

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



ПОЛОВНИКОВ ПАВЕЛ ВАСИЛЬЕВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В  
ЯДЕРНОМ ТОПЛИВЕ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ**

2.4.9 – Ядерные энергетические установки,  
топливный цикл, радиационная безопасность

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
к.ф.-м.н. В.И. Тарасов

Москва – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ .....	2
Введение .....	5
Актуальность .....	5
Цель и задачи исследования .....	6
Научная новизна работы .....	7
Теоретическая и практическая значимость .....	7
Положения, выносимые на защиту .....	8
Степень достоверности и апробации результатов .....	9
Личный вклад автора .....	9
Апробация работы .....	9
Публикации .....	10
Структура и объем работы .....	10
1 Процессы, происходящие в ядерном топливе при облучении и их моделирование с помощью топливных кодов .....	11
1.1 Изменения, происходящие в ядерном топливе при облучении .....	11
1.2 Радиационно-стимулированные процессы в материале ядерного топлива .....	12
1.2.1 Основные типы радиационных повреждений .....	12
1.2.2 Радиационно-стимулированная диффузия .....	15
1.2.3 Мгновенный выход ПД из топлива .....	15
1.3 Эволюция пористости в ядерном топливе .....	16
1.3.1 Основные виды газового распухания топлива .....	17
1.3.2 Внутризеренная пористость (ВЗП) .....	19
1.3.3 Межзеренная пористость (МЗП) .....	19
1.3.4 Зона высокого выгорания на периферии топливной таблетки $UO_2$ .....	20
1.3.5 Аномальное распухание некоторых интерметаллических соединений в исследовательских реакторах .....	22

2	Радиационно-стимулированные процессы переноса в материале ядерного топлива.....	25
2.1	Описание радиационно-стимулированных процессов, происходящих в ядерном топливе при облучении .....	25
2.2	Модели кода MFPR для описания атермального механизма диффузии и радиационно-стимулированного выхода ПД из топлива .....	27
2.3	Параметры моделей выхода ПД для механизмов отдачи и выбивания .....	30
2.4	Параметры для моделей атермальной диффузии .....	33
2.5	Выводы о результатах моделирования радиационно-стимулированных процессов переноса в материале ядерного топлива .....	35
3	Механизмы роста и коагуляции радиационных пор и пузырей.....	37
3.1	Коагуляция подвижных броуновских частиц в рамках теории Ланжевена.....	37
3.1.1	Рассмотрение подвижных броуновских частиц на основе теории Ланжевена ..	38
3.1.2	Скорость столкновения Броуновских частиц .....	40
3.1.3	Скорость столкновения частиц разного размера.....	49
3.1.4	Выводы о результатах моделирования ланжевенской коагуляции .....	52
3.2	Коагуляция крупных пор в рим-зоне облученного UO <sub>2</sub> топлива в тепловых реакторах .....	54
3.2.1	Исследования рим-зоны и структуры высокого выгорания.....	54
3.2.2	Усовершенствованная кинетическая модель коагуляции пор в зоне высокого выгорания .....	56
3.2.3	Стохастический подход .....	62
3.2.4	Выводы о результатах моделирования коагуляции крупных пор в рим-зоне облученного UO <sub>2</sub> топлива в тепловых реакторах .....	67
3.3	«Взрывное распухание» в интерметаллическом топливе.....	68
3.3.1	Описание наблюдений взрывного распухания при экспериментах .....	69
3.3.2	Описание в приближении среднего поля .....	72
3.3.3	Статистический подход.....	77
3.3.4	Численные результаты .....	80
3.3.5	Обсуждение полученных результатов.....	84

3.3.6 Выводы о моделировании эффекта интенсивного распухания в интерметаллическом топливе.....	85
4 Заключение.....	87
5 Благодарности.....	88
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	89
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	90
6 Приложения.....	99
6.1 Приложения для расчета коагуляции крупных пор в рим-зоне облученного $UO_2$ топлива в тепловых реакторах.....	99
6.1.1 Расчет неучтенного заметаемого объема в случае с мультимодальным подходом.....	99
6.1.2 Поправка первого порядка к приближению среднего поля.....	100
6.2 Приложение к моделированию «Взрывного распухания» в интерметаллическом топливе.....	102
6.2.1 Вклад тройных столкновений в уравнение скорости коагуляции.....	102

## **Введение**

### **Актуальность**

Ядерное топливо – ключевой элемент ядерной энергетики, составляющей значительную часть энергобаланса современной промышленности. Количество атомных электростанций в России и в мире неуклонно возрастает, при этом одновременно повышаются требования к безопасности используемых объектов ядерной энергетики. В ИБРАЭ РАН проводятся фундаментальные исследования в сфере обеспечения безопасности атомной энергетики, при этом основная используемая методология – комплексный анализ безопасности объектов атомной энергетики с использованием современных компьютерных технологий. Это выражается в разработке современных компьютерных кодов, описывающих процессы, происходящие в ядерных реакторах и других объектах ядерного топливного цикла.

Центральным элементом активной зоны большинства промышленных реакторов является стержневой тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ) с находящимся внутри ядерным топливом. В ИБРАЭ РАН разрабатываются расчетные коды БЕРКУТ-У [1, 2] и SFPR [3] для описания термомеханических и физико-химических процессов в ТВЭлах при их эксплуатации в реакторах на быстрых и тепловых нейтронах. В России также разрабатываются и активно используются другие ТВЭльные коды: для тепловых реакторов — СТАРТ (АО "ВНИИНМ") [4], РТОП (АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ») [5]; для быстрых реакторов — КОРАТ (АО "ВНИИНМ") [6, 7], ДРАКОН (АО «ГНЦ РФ-ФЭИ»).

Актуальность развития моделей в ТВЭльных кодах обусловлена необходимостью повышения точности прогнозирования поведения ТВЭлов в различных режимах эксплуатации. Подходы, используемые при разработке кодов ИБРАЭ РАН, основаны на современных физических моделях, описывающих физические процессы, происходящие в ТВЭле и топливе, и реализации этих моделей в виде математических алгоритмов. Отличительным компонентом ТВЭльных кодов БЕРКУТ-У и SFPR является механистический модуль MFPR [8, 9], также разрабатываемый в ИБРАЭ РАН, для описания поведения топлива различных видов и в различных реакторных режимах, включая аварийные. Уравнения, описывающие состояние топлива, содержат большое количество микроскопических параметров, экспериментальные данные о которых ограничены или отсутствуют, особенно для перспективных видов топлива. Соответственно, возникает задача оценки или расчета таких параметров.

Данная задача может быть решена путем применения современных методов атомистического моделирования (Молекулярная Динамика, Кинетический метод Монте-Карло, и др.), которые помогают избежать проведения соответствующих дорогостоящих экспериментов. Использование микропараметров, найденных с помощью таких дополнительных расчетов, позволяет точнее описывать процессы, происходящие в топливе под облучением.

Кроме того, по мере развития теории и появления новых экспериментальных данных возникает необходимость в разработке новых математических моделей, описывающих процессы в топливе, и включения их в топливный код. Это увеличивает надежность и предсказательную способность кода, что может быть использовано для повышения эффективности и безопасности ядерных установок, оптимизации топливного цикла и обеспечения радиационной безопасности.

Диссертация посвящена решению таких задач и практическому применению полученных результатов.

### **Цель и задачи исследования**

Цель диссертационного исследования – разработка усовершенствованных математических моделей, описывающих влияние нейтронного облучения на микроструктуру и параметры ядерного топлива и на выход продуктов деления из топлива, и последующее внедрение результатов в топливный модуль MFPR твэльных кодов SFPR и БЕРКУТ.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

- определение параметров радиационно-стимулированной диффузии в нитридном топливе;
- определение параметров мгновенного выхода продуктов деления из материала ядерного топлива под оболочку твэла по механизмам отдачи (recoil) и выбивания (knockout);
- разработка, верификация и валидация моделей, описывающих механизмы роста и коагуляции радиационных пор и пузырей в ядерном топливе под облучением, имплементация в топливный код MFPR:
  - а) разработка модели коагуляции подвижных внутризеренных пузырей на основе теории Ланжевена;

б) разработка модели коагуляции малоподвижных крупных пор в рим-зоне облученного топлива  $UO_2$  в тепловых реакторах;

в) разработка моделей, описывающих «взрывное» распухание интерметаллидного уранового топлива;

–внедрение полученных результатов в топливные коды MFPR и БЕРКУТ.

### **Научная новизна работы**

Рассчитаны коэффициенты атермальной (радиационно-стимулированной) диффузии для нитридного топлива на основе совместного использования методов Монте-Карло и молекулярной динамики. С помощью свободно распространяемого программного пакета SRIM [10] (англ. Stopping and Range of Ions in Matter) рассчитаны физические параметры, необходимые для описания механизмов мгновенного выхода продуктов деления из приповерхностной области топливной таблетки для нитридного и оксидного видов топлива.

Разработана модель коагуляции подвижных внутризеренных пузырей на основе теории Ланжевена, позволяющая обосновать и уточнить существующие модели броуновской коагуляции пузырей и распухания топлива, использующие упрощенные подходы теории случайных блужданий. На основе разработанной модели получены более точные по сравнению с упрощенными подходами корреляционные выражения для ядра парных столкновений в уравнении Смолуховского, которые могут быть также применены для решения задач коагуляции аэрозолей, образующихся в результате выхода продуктов деления в атмосферу под защитной оболочкой реакторной установки.

Развита теория коагуляции малоподвижных пор на основе модели их слияния в процессе роста. На основе проведенных исследований разработана модель коагуляции крупных пор в периферийной области таблетки («рим-зоне») облученного топлива  $UO_2$  в реакторах на тепловых нейтронах, а также более сложная модель, описывающая «взрывное» распухание интерметаллидных соединений урана в процессе облучения в исследовательских реакторах. Для новых моделей разработана численная схема с применением метода Монте-Карло, выполнена верификация и валидация моделей на имеющихся экспериментальных данных.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Найденные значения микропараметров внедрены в усовершенствованный твэльный код БЕРКУТ-У, аттестованный до 12% тяжелых атомов, и используются при

выполнении расчетных обоснований безопасности РУ БРЕСТ-ОД-300, БР-1200 и БН-1200М в составе интегрального кода ЕВКЛИД/V2. Модели, описывающие эволюцию пористости в рим-зоне, включены в код SFPR/C++, являющегося модулем аттестованных кодов ТИТАН-1 и ТИТАН-2, которые используются для расчетного моделирования энергетических реакторов типа ВВЭР с оксидным топливом.

Полученные результаты позволили уточнить микроскопические параметры, используемые в моделях топливного модуля и, тем самым, расширить диапазон моделируемых процессов указанных кодов. В частности, усовершенствованные модели позволяют более точно описывать процессы образования газонаполненных пор и пузырей, и, как следствие, более адекватно описывать изменение теплофизических свойств топлива под облучением. Найденные коэффициенты атермального компонента самодиффузии в ядерном топливе позволяют более точно описывать процессы, происходящие на микроуровне, в частности поведение точечных дефектов и ГПД. Параметры радиационного выбивания продуктов деления из топлива использовались для анализа результатов ампульных тестов по измерению выхода радиоактивных изотопов из облученного СНУП-топлива.

Полученные с помощью моделирования методом Монте-Карло результаты позволили описать распухание топлива  $UO_2$  в периферийной зоне топливной таблетки. Кроме этого разработанная техника позволила объяснить явление «взрывного» распухания, наблюдавшееся в интерметаллидном топливе, что является важным критическим фактором, влияющим на безопасность эксплуатации топлива в исследовательских реакторах.

### **Положения, выносимые на защиту**

Ниже приводятся положения, выносимые на защиту:

- значения баллистических множителей, определяющих коэффициенты атермальной диффузии атомов U и N в топливе UN;
- параметры прямого выхода продуктов деления из приповерхностной области топливного стержня;
- интерполяционные выражения для ядер парных столкновений броуновских частиц, рассчитанные на основе теории Ланжевена;

- математическое обоснование и уточнение аналитического выражения, описывающего поведение пористости в рим-зоне, для его использования в топливном коде MFPR;

- математическая модель аномального роста пористости в интерметаллидном топливе, облучаемом в исследовательских реакторах.

