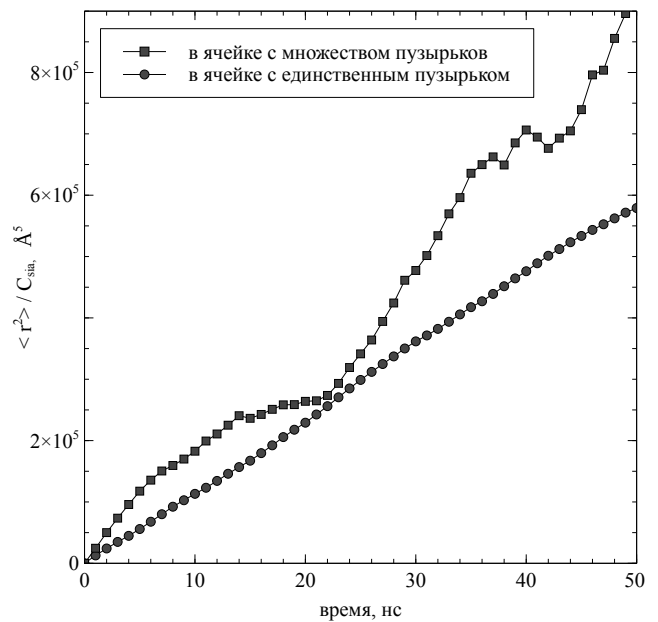


Рис. 7. Средний квадрат смещения пузырька из 10 атомов, деленный на концентрацию междоузельных атомов, в зависимости от времени. Для сравнения приведен также график, полученный в результате моделирования ячейки с одним пузырьком

что для больших пузырьков  $D \propto R^{-3} \propto n^{-1}$  или  $D \propto R^{-4} \propto n^{-\frac{4}{3}}$  в зависимости от механизма диффузии (объемный или поверхностный соответственно [13]). По полученным МД-данным невозможно

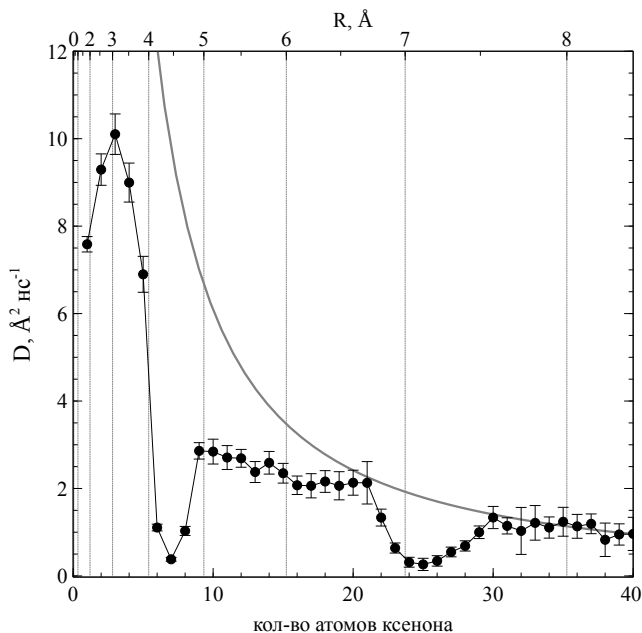


Рис. 8. Зависимость коэффициента диффузии от размера при концентрации междуузельных атомов  $6.9 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-3}$ . Коэффициент диффузии при любой другой концентрации можно получить, учитывая, что  $D \propto C_{sia}$

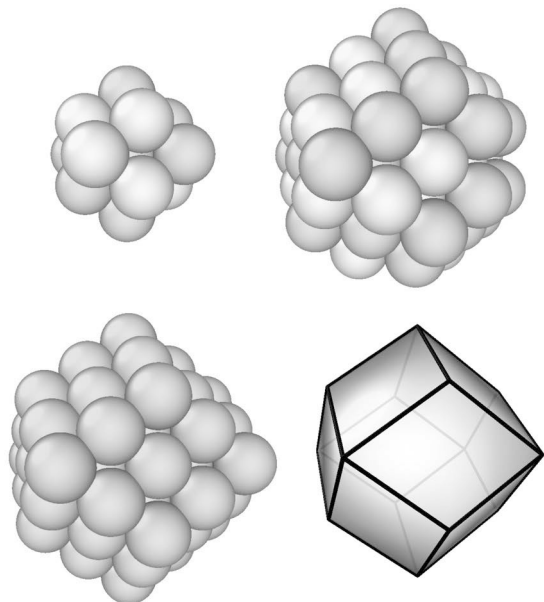


Рис. 9. Сверху: пузырьки из 15 вакансий (7 атомов ксенона) и 62 вакансий (25 атомов ксенона). Снизу: идеальный пузырек из 65 вакансий и изображение ромбического додекаэдра для сравнения