### **Степень достоверности и апробации результатов**

Достоверность и обоснованность результатов работы подтверждается:

- сравнением полученных аналитических зависимостей с результатами численного моделирования аналогичных систем;

- сравнением получаемых расчетных результатов с имеющимися экспериментальными данными;

- соответствием полученных результатов и выводов (в том числе для хорошо изученных видов топлива) общепринятым понятиям, отраженным в научной литературе.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в:

- участии в постановке задач исследований, анализе литературы и обобщении результатов исследований других авторов;

- проведении молекулярно-динамических расчетов с помощью пакета прикладных программ LAMMPS и Монте-Карло расчетов с помощью пакета SRIM;

- выводе аналитических зависимостей, связывающих концентрацию пор с пористостью в рим-зоне облученного топлива и в интерметаллидных видах топлива;

- разработке численной схемы на основе метода Монте-Карло для моделирования эволюции пористости в материале топлива и интерпретации результатов расчетов;

- имплементации разработанных моделей, полученных зависимостей и рассчитанных параметров в топливный код MFPR.

### **Апробация работы**

Результаты диссертации докладывались автором и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

- школа молодых ученых ИБРАЭ РАН в 2013, 2014, 2017, 2018 гг. (г. Москва, Россия);
- 13я международная конференция «WWER Fuel Performance, Modelling and Experimental Support». Несебыр, Болгария, 2019;
- отраслевой семинар «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники». Обнинск, 2024 г.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 4 научных работы в международных журналах, индексируемых в международной базе данных Scopus и входящих в Russian Science Citation Index.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из Введения, 3 Глав, Заключения, списка литературы из 170 библиографических ссылок. Общий объем работы составляет 104 страницы, включая 7 таблиц и 32 рисунка.

# 1 Процессы, происходящие в ядерном топливе при облучении и их моделирование с помощью топливных кодов

## 1.1 Изменения, происходящие в ядерном топливе при облучении

Появление первых ядерных реакторов в середине прошлого века и последующее активное развитие атомной энергетики стало стимулом для развития физики радиационных повреждений и процессов, происходящих в твердых телах при облучении. При облучении в активных зонах реакторов материал ядерного топлива находится в сложных температурных и радиационных условиях. Воздействие облучения на твердые тела приводит к непрерывной генерации точечных дефектов в матрице, которые способствуют развитию линейных, плоскостных и пространственных дефектов, рисунок 1.1.1.

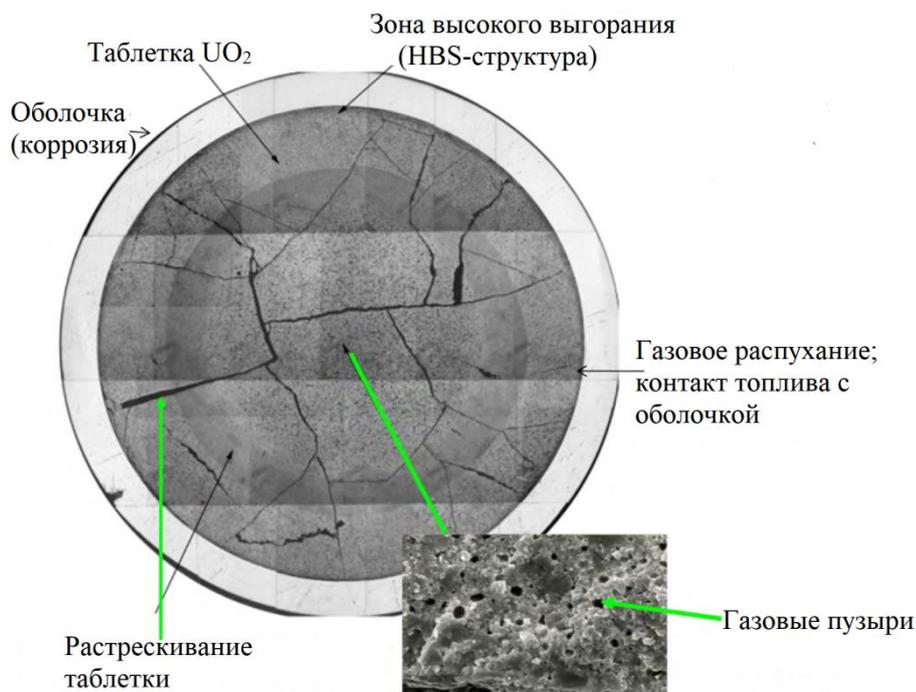


Рисунок 1.1.1 – Общий вид характерных зон, образующихся в процессе облучения ядерного топлива

Поведение топливного материала и происходящие в нем явления при таких условиях существенно отличаются от того, что происходит с топливом вне реактора. Это обусловлено сложным взаимодействием большого числа взаимосвязанных физических, химических и термомеханических процессов, которые протекают в топливе. Для понимания влияния облучения на ядерное топливо проводится большое количество экспериментальных исследований. Данные исследования показывают значительные

изменения в геометрии, размерах, составе и микроструктуре топлива, вызванные облучением.

Диоксид урана является самым распространенным материалом, используемым в качестве ядерного топлива, поэтому понимание процессов в  $UO_2$  имеет особое значение для безопасной и эффективной эксплуатации ядерных энергетических установок. Широкое распространение этого ядерного топлива связано с его устойчивостью к облучению, перепадам температур и изменениям химического состава. Для обеспечения безопасной работы топлива при увеличении его выгорания необходимо в первую очередь понимать, как продукты деления влияют на теплопроводность [11, 12], микроструктуру [13] и распухание [14, 15] топлива. Особой проблемой при облучении ядерного топлива является выход благородных газов (ксенона и криптона) из топливного сердечника в зазор между топливом и оболочкой. Выход газообразных продуктов деления (ГПД) приводит к увеличению давления в зазоре и уменьшению его теплопроводности [16]. Высокие температуры, возникающие из-за низкой теплопроводности в зазоре, приводят к росту температуры топлива, что, увеличивает риск его плавления. Более того, это способствует увеличению подвижности продуктов деления в топливе и их дополнительному выходу [17–19] в зазор, что еще сильнее ускоряет описанные процессы. Нежелательным следствием продолжающегося выхода ГПД является также риск разрушения материала оболочки, что является одним из критических факторов безопасности эксплуатации ядерного реактора.

## **1.2 Радиационно-стимулированные процессы в материале ядерного топлива**

### **1.2.1 Основные типы радиационных повреждений**

Современные исследования радиационного воздействия на ядерное топливо (в частности, диоксида урана  $UO_2$ ) позволяют выделить несколько взаимосвязанных процессов, определяющих изменение его свойств в реакторных условиях. Эти изменения носят комплексный характер и могут существенно влиять на работоспособность тепловыделяющих элементов. Основным повреждающим фактором являются осколки деления – высокоэнергетические (60–100 МэВ) и сильно ионизированные (заряд  $\sim 20+$ ) частицы. При пробеге в 6–10 мкм в материале топлива они полностью теряют энергию, создавая микрзоны экстремального нагрева, где локальная температура может кратковременно достигать значений  $3000^\circ\text{C}$ . Этот процесс длится около  $10^{-11}$  секунд и приводит к необратимым изменениям микроструктуры материала. В процессе пролета

осколков деления выбиваются атомы из узлов кристаллической решетки, образуя так называемые первичные выбитые атомы (ПВА).

Взаимодействие осколка деления с материалом топливной матрицы можно разделить на два этапа: электронное и баллистическое торможение [20]. Первоначально фрагмент деления,двигающийся с большой кинетической энергией, взаимодействует с электронной подсистемой материала среды, передавая энергию за счет ионизации среды, что локально повышает температуру вплоть до расплавления (рисунок 1.2.2). По мере замедления фрагмента деления всё больше проявляется его баллистическое взаимодействие с атомами решетки, которое сопровождается образованием первичных выбитых атомов (ПВА), а также атомов смещения высоких порядков. Эти этапы должны рассматриваться отдельно при атомистическом моделировании тепловых пиков и каскадных областей [20–25]. Таким образом, при пролете осколка деления можно выделить две характерные зоны повреждений (рисунок 1.2.3):

– тепловые пики (англ. *thermal spikes*) – локальные цилиндрические области диаметром  $\sim 100\text{\AA}$  с перегретой (или даже расплавленной) решеткой;

– области смещений (англ. *displacement spikes*) – участки с хаотичным расположением атомов, включающие в себя каскады смещений с разветвленными цепочками образованных точечных дефектов.

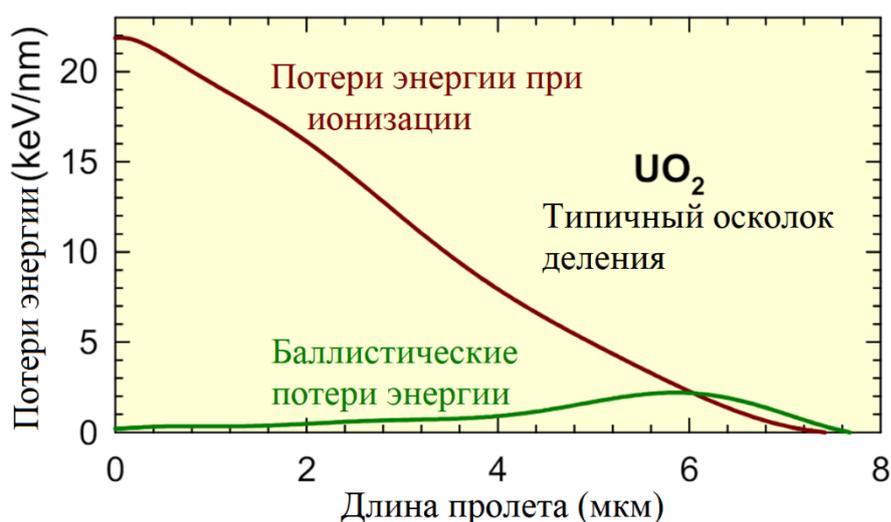


Рисунок 1.2.2 – Зависимость потерь энергии осколка деления в зависимости от длины пролета. В конце пролета большая часть оставшейся энергии отдается атомам решетки

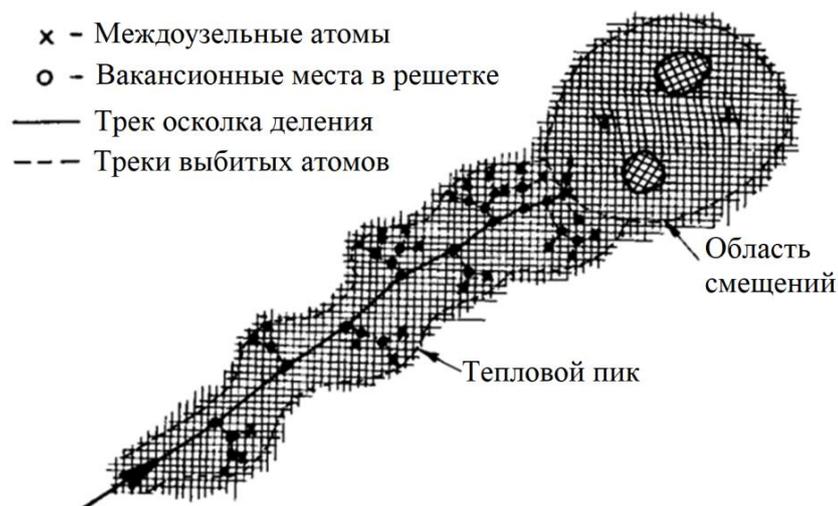


Рисунок 1.2.3 – Схематичное изображение пролета осколка деления в кристаллической решетке

Первичные выбитые атомы, образующиеся при столкновении осколков деления с атомами кристаллической решётки в области смещений, обладают энергией, достаточной для выбивания других атомов, что может порождать целые каскады смещений. В результате возникновения таких каскадов интенсивно образуются точечные дефекты — вакансии и междоузлия. Большая часть из них сразу рекомбинирует в первые моменты времени после возникновения, а оставшиеся точечные дефекты влияют на эволюцию микроструктуры материала (рисунок 1.2.4). Экспериментально обнаружено, что такие локальные нарушения становятся центрами последующей рекристаллизации.

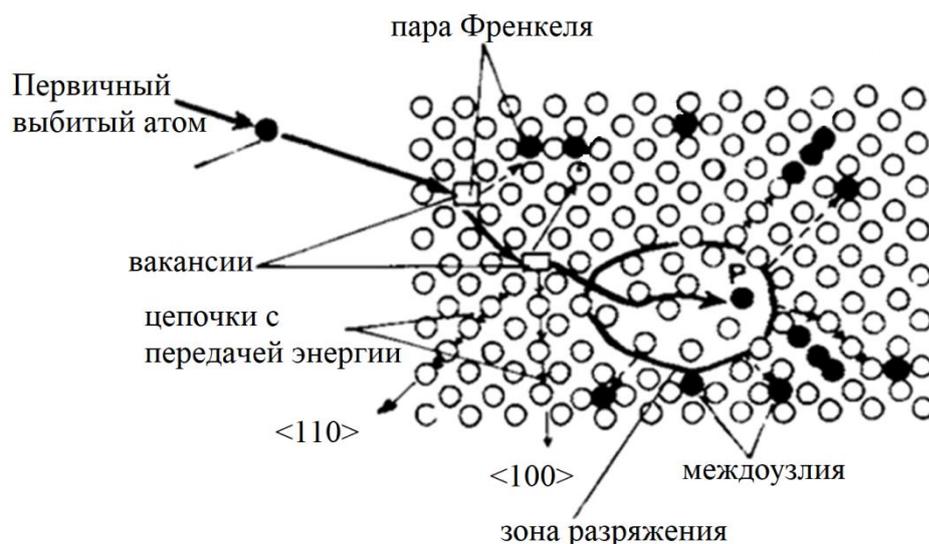


Рисунок 1.2.4 – Образование различных типов дефектов кристаллической решетки в результате пролета первичного выбитого атома

Особую проблему представляет накопление газообразных продуктов деления, практически нерастворимых в матрице  $UO_2$ . Их концентрация растет с увеличением выгорания, что приводит к образованию газовых пузырей, радиационному распуханию, изменению теплопроводности. Образующиеся точечные дефекты и газовые атомы активно диффундируют в топливной матрице, причем этот процесс существенно интенсифицируется под действием облучения.

### 1.2.2 Радиационно-стимулированная диффузия

J. Turnbull (Дж. Турнбулл) и соавторы [26] систематизировали диффузионные процессы атомов ГПД в облученном топливе, выделив три температурных режима:

- высокотемпературный ( $>1400^\circ\text{C}$ ) – подвижность атомов в первую очередь обусловлена их тепловым движением (обычная тепловая диффузия);
- промежуточный ( $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ ) – ускоренная диффузия атомов, происходящая вследствие непрерывной генерации вакансий;
- низкотемпературный ( $<1000^\circ\text{C}$ ) – атермальный механизм, обусловленный интенсивной ионизацией (плавлением) среды.

На периферии топливных таблеток, где температура топливного сердечника относительно невысока, поведение газообразных продуктов деления в основном определяется низкотемпературным механизмом. В частности, атермальная диффузия может оказывать существенное влияние на перенос и выход продуктов деления из топлива в приповерхностных областях топливных таблеток. Экспериментальные данные Н. Matzke (Г. Матцке) [27] и последующие теоретические работы [20–25] подтвердили, что аналогичные механизмы действуют в некоторых других видах ядерного топлива, хотя их количественные параметры могут существенно различаться. Эти процессы также важно учитывать при переходе на другие виды топлива (например, нитридное или металлическое).

### 1.2.3 Мгновенный выход ПД из топлива

Радиационный выход продуктов деления под оболочку твэла представляет собой важный процесс, возникающий наряду с радиационно-стимулированной диффузией, при делении тяжелых ядер и последующем пролете осколков. С середины прошлого века активно исследуется выход продуктов деления, вызванный пролетом осколков вблизи поверхности топлива. В работе В. Ershler (Б. Эршлер) [28] было продемонстрировано выбивание атомов из поверхностного слоя материала фрагментами деления при

нейтронном облучении. Последующие исследования [29–44] позволили количественно оценить выход атомов урана. Особый интерес представляет механизм выбивания [45], когда продукты деления покидают матрицу совместно с атомами топлива. Его параметры были определены по данным низкотемпературных экспериментов (до 800°C) [45–47], показавших температурную независимость выхода газообразных продуктов деления из  $UO_2$  при низких температурах. Это доказывает радиационную природу процесса, не связанную с тепловым движением атомов [48–52].

Радиационный выход продуктов реализуется через два основных механизма:

– прямой выход (механизм отдачи, англ. *recoil*), при котором образованный в результате деления осколок вылетает за пределы топливной матрицы за счет запасённой кинетической энергии;

– механизм выбивания (англ. *knockout*), при котором ранее накопленные продукты деления в зоне, граничащей с открытой пористостью, выбиваются из топлива вследствие каскадных столкновений, порожденных пролетающими осколками.

В Главе 2 приведены результаты моделирования описанных выше процессов. Были рассчитаны параметры моделей для более точного описания радиационного переноса вещества, что является существенным для описания поведения топлива под облучением.

### 1.3 Эволюция пористости в ядерном топливе

Одной из важнейших характеристик ядерного топлива является пористость. Уже на этапе изготовления топливных таблеток материал топлива имеет пористую структуру, которая формируется в процессе прессования и спекания таблеток. При эксплуатации ядерного топлива в составе твэлов микроструктура пористости заметно меняется: одни поры исчезают, другие увеличиваются в размерах и сливаются, а также образуются новые поры (рисунок 1.1.1). Изменение плотности топлива при облучении обусловлено процессами спекания и распухания, которые связаны с рождением и миграцией вакансий.

В процессе облучения ядерного топлива нейтроны и осколки деления генерируют вакансии, которые способны коагулировать, образуя поры. Последующее взаимодействие образованных пор с газообразными продуктами деления может приводить к формированию стабильных газонаполненных пузырей. Интенсивность указанных процессов определяется главным образом температурой облучения, глубиной и скоростью выгорания.

Необходимо отметить, что помимо газового распухания, значительный вклад в изменение объема топлива вносит твердотельное распухание, обусловленное увеличением количества атомов при делении ядер урана. Количественная оценка данного эффекта осложнена неоднородным поведением продуктов деления, которое зависит от температуры, микроструктуры топлива и распределения энерговыделения. Продукты деления могут находиться в виде твердого раствора в матрице топлива, а также формировать включения вторичных фаз. В инженерных расчетах для тепловых реакторов твердое распухание  $UO_2$  обычно принимается равным 0,4% от исходного объема на каждый процент выгорания.

Спекание топлива активируется термическими и радиационными воздействиями. Термическое спекание протекает за счет объемной диффузии вакансий от пор к границам зерен за счет разности химических потенциалов вакансий вблизи поверхностей пор и границ зерен. Радиационное уплотнение связано с воздействием осколков деления, которые приводят к локальному перераспределению («выбиванию») вакансий из пор в матрицу топлива. Из крупных пор (с размером более 10 нм) происходит выбивание вакансий, а мелкие поры могут полностью разрушаться при пролете вблизи них осколка деления. Облучение поддерживает повышенную концентрацию вакансий у поверхности пор, ускоряя их миграцию к границам зерен и спекание. Механизм уплотнения зависит от температуры топлива, скорости деления и размера зерен.

В Главе 3 представлено развитие новых моделей для описания поведения различных видов пористости и пузырей в ядерном топливе при облучении.

### 1.3.1 Основные виды газового распухания топлива

Газовое распухание топлива возникает вследствие образования газонаполненных пор/пузырей и эволюции имеющейся в топливе пористости, что приводит к увеличению объема топлива и уменьшению газового зазора между топливным сердечником и оболочкой. При высоких выгораниях зазор может исчезнуть полностью, что приводит к механическому взаимодействию топлива с оболочкой, увеличивая механические напряжения в оболочке твэла и вызывая ее деформацию. Объем газового пузыря определяется количеством образующих его вакансий, при этом давление газа в пузыре определяется отношением числа атомов газа к количеству вакансий. В общем случае это отношение зависит от концентрации вакансий и газовых атомов, образующихся в топливной матрице, и их подвижности в решетке. Если поры образованы только вакансиями, то говорят о чисто вакансионном распухании. Такое распухание может наблюдаться в экспериментах при облучении топливных материалов электронами и

ионами. В случае облучения ядерного топлива нейтронами с непрерывным делением тяжелых ядер в топливной матрице всегда будут присутствовать практически нерастворимые атомы благородных газов, которые в совокупности с вакансиями будут образовывать газонаполненные поры. Давление газа  $P$  в равновесных порах радиуса  $R$  складывается из давления поверхностного натяжения стенок пузыря  $2\gamma/R$ , где  $\gamma$  – поверхностное натяжение, и внешнего давления  $P_0$ :  $P = 2\gamma/R + P_0$ . Допущение о равновесности газовых пузырей подразумевает, что отклонения давления от равновесного значения быстро компенсируются изменением числа вакансий. При этом скорость изменения размеров пузырей определяется скоростью стекания в них газовых атомов, что и контролирует кинетику распухания.

Экспериментальные исследования (металлография и электронная микроскопия) позволяют выделить в облученном топливе два различных класса газовых пузырей [53]:

1) Внутризеренные пузыри, характеризующиеся стабилизированным размером (до 10 нм), сферической формой, равномерным пространственным распределением и большим внутренним давлением;

2) Межзеренные пузыри, характеризующиеся низким внутренним давлением, линзовидной формой, размер которых увеличивается с ростом выгорания вплоть до значений, сопоставимых с размерами топливного зерна (обычно несколько микрон).

Межзеренные пузыри вносят доминирующий вклад в газовое распухание за счет их значительного объема. Механизмы зарождения и эволюции внутризеренной и межзеренной пористости значительно отличаются друг от друга, поэтому развитие данных систем логично рассматривать по отдельности.

Отдельно следует упомянуть пористость в так называемой рим-зоне ядерного топлива на периферии топливного сердечника. Эта область характеризуется экстремальными значениями выгорания и пониженными температурами, что вызывает изменения микроструктуры — образование субмикронных зерен с одновременным образованием и слиянием (коагуляцией) газовых пузырей. Кроме этого экспериментально было обнаружено, что в некоторых интерметаллических соединениях урана при большом выгорании может возникать ускоренное распухание с увеличением объема топлива на несколько десятков процентов. Во всех перечисленных случаях эволюция пористости обусловлена зарождением, ростом и слиянием газонаполненных пор, при этом внешние условия (температура, облучение, напряжения) могут либо ускорять, либо подавлять эти процессы.

Различные механизмы коагуляции пор рассмотрены в Главе 3.

### 1.3.2 Внутризеренная пористость (ВЗП)

На образование и эволюцию внутризеренной пористости влияют такие факторы как температура, скорость деления, время облучения и локальные особенности микроструктуры топливной матрицы. К основным закономерностям зарождения ВЗП можно отнести наличие инкубационного периода, который выражается в том, что видимые пузыри образуются только после определенного выгорания. Это может быть связано с тем, что в матрице должно накопиться достаточное количество атомов газа для начала зародышеобразования пузырей. Температурная зависимость параметров ВЗП выражена слабо, однако можно отметить уменьшение концентрации пузырей и увеличение их размеров с ростом температуры, что может объясняться повышенной подвижностью образованных пузырей с их последующей коагуляцией. Скорость увеличения концентрации пузырей возрастает при повышении скорости деления (скорости выгорания), при этом их средний размер уменьшается. Внутризеренные пузыри часто наблюдаются возле структурных аномалий внутри топливной матрицы; так, например, наблюдалось выстраивание пузырей вдоль треков осколков деления, на дислокациях и т.п.

Кроме механизмов образования и роста пузырей существует механизм перерастворения атомов газа из пузырей в матрицу, связанный как с тепловым пиком, так и с образованием каскадов смещений при прохождении осколков деления через материал [54, 55]. Данный процесс моделировался в исследованиях на основе методов молекулярной динамики [56–58], в которых было установлено, что вероятность перерастворения существенно зависит от геометрии взаимодействия трека осколка с пузырем, его размера и величины переданной энергии. Было показано, что удаление трека относительно центра пузыря значительно снижает эффективность перерастворения по сравнению с центральным попаданием. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными подтвердило вывод о том, что доминирующим механизмом перерастворения в  $UO_2$  является тепловой пик, а не каскады атомных смещений.