однозначно определить, какой из этих механизмов преобладает в данном случае, так как они примерно с одинаковой точностью описывают зависимость  $D(n)$  при  $n \geq 30$ . Поэтому были проведены расчеты

для обоих случаев. Для поверхностного механизма асимптотика была приближена следующей формулой:

$$\frac{D}{C_{sia}} = \frac{190000}{n^{4/3}} \left( \frac{A^5}{\text{нс}} \right), \quad n \geq 30, \quad (11)$$

а для объемного — следующей:

$$\frac{D}{C_{sia}} = \frac{49000}{n} \left( \frac{A^5}{\text{нс}} \right), \quad n \geq 30. \quad (12)$$

## 5. КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

### 5.1. Формулировка модели

В данном разделе описывается модель диффузии и нуклеации пузырьков, основанная на подходе Чандрасекара [20]. В работе [20] рассматривается модель для коллоидных частиц в растворе, мы же используем аналогичный математический подход для газовых пузырьков.

Будем считать, что пузырьки не взаимодействуют, находясь на расстояниях больше  $R$ , а сблизившись на это расстояние, они мгновенно объединяются в один.

Сначала будем рассматривать один неподвижный пузырек размера  $n$ , находящийся в начале координат, вокруг которого равномерно распределены пузырьки одинакового размера  $m$  с начальной концентрацией  $C_m$ . Если решить уравнение диффузии

$$\frac{dC}{dt} = D\Delta C \quad (13)$$

с граничными условиями

$$\begin{cases} C = C_m, & |r| > R, & t = 0, \\ C = 0, & |r| = R, & t > 0, \end{cases} \quad (14)$$

то получится следующее:

$$C = C_m \left( r - R + R \cdot \text{erf} \left( \frac{r - R}{\sqrt{Dt}} \right) \right). \quad (15)$$

Отсюда частота объединения такого пузырька с остальными будет равна

$$J = 4\pi R^2 D \frac{dC}{dr} \Big|_{r=R} = 4\pi D R C_m \left( 1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right), \quad (16)$$

где вторым слагаемым обычно можно пренебречь, если рассматривается достаточно большой отрезок времени:

$$t \gg \frac{D}{R^2}. \quad (17)$$



Если учесть, что рассматриваемый пузырек тоже может двигаться, то в формуле (16) вместо  $D$  будет коэффициент взаимной диффузии

$$D_{nm} = D_n + D_m. \quad (18)$$

Теперь можно записать частоту объединений пузырьков двух размеров:

$$J_{nm} = 4\pi(D_n + D_m)R_{nm}C_nC_m \quad (19)$$

и искомую систему кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dC_n}{dt} = & -4\pi C_n \sum_j C_m R_{nm} D_{nm} + \\ & + 4\pi \sum_{m+k=n} C_m C_k R_{mk} D_{mk}. \end{aligned} \quad (20)$$

Здесь первое слагаемое означает исчезновение пузырьков размера  $n$  за счет объединения с другими, а второе — появление пузырьков размера  $n$  за счет объединения меньших пузырьков, сумма размеров которых равна  $n$ .

На основе наших расчетов можно проверить точность этой модели для ксенона в уране и найти оптимальные параметры в модели.

## 5.2. Параметризация, проверка и применение модели

В качестве радиуса объединения было выбрано

$$R_{nm} = R_n + R_m + b, \quad (21)$$

где  $b = 6 \text{ \AA}$  было подобрано таким образом, чтобы средний размер пузырька через 20 нс после начала расчета совпадал с результатами моделирования. Радиус  $R_n$  определялся по формулам (2) и (1).

Для решения уравнений (20) был использован метод Рунге–Кутты 4-го порядка. Учитывались пузырьки размером до 240 атомов. Было принято, что в начальный момент весь ксенон находится в пузырьках из одного атома (т. е. отдельные атомы Xe в позициях замещения в узлах ОЦК-решетки).