### 1.3.3 Межзеренная пористость (МЗП)

Межзеренные пузыри в топливе могут достигать размеров в несколько микрометров, при этом давление газа в таких пузырях остается относительно малым. Их линзообразная форма определяется соотношением поверхностных натяжений на границе зерна и свободной поверхности. С увеличением выгорания и температуры растут количество и размер межзеренных пузырей, причем при более высоких температурах их

образование начинается при меньших значениях выгорания. Накопление газа в пузырьках на границах зерен происходит преимущественно за счет диффузии атомов из окружающих зерен.

Атомы газа в таких пузырьках также подвержены радиационному перерастворению, интенсивность которого пропорциональна плотности газа в пузырьке и скорости делений в топливе. Основные механизмы перерастворения, как и для внутриверенных пузырьков, описанных выше, включают прямое столкновение осколков деления с атомами газа (механизм Нельсона [59]) и локальный нагрев материала вследствие пролета осколков деления [56–58]. Таким образом, эволюция межзеренной пористости определяется комплексным воздействием температурных, радиационных и диффузионных факторов, которые могут быть описаны через соответствующие микроскопические параметры.

Увеличение концентрации пузырьков приводит к их слияниям и образованию системы связанных каналов [60–64], которые при дальнейшей эволюции могут соединиться со свободным объемом под оболочкой, образуя так называемые каналы открытой пористости. Пороговое значение распухания во многом зависит от размеров и формы зерен, величине их поверхности и т.п. После образования каналов открытой пористости, газообразные продукты деления проникают через них в газовый зазор ТВЭЛ, повышая давление и снижая теплопроводность зазора.

#### 1.3.4 Зона высокого выгорания на периферии топливной таблетки $UO_2$

Современные разработки ядерного топлива и тепловыделяющих элементов направлены на достижение высоких степеней выгорания с целью минимизации объема отработавшего топлива. Экспериментальные исследования выявили существенную неоднородность выгорания по радиусу топливной таблетки: в периферийных областях локальное выгорание может превышать среднее значение в 2-3 раза при относительно низких рабочих температурах. При достижении локального выгорания свыше  $\approx 50$  ГВт·сут/т и температуре ниже  $\approx 1100^\circ\text{C}$  наблюдается образование характерной структуры высокого выгорания (рим-зона, рисунок 1.3.5), состоящей из субмикронных зерен и развитой системы микронных пор [65–70].

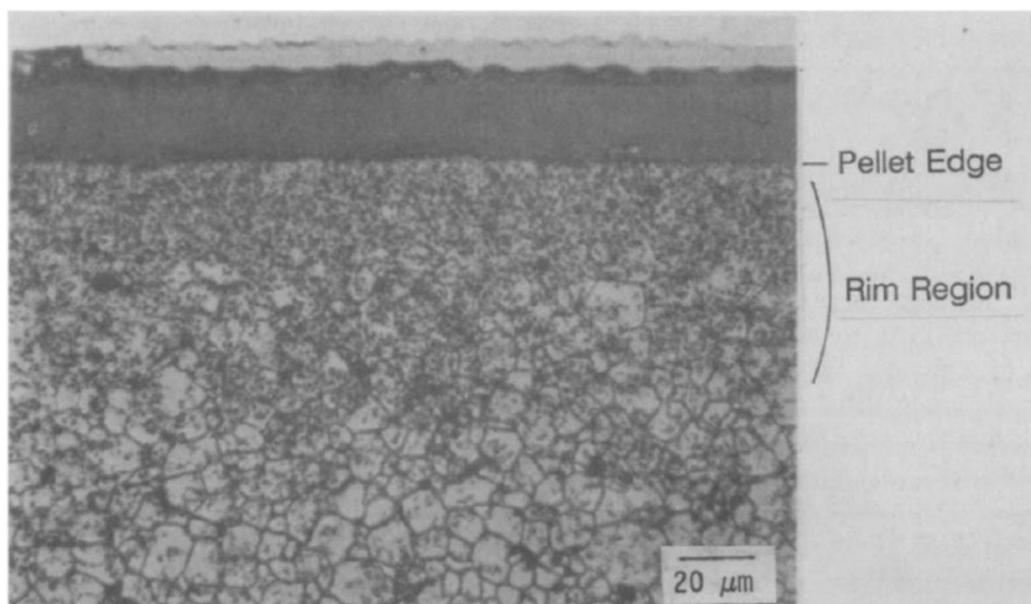


Рисунок 1.3.5 – Пример рим-зоны топливной таблетки для среднего выгорания 54 ГВт·сут/т [71]

Формирование рим-зоны представляет значительный интерес с точки зрения эксплуатационных характеристик топлива. Процесс рекристаллизации с образованием мелкозернистой структуры приводит к существенным изменениям свойств материала:

- сокращению диффузионных путей;
- увеличению суммарной площади границ зерен;
- ускоренному росту межзеренных газовых пузырей.

Несмотря на наличие ряда механистических моделей [72–84], полное теоретическое описание процессов образования рим-зоны в диоксиде урана остается не завершенным. Наибольшие дискуссии в научном сообществе вызывает природа формирования субмикронной зеренной структуры [85–88]. Экспериментально установлено, что с ростом выгорания происходит увеличение пористости, причем в образцах с экстремально высоким локальным выгоранием наблюдаются аномально крупные поры размером 4-10 мкм и более [89]. Данный фактор имеет принципиальное значение, поскольку пористость существенно влияет на ключевые эксплуатационные характеристики, включая теплопроводность и механическую прочность топлива [90, 91]. Кроме того остается открытым вопрос, каким образом происходит слияние крупных неподвижных пор, приводящее к наблюдаемому высокому распуханию топлива в рим-зоне.

Разработка модели эволюции пористости по мере увеличения выгорания в рим-зоне облученного оксидного топлива приводится в разделе 3.2.

### 1.3.5 Аномальное распухание некоторых интерметаллических соединений в исследовательских реакторах

Топливные композиции для исследовательских реакторов должны удовлетворять уникальному сочетанию эксплуатационных требований. В отличие от энергетических реакторов, они должны обеспечивать высокую плотность потока нейтронов при относительно низких рабочих температурах, обычно не превышающих 250°C. Конструктивно такое топливо часто выполняется в виде тонких пластин, защищенных алюминиевым сплавом, что обеспечивает эффективный теплоотвод. Особую актуальность приобретает разработка низкообогащенных топливных композиций, требующая существенного увеличения плотности урана для компенсации снижения уровня обогащения. Ограниченное число материалов сочетает в себе высокую плотность урана с необходимой радиационной стабильностью. В частности, экспериментальные исследования выявили характерные проблемы, связанные с поведением дисперсионных видов топлива при облучении. Наибольшую сложность представляет явление «взрывного» распухания, проявляющееся при достижении определенных уровней выгорания. Это связано с экстремальными условиями эксплуатации, когда плотность деления может достигать  $7 \times 10^{21}$  дел/см<sup>3</sup>, что соответствует значению выгорания ~ 30% т.а.

Сравнительный анализ различных интерметаллических соединений выявил принципиальные различия в их радиационной стойкости. Сплавы с высоким содержанием урана, такие как  $U_3Si$  и  $U_3Fe$ , демонстрируют склонность к образованию макропор размером в несколько микрометров уже при средних выгораниях, что приводит к катастрофическому распуханию и делает их непригодными для практического использования. В то же время соединения с несколько меньшим содержанием урана ( $U_3Si_2$ ) образуют стабильную систему пор размером около 10 нм, что предотвращает взрывной рост объема топливного образца.

Фазовое состояние материала играет критическую роль в его радиационном поведении. Экспериментально установлено, что при температурах ниже 550 К кристаллический  $U_3Si$  подвергается аморфизации под действием облучения. При этом аморфная фаза, образующаяся при 470 К, демонстрирует интенсивное образование микропор и их последующее слияние. В отличие от этого, кристаллическая структура при 620 К сохраняет стабильность и не проявляет склонности к быстрому развитию

пористости. Эти наблюдения подтверждают фундаментальные различия в радиационном поведении кристаллических и аморфных интерметаллических соединений [92].

Ключевым фактором, определяющим работоспособность дисперсионных видов топлива, является поведение газообразных продуктов деления. Растворимость ксенона и криптона в различных интерметаллидах существенно зависит от особенностей их кристаллической структуры. Например, соединение  $UAl_2$  с менее плотной упаковкой атомов демонстрирует лучшую растворяющую способность по сравнению с более компактным  $U_3Si$ . Однако даже наиболее эффективные матрицы ( $UAl_2$ ,  $UAl_x$ ,  $U_3SiAl$ ,  $U_3Si$ ,  $U_3Si_2$ ,  $U_6Fe$  и др.) при рабочих уровнях выгорания содержат ГПД в количествах, значительно превышающих пределы растворимости [93].

Механизм роста газовых пузырей существенно зависит от кинетических параметров системы. При высокой подвижности атомов газа и значительной пластичности матрицы наблюдается интенсивное слияние пузырей с образованием крупных пор. Когда газ не может свободно диффундировать, а пластическое течение материала ограничено, образуется устойчивая система нанопор. Это делает накопление газа более эффективным. Оптимальная микроструктура топлива характеризуется равномерным распределением нанопор и центров нуклеации новых пор, что может обеспечить минимальное распухание для заданного выгорания. Наглядной иллюстрацией этого служит сравнение поведения  $U_3Si$  и других соединений: при одинаковой концентрации ГПД распухание  $U_3Si$  может более чем вдвое превышать показатели других материалов из-за образования и слияния макропор, что в конечном итоге может привести к взрывному росту объема топлива [94] (рисунки 1.3.6 и 1.3.7).

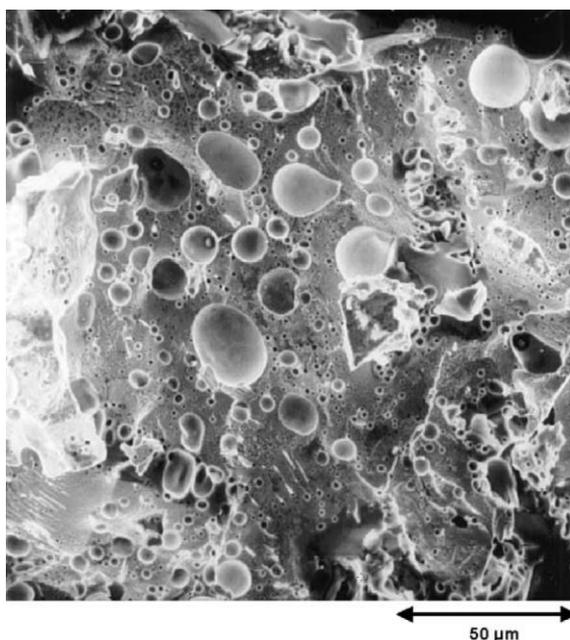


Рисунок 1.3.6 – Морфология газовых пузырей в  $U_3Si$  (73% выгорание,  $4,3 \times 10^{21}$  дел/см<sup>3</sup>)

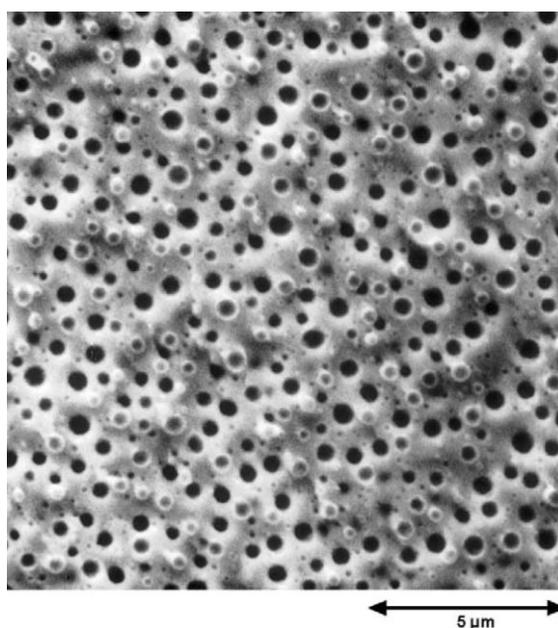


Рисунок 1.3.7 – Морфология газовых пузырей в  $U_3Si_2$  (96% выгорание,  $5,2 \times 10^{21}$  дел/см<sup>3</sup>)

В разделе 3.3 разработана модель, предназначенная для описания развития пористости в описанных видах топлива. Кроме этого проанализирован взрывной рост пористости и рассмотрены возможные факторы, влияющие на данное явление. Представлено сравнение полученных результатов моделирования с данными, полученными в ходе экспериментов, с целью выявления соответствия между теорией и практикой в данной области исследований.