В кинетические уравнения входит коэффициент диффузии, а он зависит от концентрации междоузельных атомов. Она рассчитывалась как

$$C_{sia} = -C_{vac}(0) + \frac{2}{a^3} \sum_i \frac{4\pi}{3} R_i^3, \quad (22)$$

где  $R_i$  — радиус  $i$ -го пузырька,  $a^3/2$  — объем, приходящийся в решетке на один атом. Таким образом, количество междоузельных атомов определяется суммарным количеством вакансий, образующих

пузырьки, а также начальной концентрацией вакансий.

Результаты решения кинетических уравнений и результаты моделирования показаны на рис. 10. Для определения количества и размеров пузырьков в моделировании за пузырек считался кластер атомов ксенона, т. е. группа атомов, находящихся друг от друга на расстояниях не более 4  $\text{\AA}$ . Концентрация пузырьков находилась как количество пузырьков в ячейке, деленное на ее объем, т. е. на  $3.6 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$ . Сравнение результатов МД-расчетов (усредненных по 20 траекториям) и результатов кинетической модели показывает, что кинетическая модель обеспечивает адекватное описание МД-данных.

Преимущество кинетической модели в том, что с ее помощью можно рассчитывать распределение газовых пузырьков по размерам на временах, существенно превышающих времена, доступные прямым МД-расчетам. В качестве примера был проведен расчет, предсказывающий распределение по размерам через одну микросекунду после начала расчета (рис. 11). Поскольку в системе при этом преобладают пузырьки больших размеров, для которых коэффициенты диффузии определяются с помощью асимптотической аппроксимации, были рассмотрены оба варианта аппроксимации ( $D \propto R^{-3}$  и  $D \propto R^{-4}$ ). Рис. 11 показывает, что на масштабе 1 мкс зависимость от выбора асимптотики невелика (влияние заметнее на больших временах). Можно заметить, что распределение, предсказанное кинетической моделью для времени 1 мкс, имеет пики около пузырьков с низким коэффициентом диффузии.

На рис. 12 показано, как менялась концентрация пузырьков некоторых размеров в течение 1000 нс. Видно, что имеет место максимум концентрации для пузырьков каждого размера.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренный в работе относительно небольшой размер МД-модели был ориентирован на повышение физического времени в МД-расчетах. Высокая начальная концентрация растворенного в ОЦК-урани ксенона позволила ускорить процесс образования пузырьков и уменьшить времена ожидания их последующего взаимодействия, что облегчает получение кинетической информации из МД [49]. Вообще говоря, в дальнейшем планируется рассмотреть вопрос влияния начальной концентрации газа. Современные суперкомпьютерные системы да-