## **2 Радиационно-стимулированные процессы переноса в материале ядерного топлива**

В данной главе приводятся результаты по атомистическому моделированию влияния каскадов столкновений, порождаемых в результате пролетов осколков деления, на материал ядерного топлива при облучении. Моделирование проводилось с совместным использованием методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Полученные результаты, представленные в работах [95, 96], используются в коде MFPR для описания атермальной самодиффузии и прямого механизма выхода ПД из топлива.

### **2.1 Описание радиационно-стимулированных процессов, происходящих в ядерном топливе при облучении**

Многие коммерческие коды, описывающие состояние материала топлива под облучением, используют эмпирические корреляции для описания изменений свойств топливной матрицы. Данный подход обеспечивает высокую скорость расчётов, однако применим только в тех режимах, для которых были получены используемые корреляционные зависимости. Попытки выхода за пределы таких режимов могут приводить к неправильным прогнозам и, как следствие, к усложнению проектных решений. В отсутствие детальных экспериментальных данных для новых видов топлива, таких как карбидное или нитридное топливо, используемых в быстрых реакторах, проблема особенно актуальна для обоснования безопасной эксплуатации топлива в перспективных реакторах нового поколения. В подобных случаях эффективными могут оказаться так называемые механистические подходы, основанные на фундаментальных теоретических представлениях о процессах, протекающих в материалах ядерного топлива. Такие модели обладают повышенной предсказательной способностью по сравнению с эмпирическими или полуэмпирическими моделями и, как следствие, - более широкой областью применимости.

Один из наиболее важных процессов при облучении – образование и перемещение продуктов деления (ПД) в ядерном топливе. Данный процесс приводит к значительным изменениям микроструктуры топлива и его свойств. В процессе облучения в материале топлива увеличивается пористость, возникают микротрещины, меняется теплопроводность и т. д. Эти изменения часто являются ограничивающим фактором для эксплуатации топлива при достижении высоких выгораний. Для более глубокого понимания происходящих процессов и связанных с ними изменений во всем мире

проводятся исследования на основе современных теоретических методов материаловедения и знаний о микроструктуре топлива под облучением.

В ИБРАЭ РАН для решения таких задач разрабатывается код MFPR [97, 98], изначально предназначенный для механистического моделирования поведения оксидного топлива при различных режимах работы реакторов на тепловых нейтронах. Позже код был адаптирован к возможности моделирования оксидного и нитридного топлива в быстрых реакторах и включен в качестве топливного модуля в твэльный код нового поколения БЕРКУТ-У [99]. Модели кода MFPR описывают широкий набор физико-химических процессов в топливе при различных режимах облучения, включая аварийные. В частности, описывается структура кристаллических дефектов и их поведение в топливе. Теплофизические и термохимические свойства облученного топлива оцениваются, исходя из эволюции его микроструктуры. Модели кода содержат широкий набор микроскопических параметров, многие из которых оценивались при валидации кода на основе данных интегральных и аналитических экспериментов. Однако часто такая процедура приводит к значительным неопределенностям. В подобных случаях альтернативный подход, основанный на моделировании микроскопических явлений с использованием методов квантовой механики, атомистического Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД), позволяет уточнить полученные оценки. Первые результаты подобных расчетов для определения используемых в коде MFPR параметров были опубликованы в работе [100].

Как описывалось в Главе 1, физико-химические процессы, происходящие в материале топлива при облучении, значительно усложнены радиационными эффектами. В данной главе представлены новые результаты, касающиеся параметров моделей, описывающих механизмы атермальной диффузии, инициированной пролетами высокоэнергетических продуктов деления в ядерном топливе, и прямого выхода ПД из приповерхностных областей топливной таблетки, реализованные в коде MFPR. Эти результаты получены с помощью комбинации метода Монте-Карло, основанного на приближении парных столкновений и метода молекулярной динамики (МД).

Приближение парных столкновений с использованием техники Монте-Карло – широко используемый метод для определения статистического распределения дефектов, возникающих при облучении твердого тела частицами. При таком подходе предполагается, что налетающая частица сталкивается только с ближайшим атомом-мишенью в своем окружении, теряя свою кинетическую энергию вследствие упругих столкновений с атомами и неупругих взаимодействий с электронами. Некоторые атомы-

мишени могут получить достаточно энергии для порождения дополнительных каскадов столкновений. Путем моделирования большого числа столкновений можно рассчитать статистические параметры для рождающихся дефектов и частиц.

## 2.2 Модели кода MFPR для описания атермального механизма диффузии и радиационно-стимулированного выхода ПД из топлива

Подвижность частиц в материале топлива определяется двумя главными внешними параметрами – температурой  $T$  и скоростью деления  $\dot{F}$ . Изучая диффузию ГПД атомов в  $UO_2$  J.Turnbull (Дж. Турнбулл) и др. [26] представили коэффициент диффузии в виде суммы трех слагаемых:

$$D(T, \dot{F}) = D^{int}(T) + D^{vac}(T, \dot{F}) + D^{ath}(\dot{F}). \quad (2.2.1)$$

Слагаемое  $D^{int}$  представляет коэффициент термической диффузии, возникающей из-за теплового движения атомов и молекул, механизм которой преобладает при высоких температурах ( $> 1400\text{ C}^\circ$ ),  $D^{vac}$  – коэффициент диффузии в неравновесном из-за облучения поле вакансий, который доминирует при средних температурах ( $1000\text{ C}^\circ < T < 1400\text{ C}^\circ$ ). Последний член,  $D^{ath}(\dot{F})$ , отвечает за радиационную атермальную диффузию, происходящую за счет радиационных каскадов смещений и образования зоны локального проплавления при низких температурах, который может быть представлен в виде эмпирического отношения:

$$D^{ath}(\dot{F}) = A\dot{F}, \quad (2.2.2)$$

где  $A$  – баллистический множитель.

Ранее подобное соотношение для самодиффузии атомов урана в  $UO_2$  было получено в работе А.Нöh (А. Хёх) и Hj. Matzke (Х. Мацке) [27], в которой авторы экспериментально определили значение баллистического множителя  $A \sim (1.5 \pm 0.6) \times 10^{-39} \text{ м}^5$ , сделав вывод, что радиационно-стимулированная диффузия преобладает при температурах  $1000\text{--}1200\text{ C}^\circ$ . Для самодиффузии в топливе  $UC$  исследователи оценили коэффициент  $A$  как  $\sim (2.3 \pm 1.0) \times 10^{-40} \text{ м}^{-5}$ . Аналогичные оценки для  $(U,Pu)O_2$  показали значение  $1.2 \times 10^{-39} \text{ м}^5$  [101].

Можно выделить два механизма атермальной диффузии, соответствующие двум основным видам энергетических потерь осколка деления при его пролете сквозь матрицу материала: электронное и баллистическое торможение. Образовавшийся продукт деления, перемещающийся в топливе с большой скоростью, сначала теряет свою энергию при взаимодействии с электронной подсистемой окружающей среды. Когда энергия осколка

деления уменьшится до  $\sim 1$  МэВ, он начинает упруго соударяться с атомами решетки, образуя первичные выбитые атомы (ПВА) и каскады столкновений. В литературе представлено множество исследований данных процессов в  $UO_2$  с помощью метода молекулярной динамики (МД). G. Martin (Дж. Мартин) и др. [102], моделируя баллистическую фазу столкновений, получили оценку  $A = 9 \times 10^{-43} \text{ м}^5$  и  $3 \times 10^{-42} \text{ м}^5$  для урана и кислорода соответственно. Тепловые пики – зоны проплавления – моделировались в приближении двухтемпературной модели [103] или напрямую с помощью МД-расчетов [104]. Результаты моделирования термических пиков, образованных в результате электронного торможения, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, баллистическая составляющая коэффициента диффузии меньше экспериментальной на 2-3 порядка. Несмотря на это, роль баллистического слагаемого может быть определяющей в металлоподобных видах топлива из-за повышенной теплопроводности и, как следствие, пониженного электрон-фононного взаимодействия. Также учет баллистических столкновений необходим в условиях длительного хранения топлива [102].

Другой атермальный радиационно-стимулированный процесс – это выход ПД из приповерхностной области топлива вследствие пролетов осколков деления. На начальной стадии облучения, пока открытая пористость еще не образовалась, диффузионный выход ПД может происходить только в очень узком приповерхностном слое топливного образца. Одновременно с поверхности происходит радиационно-стимулированный выход атомов отдачи и атомов выбивания, которые в отдельных случаях могут оказаться основными механизмами выхода ГПД. Механизм отдачи возникает, когда осколок деления в процессе своего торможения достигает границ топлива и покидает его. Механизм выбивания атомов из топлива происходит при его бомбардировке фрагментами деления или атомами отдачи в каскаде столкновений вблизи поверхности топлива.

Теория радиационного выхода ПД была развита в статьях [105–107]. Для механизма отдачи плотность потока атомов типа  $i$  описывается формулой [106]:

$$\Phi_i^{rec} = \frac{y_i \mu_{ff} \dot{F}}{4}, \quad (2.2.3)$$

где  $y_i$  – независимый выход нуклида  $i$ ,  $\mu_{ff}$  – средняя длина пролета осколков деления,  $\dot{F}$  – объемная плотность деления. Соответственно, отношение количества  $R$  вышедших ПД к количеству  $B$  образованных ПД можно записать в виде:

$$\left(\frac{R}{B}\right)^{rec} = \frac{\mu_{ff} S}{4V}, \quad (2.2.4)$$

где  $S$  и  $V$  – общая геометрическая площадь поверхности и объем топливного образца соответственно.

Рассматривая механизм выбивания, D.Olander (Д. Оландер) [106] получил формулу для плотности потока атомов урана:

$$\Phi_U^{ko} \approx \frac{\dot{F}}{2} n_U^{ko} \mu_U^{ko}, \quad (2.2.5)$$

где  $n_U^{ko}$  и  $\mu_U^{ko}$  – соответственно среднее число выбитых (англ. *ko* – *knockout*, ко-атомы) U-атомов, приходящихся на один фрагмент деления, и их длина пролета соответственно.

Чтобы найти поток выбитых атомов типа  $i$  нужно решить интегро-дифференциальные уравнения [106] для концентрации  $c_i(x, t)$  выбиваемых частиц:

$$\frac{\partial}{\partial t} c_i(x, t) = \frac{y_i \dot{F}}{2} - (\lambda^{ko} + \lambda_i) c_i(x, t) + \frac{\lambda^{ko}}{2\mu_U^{ko}} \int_{\max(0, x-\mu_U^{ko})}^{x+\mu_U^{ko}} c_i(z, t) dz, \quad (2.2.6)$$

где  $t$  – время,  $x$  – расстояние от поверхности топлива<sup>1</sup>,  $y_i$  – кумулятивный выход и  $\lambda_i$  – постоянная распада данного типа атомов (величина, обратная времени жизни  $\tau_i$ ),  $\lambda^{ko} = 2n_U^{ko}\dot{F}/N_U$ ,  $N_U$  – концентрация атомов урана в матрице. Плотность потока атомов выбивания с поверхности топлива рассчитывается как:

$$\Phi_i^{ko}(t) = \frac{\mu_U^{ko} n_U^{ko} \dot{F} c_i^\infty(t)}{N_U} \varphi_i(\omega, t) = \lambda^{ko} \mu_U^{ko} c_i^\infty(t) \varphi_i(\omega, t), \quad (2.2.7)$$

где  $c_i^\infty(t)$  – концентрация атомов внутри образца,  $\omega = \frac{\lambda^{ko}}{2(\lambda^{ko} + \lambda_i)}$ , и  $\varphi_i(\omega, t)$  – безразмерный поток, который выражается как:

$$\varphi_i(\omega, t) = \frac{1}{2} \int_0^1 (1 - \xi) Y_i(\xi, t) d\xi. \quad (2.2.8)$$

В этих уравнениях  $Y_i(\xi, t) = c_i(\mu_U^{ko} \xi, t) / c_i^\infty(t)$ .

Стационарное решение уравнения (2.2.6) было получено в [106], а позже было дополнено в [107]. Конечное выражение для относительного выхода частиц имеет вид:

$$\left(\frac{R}{B}\right)^{ko} = \frac{S_{tot}}{V} \mu_U^{ko} I\left(\frac{\lambda_U^{ko}}{\lambda_i}\right). \quad (2.2.9)$$

В данном выражении  $S_{tot}$  – полная поверхность топливного образца,  $I(x)$  – гладкая функция, стремящаяся к  $x/8$  для короткоживущих изотопов ( $x \ll 1$ ) и к  $1/2$  для стабильных частиц. Можно показать, что уравнение (2.2.9) верно только для короткоживущих ПД, тогда как оно дает ошибочный результат для долгоживущих и стабильных элементов, для

<sup>1</sup>Предполагается, что  $x < \mu_{ff}$

которых нужно решать нестационарное уравнение (2.2.6), детали решения можно найти в [95].

Как видно из уравнений (2.2.2)–(2.2.6) приведенные модели радиационных механизмов включают в себя ряд микроскопических параметров:  $A$ ,  $\mu_{ff}$ ,  $\mu_U^{ko}$ ,  $n_U^{ko}$ . Ниже приводятся оценки этих параметров для оксидного и нитридного топлива, полученные совместным применением приближения парных столкновений и метода молекулярной динамики. Результаты этих расчетов включены в соответствующие механистические модели топливного кода MFPR.

### 2.3 Параметры моделей выхода ПД для механизмов отдачи и выбивания

Полное число  $n_{tot}^{ko}$  вторичных выбиваемых атомов может быть получено из теории, разработанной в работе G.Kinchin, R.Pease (Г.Кинчин, Р.Пис) [108]:

$$n_{tot}^{ko} = \frac{E_{PKA}}{2E_d} N_{PKA}, \quad (2.3.1)$$

где  $E_{PKA}$  – это средняя энергия первичных выбитых атомов и  $N_{PKA}$  – среднее число ПВА. В дополнение к этому G.Nilsson (Г. Нильссон) [35] получил формулу для отношения  $n_U^{ko}$  и  $n_O^{ko}$ , применив приближение жёстких сфер для упругих столкновений и модель Томаса-Ферми для размеров частиц:

$$\frac{n_U^{ko}}{n_O^{ko}} \approx \frac{N_U Z_U^{2/3} + Z_O^{2/3}}{N_O 2Z_U^{2/3}}. \quad (2.3.2)$$

Уравнения (2.3.1) и (2.3.2) позволяют оценить параметры  $n_U^{ko}$  и  $n_O^{ko}$ ; аналогичный подход может быть использован при рассмотрении нитридного топлива.

В данной работе характеристики каскадов, сгенерированных фрагментами деления в диоксиде урана и моонитриде урана, были рассчитаны с помощью кода SRIM [10] (находится в свободном доступе). В качестве типичных продуктов деления были выбраны изотопы  $^{95}\text{Sr}$  и  $^{138}\text{Xe}$ , поскольку их независимые выходы близки к максимальным в легкой и тяжелой группах осколков соответственно. Начальная энергия осколков выбиралась равной 100 МэВ для  $^{95}\text{Sr}$  и 70 МэВ для  $^{138}\text{Xe}$ . Для каждой пары «топливо-фрагмент деления» было проведено несколько сотен SRIM-расчетов для получения удовлетворительной статистики и надежной оценки распределения ПВА по энергиям. Дополнительно были рассчитаны средние длины пробега как функции энергии для осколков  $^{95}\text{Sr}$  и  $^{138}\text{Xe}$ , аналогичные расчеты были проведены для выбиваемых атомов U, O

(в топливе  $UO_2$ ) и U, N (в топливе UN). Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 2.3.1 на примере топлива UN, а также на рис. 2.3.2.

С помощью найденных функций распределения были рассчитаны средние параметры ПВА, Таблица 2.3.1. Видно, что средние энергии ПВА в нитридном топливе на 5-10% меньше, а количество образующихся ПВА на 20% больше, чем в оксидном топливе. Количество N-ПВА составляет ~60% от количества O-ПВА, что объясняется в первую очередь разной концентрацией атомов азота и кислорода в топливе.

Полученные значения заметно отличаются от более ранних, представленных в [35]. Главная причина состоит в переоценке в [35] средних энергий ПВА (102 кэВ для U-ПВА и 11 кэВ для O-ПВА); в результате средние количества ПВА были значительно недооценены (28 и 116 для U-ПВА и O-ПВА, соответственно)<sup>2</sup>.

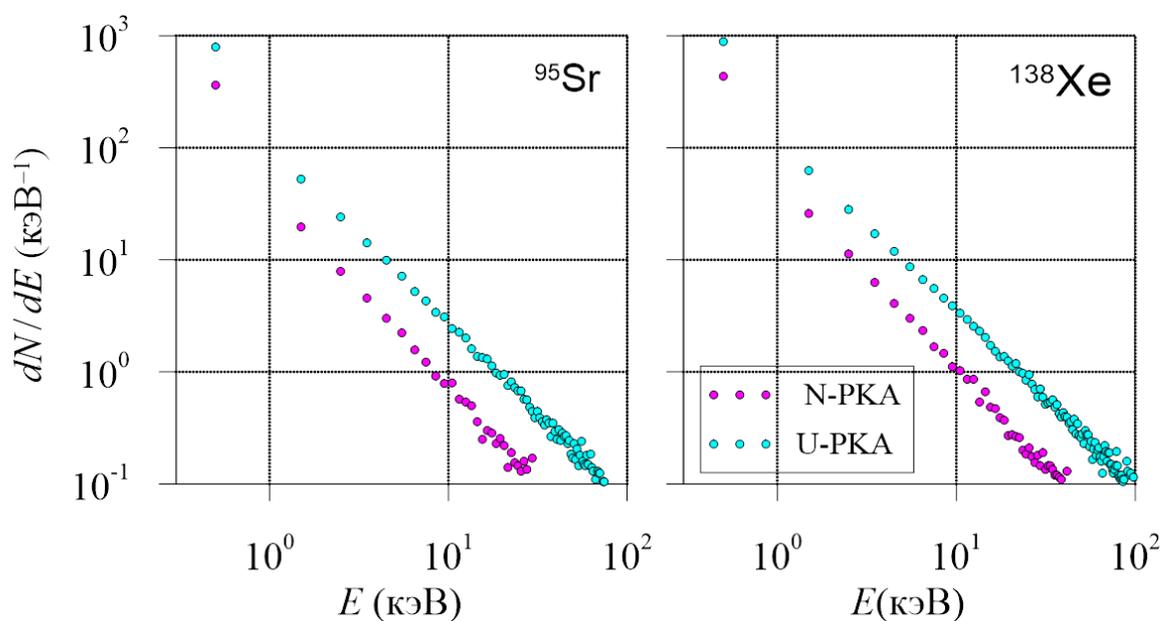


Рисунок 2.3.1 – Распределение ПВА по энергиям для  $^{95}\text{Sr}$  и  $^{138}\text{Xe}$  в топливе UN.

<sup>2</sup> Результаты в [35] были приведены для каскада столкновений, вызванного  $^{108}\text{Ag}$  с начальной энергией 80 МэВ.

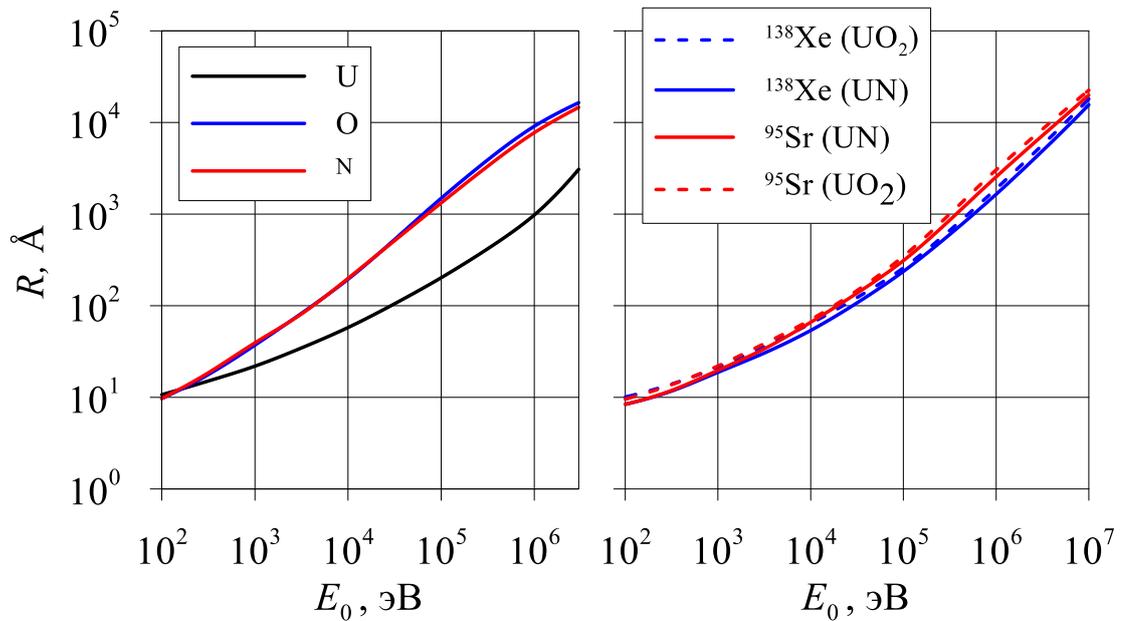


Рисунок 2.3.2 – Зависимость длины пробега от энергии частиц.

Рассчитанные по уравнениям (2.3.2.3.1), (2.3.2.3.2) средние энергии, количества и длины пробега выбитых ко-атомов в топливе UO<sub>2</sub> и UN представлены в Таблице 2.3.2. Видно, что средние энергии и длины пробега выбиваемых атомов изменяются в достаточно узких пределах (для U-ко от 159 до 175 эВ и от 1.11 нм до 1.24 нм, соответственно) тогда как среднее количество существенно зависит от массы осколка деления и типа топлива.

Из данных таблиц 2.3.1 и 2.3.2 следует, что произведение  $n_U^{ko} \mu_U^{ko}$ , которое определяет интенсивность потока атомов выбивания (уравнение (2.2.7)), намного больше для ко-атомов, чем для ПВА-атомов. Это соответствует выводу Д. Оландера (D. Olander) [106], который основывался на ранних оценках Г. Нильссона (G.Nilsson) [35], об определяющей роли атомов выбивания высоких порядков в механизме «knockout».

Учитывая уравнения (2.2.3), (2.2.5) и равенство  $\sum \gamma_i = 2$  можно получить выражение для потока U-ко:

$$\alpha_U = \frac{\Phi_U^{ko}}{\sum_i \Phi_i^{rec}} = \frac{n_U^{ko} \mu_U^{ko}}{\mu_{ff}}. \quad (2.3.3)$$

Используя данные таблицы 2.3.2, получаем  $\alpha_U \approx 4,3$  для топлива UO<sub>2</sub>, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением  $\sim 4.5$  [109].