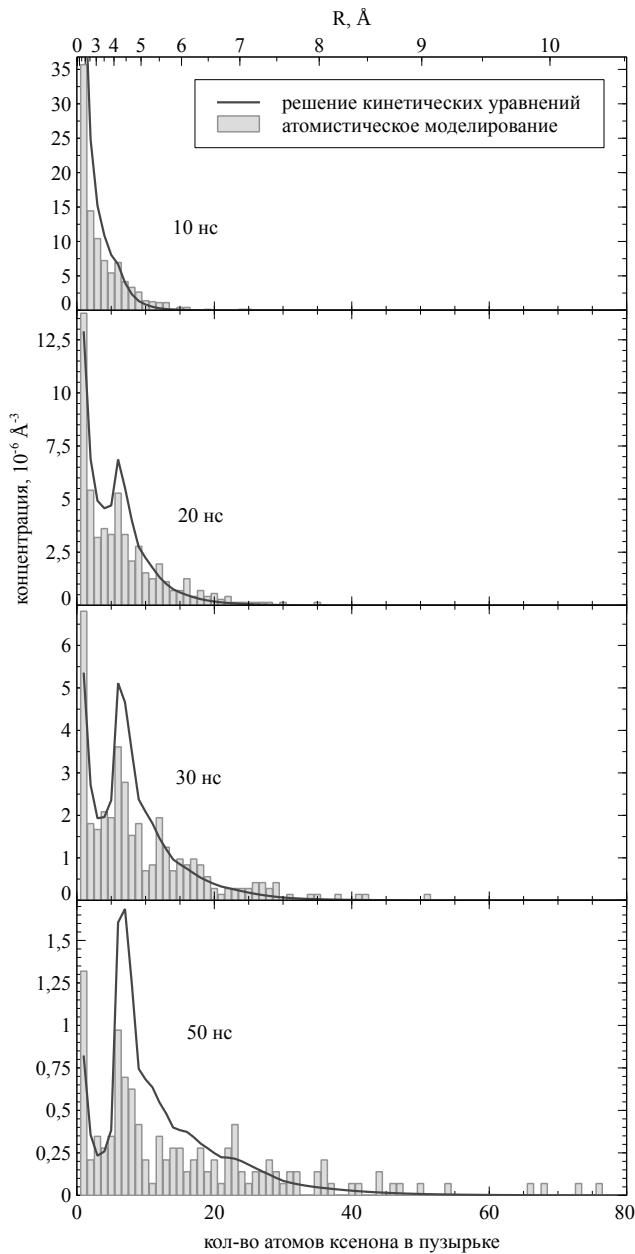


Рис. 10. Распределение пузырьков по размерам в различные моменты времени для 20 траекторий

ют возможность моделировать МД-модели из десятков миллионов атомов с аналогичными ЕАМ-потенциалами на сотни наносекунд [50], особенно с использованием графических ускорителей [51, 52].

На первый взгляд, рассмотренная в данной работе ситуация избытка междоузельных атомов является достаточно специальным случаем неравновесной концентрации точечных дефектов, который может реализовываться только в особенных условиях (например, под облучением). Однако именно

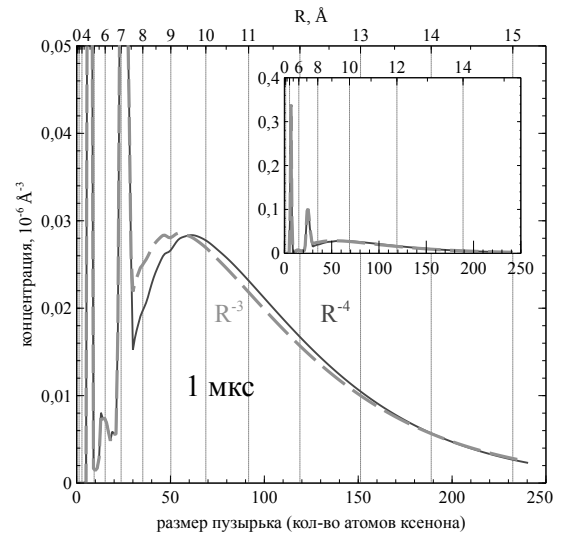


Рис. 11. Распределение пузырьков по размерам через 1 мкс после начала расчета, полученное решением кинетических уравнений

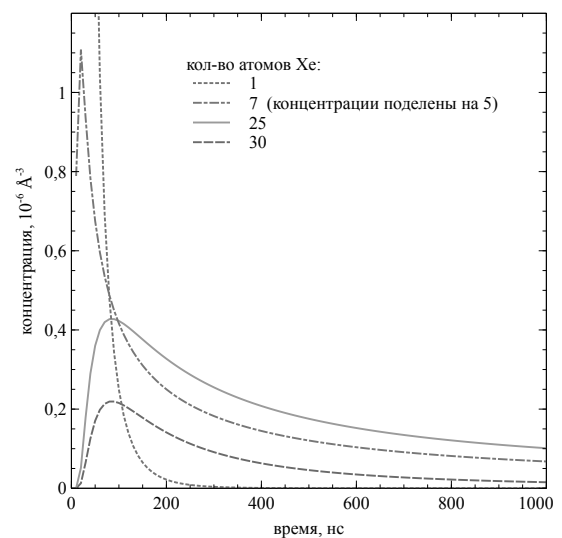


Рис. 12. Изменение концентрации пузырьков с 1, 7, 25 и 30 атомами Хе в течение 1000 нс

для  $\gamma$ -U характерна anomalно низкая энергия образования междоузельных атомов  $E_i \sim 0.7$  эВ и, соответственно, anomalно высокая равновесная концентрация междоузельных атомов [34]. Следует отметить, что эта особенность  $\gamma$ -U не позволяет применять для описания газовых пузырьков в  $\gamma$ -U общую теорию [8–10], разработанную в приближении (справедливом для большинства металлов), что равновесная концентрация междоузельных атомов намного меньше, чем концентрация вакансий.