Таблица 2.3.1. Средние энергии, количества и длины пролета осколков деления и ПВА в топливе  $UO_2$  и UN

	$^{95}Sr$ в $UO_2$	$^{95}Sr$ в UN	$^{138}Xe$ в $UO_2$	$^{138}Xe$ в UN
<b>Осколки деления</b>				
Энергия, МэВ	102	102	71.4	71.4
Длина, мкм	8,22	7,15	6,55	5,67
<b>ПВА-U</b>				
Энергия, кэВ	4,21	3,87	6,24	5,91
Количество	775	956	888	1103
Длина, нм	3,96	3,84	4,58	4,49
<b>ПВА-O или ПВА-N</b>				
Энергия, кэВ	1,60	1,60	2,21	2,01
Количество	707	413	869	513
Длина, нм	5,43	5,44	6,71	6,30

Таблица 2.3.2. Средние энергии, количества и длины пролета КО-атомов в  $UO_2$  и UN

	$^{95}Sr$ в $UO_2$	$^{95}Sr$ в UN	$^{138}Xe$ в $UO_2$	$^{138}Xe$ в UN
<b>ко-U</b>				
Энергия, эВ	169	159	175	174
Количество	18200	30400	30900	53000
Длина, нм	1,21	1,20	1,24	1,24
<b>ко-O или ко-N</b>				
Энергия, эВ	140	140	152	149
Количество	62200	50700	106000	87500
Длина, нм	1,11	1,11	1,17	1,15

## 2.4 Параметры для моделей атермальной диффузии

Анализ поведения атомов топлива при пролете ПВА был проведен при помощи МД расчетов, для этой цели был использован код LAMMPS [110]. Образец топлива был представлен в виде куба размером  $25 \times 25 \times 25$  элементарных ячеек (187500 атомов для  $UO_2$ ). При расчетах моонитрида и диоксида урана были использованы ADP-потенциал [111] и потенциал Якуба [112] соответственно; оба потенциала были сшиты с универсальным ZBL-потенциалом [113] для учета взаимодействий на коротких расстояниях.

После установления термодинамического равновесия в NPT-ансамбле при температуре 1000 К в течение первых 30000–50000 шагов по времени (~6 псек) одному из

атомов решетки (U-, O- или N-ПВА) сообщалась скорость, направленная вглубь образца и соответствующая определенной энергии: 0,5, 1, 2, 4 или 8 кэВ. В течение следующих 10–15 псек система приходила в термодинамическое равновесие в NVE-ансамбле. В конце моделирования анализировались полученные смещения атомов решетки.

Подсчитанные средние квадратичные смещения для различных пар ПВА-КО-атомов представлены на рис. 2.4.3 на примере топлива UN. Чтобы проверить надежность результатов, некоторые расчеты были повторены для системы размером 50×50×50. Также были проведены расчеты с альтернативным потенциалом MOX-07 [114] для топлива UO<sub>2</sub>. Результаты этих дополнительных расчетов оказались схожими с результатами, представленными на рис. 2.4.3.

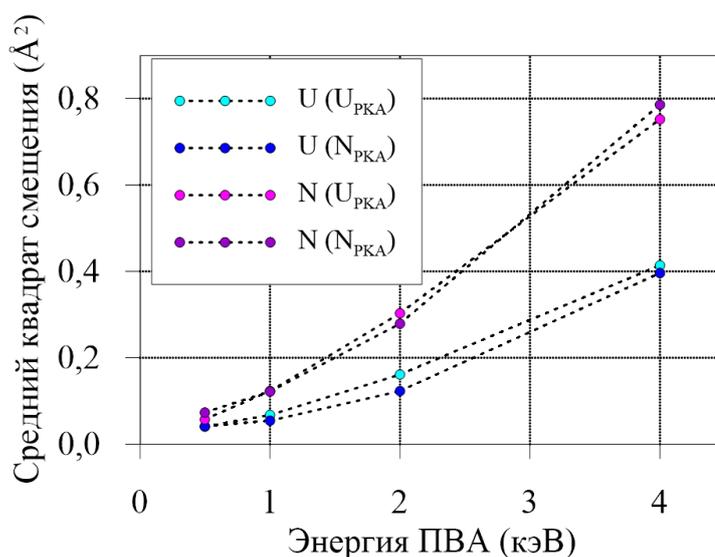


Рисунок 2.4.3 – Средний квадрат смещения ко-атомов при упругих столкновениях с ПВА с разной начальной энергией в UN.

Совместное использование полученных результатов с распределением ПВА по энергиям (рис. 2.3.1) позволяет оценить среднее смещение атомов, приходящееся на один осколок деления. Квадрат  $R_{U,UN}^2$  полного смещения равен сумме частных квадратов смещения для каждой пары «осколок деления–ПВА». Так, для атома урана в UN формула для  $R_{U,UN}^2$  имеет вид:

$$R_{U,UN}^2 = R_{U,U-ПВА(Xe)}^2 + R_{U,N-ПВА(Xe)}^2 + R_{U,U-ПВА(Sr)}^2 + R_{U,N-ПВА(Sr)}^2, \quad (2.4.1)$$

где  $R_{U,N-ПВА(Xe)}^2$  означает средний квадрат смещения атомов урана в каскаде, образованном всеми N-ПВА в треке осколка Хе, смысл индексов остальных членов в правой части уравнения аналогичен. При найденном значении среднего квадрата смещения

баллистический множитель  $A$  в уравнении (2.2.2) для атермальной диффузии можно оценить по формуле:

$$A_{U,UN} = \frac{1}{6} V R_{U,UN}^2, \quad (2.4.2)$$

где  $V$  – объем моделирования. Аналогичные отношения верны для других пар атом-топливо.

Результаты вычислений приведены в таблице 2.4.1 для атомов урана и кислорода/азота.

Таблица 2.4.1 Баллистическая компонента коэффициента  $A$  в уравнении (2.2.2) для атермальной диффузии, м<sup>5</sup>.

Атом	UO <sub>2</sub>	UN
U	$5,2 \times 10^{-43}$	$1,3 \times 10^{-42}$
О или N	$1,1 \times 10^{-42}$	$2,4 \times 10^{-42}$

Видно, что атермальные коэффициенты диффузии в нитридном топливе, которые получены впервые, в 2,5 раза больше чем аналогичные в оксидном топливе. В свою очередь, оцененные значения величины  $A$  для оксидного топлива находятся в разумном согласии с МД-результатами других авторов (для U отличается менее чем в 2 или 3 раза при сравнении с [102] или [104] соответственно; аналогично для кислорода), что позволяет рассматривать используемый автором подход верифицированным.

## 2.5 Выводы о результатах моделирования радиационно-стимулированных процессов переноса в материале ядерного топлива

В данной Главе были представлены оценки микроскопических параметров, описывающих процессы, вызванные радиационно-индуцированными каскадами частиц в оксидном и нитридном урановом топливе: атермальной диффузии ПД, а также прямого выхода ПД из топлива. Полученные результаты включены в соответствующие модели топливного кода MFPR.

Расчеты, основанные на совместном применении приближения парных столкновений и метода молекулярной динамики, подтвердили ранние выводы о доминирующей роли вторичных смещенных атомов в механизме выбивания и позволили уточнить ключевые параметры механизмов отдачи и выбивания ПД и атомов топливной матрицы. Для проверки непротиворечивости полученных результатов было рассчитано

число атомов урана, выбиваемых из топлива на один выходящий фрагмент деления, которое оказалось очень близким к экспериментальным значениям.

В работе был оценен баллистический множитель атермального коэффициента самодиффузии для оксидного и впервые – для нитридного топлива. Полученные значения для диоксида урана оказались в разумном согласии с полученными ранее другими исследователями.

### **3 Механизмы роста и коагуляции радиационных пор и пузырей**

Радиационно-индуцированное образование и эволюция дефектов структуры, таких как поры и газонаполненные пузыри, играют ключевую роль в изменении свойств материалов под облучением. В зависимости от типа материала, температуры, дозы и энергетического спектра нейтронов, доминирующие механизмы роста и коагуляции дефектов могут существенно различаться. В данной главе рассматриваются три характерных процесса, связанных с коагуляцией пор и пузырей в ядерном топливе. В разделе 3.1 рассматривается коагуляция подвижных внутризеренных пузырей, миграция которых моделируется в рамках теории Ланжевена. В разделе 3.2 рассматривается коагуляция крупных неподвижных пор в рим-зоне облученного  $UO_2$ -топлива в тепловых реакторах, исследуется механизм укрупнения пор в приповерхностной области топливных таблеток, где высокие градиенты температуры и радиационные повреждения приводят к формированию уникальной пористой структуры. В разделе 3.3 исследуется «взрывное распухание» в интерметаллическом топливе, наблюдаемое в исследовательских реакторах, связанное с коагуляцией крупных неподвижных пузырей в топливной матрице, аморфизированной под облучением. Корректное моделирование данных процессов важно, поскольку они определяют радиационную стабильность топливных материалов, влияя на их характеристики в условиях реакторной эксплуатации.

#### **3.1 Коагуляция подвижных броуновских частиц в рамках теории Ланжевена**

В настоящем разделе представлено развитие кинетического метода расчета ядра коагуляции для броуновских частиц. Для моделирования движения частиц используется уравнение Ланжевена, позволяющее более адекватно описать броуновское движение по сравнению с упрощенными методами, основанными на различных модификациях модели случайных блужданий. Задача решается в общей постановке в применении к броуновским частицам во всем диапазоне чисел Кнудсена. В пределе малых чисел Кнудсена решение задачи может быть использовано для описания коагуляции подвижных внутризеренных пузырей в ядерном топливе. Общее решение применимо для моделирования поведения ПД, вышедших из топлива при аварии и образующих аэрозоли в атмосфере под защитной оболочкой реакторной установки, и может быть использовано в интегральных кодах, моделирующих тяжелые аварии на АЭС (например, в коде СОКРАТ, разрабатываемом в ИБРАЭ РАН [115]). Основные результаты данного исследования опубликованы в работе [116].

### 3.1.1 Рассмотрение подвижных броуновских частиц на основе теории Ланжевена

Эволюция размерного распределения броуновских частиц во времени подчиняется кинетической модели, основанной на уравнении Смолуховского [117]. Для математической формулировки задачи вводятся следующие допущения:

- частицы равномерно распределены в пространстве;
- существует непрерывная функция распределения частиц по размерам  $n(R)$ ,  $n(R)dR$  задает число частиц радиусом от  $R$  до  $R + dR$  в единице объема;
- при столкновении частиц с радиусами  $R_1$  и  $R_2$  происходит их мгновенное слияние с образованием новой частицы радиусом  $R_{12} = (R_1^3 + R_2^3)^{1/3}$ .

При указанных условиях уравнение коагуляции Смолуховского принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(R, t)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \beta(R_1, R_2) n(R_1, t) n(R_2, t) \delta(R - (R_1^3 + R_2^3)^{1/3}) dR_1 dR_2 \\ & - n(R, t) \int_0^{\infty} \beta(R, R_1) n(R_1, t) dR_1. \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

Здесь  $\beta(R_i, R_j)$  – ядро коагуляции, значение которого пропорционально частоте столкновений между двумя частицами типа  $i$  и  $j$  в единице объема. Последнее в частности означает, что значение функции  $\beta(R_i, R_j)$  обратно пропорциональна среднему времени жизни частиц  $i$  и  $j$ . Первый член в правой части уравнения (3.1.1) отвечает за образование новых частиц радиуса  $R$  в результате столкновений частиц меньшего размера, второй член учитывает уменьшение концентрации частиц радиуса  $R$  вследствие столкновений с другими частицами.

Кинетический подход к расчету парного ядра столкновений  $\beta(R_1, R_2)$  был разработан в работе [118]. В ней показано, что традиционный диффузионный подход, основанный на рассмотрении диффузионного потока окружающих частиц к выбранной («центральной») частице в непрерывной среде (при условии  $a \ll R$ , где  $a$  – характерная длина скачка частицы радиусом  $R$ ), имеет существенные ограничения. В частности, он оказывается справедливым лишь в случае коагуляции между частицами с сильно различающимися размерами, когда выполняется условие  $R_1 \ll \bar{r} \ll R_2$ , где  $\bar{r} \approx n^{-1/3}$  обозначает среднее расстояние между частицами. Однако для частиц сопоставимых

размеров ( $R_1, R_2 \ll \bar{r}$ ) такой подход становится физически некорректным и требует разработки более общих методов расчета.