Детальный анализ давления газа в пузырьках показал, что на рассмотренных в работе МД-

траекториях в газовых пузырьках всех размеров, начиная с наименьших, давление газа выше равновесного лапласовского давления. Хотя существование пересжатых (over-pressurized) газовых пузырьков в топливе U–Mo описано в литературе (см., например, [53]), информации о механизме формирования таких пузырьков и давлении газа в них все еще недостаточно. Интересным результатом данной работы является существование асимптотики соотношения числа вакансий, составляющих пузырек, к числу атомов газа в нем,  $N_{vac}/n$ , для пузырьков небольшого размера ( $R < 1$  нм), начиная с  $n \sim 20$ . В недавней работе Билера с соавторами [37] были рассмотрены более крупные пузырьки ксенона размером 3–8.5 нм в сплаве U–Mo (в рамках точно такой же модели межатомного потенциала [35], что используется в этой работе), и авторы делают заключение о возрастании соотношения  $N_{vac}/n$  для пузырьков этих размеров. Асимптотическое значение давления 25 кбар  $\sim E_i/a^3$  в пузырьках, рассмотренных нами в данной работе, может быть объяснено механизмом выдавливания давлением газа комплексов междоузельных атомов урана с поверхности пузырька в объем ОЦК-матрицы. Детали подобного механизма требуют специального исследования, аналогичного, например, работе по МД-анализу испускания дислокационных петель содержащими гелий нанометровыми пузырьками в вольфраме [54].

Для того чтобы применить разработанную модель к системе с избыточной концентрацией вакансий, необходимо решить ряд вопросов. Во-первых, предположение о том, что коэффициент диффузии пропорционален концентрации междоузельных атомов, не позволяет проводить расчеты при нулевой концентрации междоузельных атомов. Во-вторых, при низких концентрациях междоузельных атомов важно учитывать зависимость соотношения  $N_{vac}/n$  не только от  $n$ , но и от  $C_{sia}$ . На рис. 4 для случая с 257 начальными вакансиями решение было построено, только начиная с момента 30 нс, так как до этого момента концентрация междоузельных атомов была слишком мала. Кроме того, для описания случая с пониженной концентрацией междоузельных атомов соотношение (1) потребовало уточнения.

Результаты данной работы свидетельствуют об определяющей роли междоузельных атомов в диффузии пересжатых газонаполненных пузырьков, что говорит об универсальности подобного механизма, уже обнаруженного нами недавно в диоксиде урана [18]. Наличие междоузельных атомов в приповерхностном слое газовых пузырьков существенно

облегчает перестройку поверхности пузырьков, что обеспечивает колоссальное (на порядки) ускорение скорости диффузии пузырьков в кристаллической матрице. Нами установлен факт пропорциональности  $D \propto C_{sia}$  для большинства размеров газовых пузырьков.

В то же время результаты работы показывают, что маленькие пузырьки с определенным числом атомов газа ( $n = 7$  и  $n = 25$ ) демонстрируют аномально низкую скорость диффузии. Причина этого состоит в особенной регулярной форме подобных пузырьков, соответствующей правильным многогранникам, в результате чего сильно снижается число подвижных поверхностных атомов и, следовательно, эффективно снижается и поверхностная самодиффузия, обеспечивающая диффузию пузырьков. Некоторые причины несферичности полостей в ОЦК-металлах были недавно проанализированы в работе Назарова с соавторами [55]. Низкая подвижность пузырьков указанных размеров обеспечивает их высокую концентрацию на больших временах, что демонстрирует решение кинетической модели, параметризованной по МД-данным. Наличие высокой концентрации подобных малоподвижных сверхмалых пузырьков может быть важно с точки зрения интерпретации экспериментальных данных и построения моделей выхода газа из топлива. Отметим, что наличие большого числа подобных пузырьков может ускользнуть из рассмотрения, поскольку предел разрешения основного экспериментального метода анализа пузырьков — просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) — соответствует 1 нм.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализирована модель образования газовых нанопузырьков из ксенона, растворенного в матрице ОЦК-урана при избытке междоузельных атомов. Показано, что для пузырьков размером  $R \sim 5\text{--}10$  Å ( $n = 20\text{--}100$  атомов Xe) характерна одинаковая концентрация газа. Соответствующее максимальное предельное давление газа заметно выше равновесного лапласовского и определяется механизмом выдавливания газом атомов урана с поверхности пузырька в объем ОЦК-матрицы.

Получены коэффициенты диффузии пузырьков в рассмотренном диапазоне размеров. Оказалось, что зависимость коэффициента диффузии от размера для пузырьков из 1–30 атомов имеет существенно немонотонный вид. Обнаружено существование

малоподвижных пузырьков, форма которых соответствует форме правильных многогранников. Показано, что коэффициенты диффузии для пузырьков большинства рассмотренных размеров пропорциональны концентрации междоузельных атомов в ОЦК-матрице.

Построена кинетическая модель, описывающая эволюцию функции распределения пузырьков по размерам. Решение этой модели для времени в 1 мкс, что в 10 раз больше времени рассмотренных МД-расчетов, показывает длительное сохранение популяции малоподвижных пузырьков в матрице.

Расчеты выполнены с использованием Суперкомпьютера “Десмос” СКЦ ОИВТ РАН.

**Финансирование.** Исследование осуществлено при частичной финансовой поддержке в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tonks, D. Andersson, R. Devanathan, R. Dubourg, A. El-Azab, M. Freyss, F. Iglesias, K. Kulacsy, G. Pastore, S. R. Phillpot et al., *J. Nucl. Materials* **504**, 300 (2018).
2. J. Rest, M. Cooper, J. Spino, J. Turnbull, P. Van Uffelen, and C. Walker, *J. Nucl. Materials* **513**, 310 (2019).
3. H. Trinkaus and B. Singh, *J. Nucl. Materials* **323**, 229 (2003).
4. G. Pastore, D. Pizzocri, C. Rabiti, T. Barani, P. Van Uffelen, and L. Luzzi, *J. Nucl. Materials* **509**, 687 (2018).
5. Z. Qian, W. Liu, R. Yu, Y. Tao, D. Yun, and L. Gu, *J. Nucl. Materials* **556**, 53188 (2021).
6. D. Olander and D. Wongsawaeng, *J. Nucl. Materials* **354**, 94 (2006).
7. M. Veshchunov, V. Ozrin, V. Shestak, V. Tarasov, R. Dubourg, and G. Nicaise, *Nucl. Eng. and Design* **236**, 179 (2006).
8. A. Volkov and A. Ryazanov, *J. Nucl. Materials* **273**, 155 (1999).
9. R. E. Voskoboinikov and A. E. Volkov, *J. Nucl. Materials* **282**, 66 (2000).
10. R. E. Voskoboinikov and A. E. Volkov, *J. Nucl. Materials* **297**, 262 (2001).
11. J. Rest, *J. Nucl. Materials* **402**, 179 (2010).
12. L. Noirot, *J. Nucl. Materials* **447**, 166 (2014).
13. M. Veshchunov and V. Shestak, *J. Nucl. Materials* **376**, 174 (2008).
14. L. Verma, L. Noirot, and P. Maugis, *J. Nucl. Materials* **528**, 151874 (2020).
15. J. Evans, *J. Nucl. Materials* **210**, 21 (1994).
16. А. С. Антропов, В. Д. Озрин, В. В. Стегайлов, В. И. Тарасов, *ЖЭТФ* **156**, 125 (2019).
17. A. Antropov and V. Stegailov, *J. Nucl. Materials* **533**, 152110 (2020).
18. A. Antropov and V. Stegailov, *J. Nucl. Materials* **551**, 152942 (2021).
19. E. Gruber, *J. Appl. Phys.* **38**, 243 (1967).
20. S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 59 (1943).
21. E. Moore, L. R. Corrales, T. Desai, and R. Devanathan, *J. Nucl. Materials* **419**, 140 (2011).
22. S. Murphy, A. Chartier, L. Van Brutzel, and J.-P. Crocombette, *Phys. Rev. B* **85**, 144102 (2012).
23. A. Jelea, R.-M. Pellenq, and F. Ribeiro, *J. Nucl. Materials* **444**, 153 (2014).
24. X.-Y. Liu and D. Andersson, *J. Nucl. Materials* **462**, 8 2015
25. L. Yang and B. Wirth, *J. Nucl. Materials* **544**, 152730 (2021).
26. Z. Xiao, Y. Wang, S. Hu, Y. Li, and S.-Q. Shi, *Comp. Mat. Sci.* **184**, 109867 (2020).
27. K. Nogita and K. Une, *Nucl. Inst. and Met. in Phys. Res. Sec. B: Beam Interact. with Mat. and Atoms* **141**, 481 1998
28. G. Greenwood, A. Foreman, and D. Rimmer, *J. Nucl. Materials* **1**, 305 1959
29. H. Xiao, C. Long, X. Tian, and S. Li, *Mat. and Design* **74**, 55 2015
30. S. Hu, W. Setyawan, V. V. Joshi, and C. A. Lavender, *J. Nucl. Materials* **490**, 49 2017
31. D. Yun, M. A. Kirk, P. M. Baldo, J. Rest, A. M. Yacout, and Z. Z. Insepov, *J. Nucl. Materials* **437**, 240 2013
32. D. Yun, J. Rest, W. Zhang, X. Xie, W. Liu, and L. Gu, *J. Nucl. Materials* **540**, 152409 (2020).
33. W. Zhang, D. Yun, and W. Liu, *Materials* **12**, 2354 (2019).

34. G. Smirnov and V. Stegailov, *J. Phys.: Cond. Mat.* **31**, 235704 (2019).
35. D. E. Smirnova, A. Y. Kuksin, S. V. Starikov, V. V. Stegailov, Z. Insepov, J. Rest, and A. M. Yacout, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21**, 035011 2013
36. D. Yun, Y. Miao, R. Xu, Z. Mei, K. Mo, W. Mohamed, B. Ye, M. J. Pellin, and A. M. Yacout, *J. Nucl. Materials* **471**, 272 2016
37. B. Beeler, S. Hu, Y. Zhang, and Y. Gao, *J. Nucl. Materials* **530**, 151961 (2020).
38. B. Beeler, M. W. Cooper, Z.-G. Mei, D. Schwen, and Y. Zhang, *J. Nucl. Materials* **543**, 152568 (2021).
39. J. French and X.-M. Bai, *J. Nucl. Materials* **565**, 153744 (2022).
40. I. Novoselov, A. Yanilkin, A. Shapeev, and E. Podryabinkin, *Comp. Mat. Sci.* **164**, 46 (2019).
41. R. Ryltsev and N. Chtchelkatchev, *J. Mol. Liq.* **349**, 118181 (2022).
42. A. Stukowski, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18**, 015012 (2010).
43. Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов, *Мат. Мод.* **24**, 3 (2012).
44. A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen et al., *Computer Physics Communications* **271**, 108171 (2022).
45. A. Shamsutdinov, M. Khalilov, T. Ismagilov, A. Piryugin, S. Biryukov, V. Stegailov, and A. Timofeev, in *International Conference on Mathematical Modeling and Supercomputer Technologies* (Springer, 2020), p. 401.
46. W. Jäger, R. Manzke, H. Trinkaus, G. Crecelius, R. Zeller, J. Fink, and H. Bay, *J. Nucl. Materials* **111**, 674 (1982).
47. M. Methfessel, D. Hennig, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 4816 (1992).
48. W. Tyson, *Canadian Metal. Quart.* **14**, 307 (1975).
49. Z. Insepov, J. Rest, A. Yacout, A. Y. Kuksin, G. Norman, V. Stegailov, S. Starikov, and A. Yanilkin, *J. Nucl. Materials* **425**, 41 (2012).
50. V. V. Dremov, P. V. Chirkov, and A. V. Karavaev, *Sci. Rep.* **11**, 1 (2021).
51. D. Seitov, K. Nekrasov, A. Y. Kupryazhkin, S. Gupta, and A. Usseinov, *Phys. Res. Sec. B* **476**, 26 (2020).
52. N. Kondratyuk, V. Nikolskiy, D. Pavlov, and V. Stegailov, *Int. J. High Perf. Comp. Appl.* **35**, 312 (2021).
53. A. Leenaers, W. Van Renterghem, and S. Van den Berghe, *J. Nucl. Materials* **476**, 218 (2016).
54. H. Xie, N. Gao, K. Xu, G.-H. Lu, T. Yu, and F. Yin, *Acta Materialia* **141**, 10 (2017).
55. A. V. Nazarov, A. A. Mikheev, and A. P. Melnikov, *J. Nucl. Materials* **532**, 152067 (2020).