В случае частиц сравнимого размера коагуляция протекает преимущественно в кинетическом режиме, который характеризуется однородным пространственным распределением частиц. Данное распределение успевает восстановиться за счет быстрого диффузионного перемешивания в течение среднего времени между двумя последовательными столкновениями одной частицы. Данный кинетический режим реализуется при условии смешивания  $\tau_d \approx \bar{r}^2/6D \ll \tau_c$ , где  $\tau_d$  – характерное время диффузионного перемешивания частиц,  $\tau_c$  – среднее время между столкновениями одной частицы. Условие смешивания имеет ясный физический смысл в терминах среднего перемещения частицы между двумя последовательными столкновениями  $\lambda$ . Данное условие выполняется, если  $\lambda \approx (6D\tau_c)^{1/2} \gg \bar{r}$ , т.е. частицы находятся на сравнительно большом расстоянии друг от друга:  $n^{1/3}R \approx R/\bar{r} \ll 1$ . В таком приближении частицы сравнимого размера случайно распределены в пространстве. Это распределение частиц относительно быстро восстанавливается вокруг рассматриваемой частицы между ее последовательными столкновениями. Последнее условие не выполняется, например, в случае устойчивых профилей концентрации малых частиц вокруг больших, что может наблюдаться в задаче конденсации. В описанном кинетическом режиме можно в свою очередь выделить три режима: непрерывный, свободно-молекулярный и переходный. Данные режимы движения зависят от характера взаимодействия движущейся частицы с окружающим пространством.

В кинетическом режиме многочастичная задача может быть сведена к рассмотрению задачи столкновения двух частиц. Данный подход существенно упрощает описание процесса коагуляции и обосновывает применение парного ядра столкновений  $\beta(R_1, R_2)$  в кинетическом уравнении Смолуховского (3.1.1). При рассмотрении движения двух частиц скорость коагуляции может быть оценена как скорость заметания объема эффективной броуновской частицей радиуса  $R_1 + R_2$ , мигрирующей с коэффициентом диффузии  $D_1 + D_2$  [118]. Заметаемая часть пространства броуновской частицей также называется «цилиндром Венера» [119]. Относительная величина заметаемого объема равна вероятности того, что диффундирующая точечная частица будет поглощена крупной сферической частицей за время  $t$  [120]. Поэтому для малых частиц, попадающих в крупную частицу, скорость заметания объема совпадает с константой скорости конденсации (в стационарном приближении). Для частиц сопоставимого размера,  $R_1, R_2 \ll \bar{r}$ , эта скорость заметания объема определяет ядро столкновений в уравнении

Смолуховского (3.1.1). Это объясняет тот факт, что формальное выражение, полученное в [117] и [121] для ядра столкновений в случае диффузионного режима (изначально справедливое только для случая слияния малых частиц с большими), согласуется с экспериментальными данными о скорости коагуляции броуновских частиц сравнимого размера в непрерывном режиме, см. [122].

В переходном режиме рассмотрение столкновений жестких частиц традиционно сводится к применению полуэмпирической теории потоков с определением радиуса сферы поглощения, предложенной в [123]. Данная теория хорошо обоснована для случая стекания малых частиц на большую поглощающую частицу. Однако для коагуляции частиц сопоставимого размера эта теория содержит основной недостаток диффузионного подхода – в переходном режиме теория диффузии не может быть использована вблизи внешней поверхности поглощающей сферы, где внешний и внутренний потоки совпадают. В результате относительно хорошее согласие с более строгими результатами кинетического подхода в случае жестких сфер сопоставимого размера оказывается случайным и не выполняется, например, в более общем случае конечной вероятности слияния  $P_{12} < 1$ , что приводит к ошибочным предсказаниям традиционной теории согласования потоков для переходного режима [124].

В рамках кинетического подхода были получены интерполяционные формулы для ядра коагуляции во всем диапазоне чисел Кнудсена в двух приближениях, основанных на теории случайных блужданий. Первое приближение [118, 125], было основано на простой теории случайных блужданий с фиксированным размером случайного скачка мигрирующих частиц. Данный подход был усовершенствован в [122], где случайные блуждания рассматривались более реалистично за счет меняющейся длины скачка.

Расчет вероятности столкновений частиц может быть уточнен с помощью использования уравнения Ланжевена для более корректного моделирования траекторий движения частиц, как показано ниже. Новые результаты позволяют дополнительно обосновать и усовершенствовать интерполяционные выражения для ядра коагуляции, полученные при применении упрощенного рассмотрения с применением теории случайных блужданий.

### 3.1.2 Скорость столкновения Броуновских частиц

#### 3.1.2.1 Моделирование траектории блуждающих частиц

Траектории одиночных частиц могут быть описаны дифференциальным уравнением Ланжевена [126]:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -f\vec{v} + \vec{X}. \quad (3.1.2)$$

где  $m$  и  $f$  - масса частицы и коэффициент трения соответственно,  $\vec{v}$  - вектор скорости частицы,  $\vec{X}$  - стохастическая, быстро флуктуирующая сила, действующая на частицы в результате взаимодействия с окружающим пространством. Для данной стохастической силы верны соотношения:

$$\langle \vec{X}(t) \rangle = 0, \langle \vec{X}(t), \vec{X}(t') \rangle = 6fkT\delta(t - t'). \quad (3.1.3)$$

Частичное интегрирование уравнения (3.1.2) и введение безразмерных переменных  $\tau = \frac{f}{m}t$ ,  $\vec{v}^* = \frac{m\vec{v}}{fR}$ ,  $\vec{r}^* = \frac{\vec{r}}{R}$ , приводят к следующим выражениям для скорости и перемещения [127–129]:

$$\vec{v} = \vec{v}_0 \exp\left(-\frac{f}{m}t\right) + \vec{B}_1, \quad (3.1.4)$$

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \frac{m}{f}(\vec{v} + \vec{v}_0) \left(1 - \exp\left(-\frac{f}{m}t\right)\right) \left(1 + \exp\left(-\frac{f}{m}t\right)\right)^{-1} + \vec{B}_2. \quad (3.1.5)$$

Здесь  $\vec{B}_1$  и  $\vec{B}_2$  представляют собой независимые случайные величины, имеющие нормальное распределение с нулевыми средними и известными дисперсиями:

$$\langle \vec{B}_1^2 \rangle = 3Kn_D^2(1 - \exp(-2\tau)), \quad (3.1.6)$$

$$\langle \vec{B}_2^2 \rangle = 6Kn_D^2 \left( \tau - 2 \frac{1 - \exp(-\tau)}{1 + \exp(-\tau)} \right), \quad (3.1.7)$$

где диффузионное число Кнудсена определяется как  $Kn_D = \frac{\sqrt{kTm}}{fR}$ .

### 3.1.2.2 Столкновения частиц одинакового размера

Как объяснялось выше, благодаря быстрому диффузионному перемешиванию в ансамбле одинаковых по размеру броуновских частиц, задача коагуляции может быть сведена к расчету скорости столкновения двух сферических частиц. В свою очередь, расчет частоты столкновения двух одинаковых сферических частиц сводится к определению вероятности столкновения эффективной частицы радиуса  $R_{12} = R_1 + R_2 = 2R$ , движущейся с эффективным коэффициентом диффузии  $D_{12} = D_1 + D_2 = 2D$ , с неподвижной точечной частицей. Действительно, движение двух исходных частиц можно рассмотреть относительно одной из частиц. Тогда радиус-вектор движущейся частицы  $\vec{r}_{12}(t) = \vec{r}_1(t) - \vec{r}_2(t)$  и закон его изменения в точности сводится к уравнению Ланжевена для одной частицы [130]:

$$\frac{m}{2} \frac{d\vec{v}}{dt} = -\frac{f}{2} \vec{v} + \vec{X}, \quad (3.1.8)$$

где  $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$  и

$$\vec{X}(t) = \frac{1}{2} (\vec{X}_1(t) - \vec{X}_2(t)), \quad \langle \vec{X}(t), \vec{X}(t') \rangle = \left(\frac{f}{2}\right) 6kT\delta(t-t'). \quad (3.1.9)$$

Данные уравнения соответствуют движению эффективной частицы массы  $m_{12} = m/2$  с коэффициентом трения  $f_{12} = f/2$  (или с коэффициентом диффузии  $D_{12} = kT/f_{12} = 2kT/f = 2D$ ), характеризуемой диффузионным числом Кнудсена  $Kn_D = \frac{\sqrt{kTm_{12}}}{f_{12}R_{12}} = \frac{\sqrt{kTm/2}}{fR}$  [127]. Последнее связано с безразмерным параметром  $\Gamma = \frac{6D_{12}}{R_{12}\bar{c}_{12}} = \frac{a_{12}}{R_{12}}$ , рассматриваемым в рамках подхода теории простых случайных блужданий в [118], где  $a_{12}$  – размер элементарного скачка,  $\bar{c}_{12} = (8kT/\pi m)^{1/2}$  – средняя тепловая скорость, а  $R_{12}$  – радиус эффективной частицы. Тогда диффузионное число Кнудсена выражается через параметр  $\Gamma$  как  $Kn_D = \Gamma\sqrt{2}/3\sqrt{\pi} \approx 0,266\Gamma$ .

В следующем приближении, основанном на теории случайных блужданий, предполагалось, что размер скачков совершающихся в случайных направлениях, может меняться в соответствии с меняющейся скоростью частицы [122]. При этом распределение скоростей частицы подчинялось закону Максвелла. Эффективная масса частицы определялась как  $m_{12} = (m_1^{-1} + m_2^{-1})^{-1}$ , коэффициент диффузии  $D_{12} = D_1 + D_2$ , тепловая скорость –  $\bar{c}_{12} = \sqrt{(\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2)} = (8kT/\pi m_{12})^{1/2}$ . Средняя длина скачка при этом составляла  $\bar{a}_{12} = (16/\pi) D_{12}/\bar{c}_{12}$ . Из этого следует, что отношение  $\bar{a}_{12}/R_{12} = (8/3\pi)\Gamma$ . Как объяснялось выше, в этом приближении траектории частиц правильно описываются на больших временных масштабах,  $t \gg \tau_0$ . При малом масштабе времени  $t \leq \tau_0$ , траектории становятся гладкими и нелинейными и более адекватно описываются уравнением Ланжевена. Чтобы учесть этот эффект, шаг по времени в численных расчетах должен быть выбран малым по сравнению с временем релаксации частицы  $\delta t \ll \tau_0$ .

Следуя процедуре кинетического подхода в [118, 122], частота столкновений может быть вычислена как средняя скорость заметания нового объема  $\beta = \delta\langle V \rangle/\delta t$  эффективной частицей, движущейся в соответствии с уравнением (3.1.8). Действительно, вероятность столкновения движущейся эффективной частицы со случайно расположенной в пространстве неподвижной точечной частицей определяется скоростью заметания эффективной частицей окружающего пространства. В свободно-молекулярном пределе при  $\Gamma \rightarrow \infty$ , можно пренебречь объемом пересечений траекторий по сравнению с общим

пройденным объемом, который в этом случае совпадает с объемом спрямленной траектории  $V_0 = \pi R_{12}^2 \bar{v}_{12} \tau = \pi (2R)^2 \tau \sqrt{8kT/\pi(m/2)} = 16\pi R^2 \tau \sqrt{kT/\pi m}$ , и, таким образом в этом случае  $\beta_{fm} = \delta \langle V_0 \rangle / \delta t = V_0 / \tau = 16\pi R^2 \tau \sqrt{kT/\pi m}$ . В непрерывном пределе  $\Gamma \rightarrow 0$ , скорость столкновений должна сходиться к значению  $\beta_c = 4\pi D_{12} R_{12} = \beta_{fm} \left(\frac{2}{3}\Gamma\right)$ , как было показано в [118].

### 3.1.2.3 Результаты численного моделирования

Для расчета заметаемого объема в переходном режиме с промежуточными числами Кнудсена методом Монте-Карло была численно реализована процедура, аналогичная подходу, примененному в [125]. Согласно данной процедуре случайно распределенные в пространстве вспомогательные точечные неподвижные частицы (маркеры) располагались с относительно высокой концентрацией в прямоугольном параллелепипеде, полностью покрывающем траекторию частицы. Каждый маркер, обнаруженный в охваченном объеме, учитывался только один раз. Расчет количества замеченных точек-маркеров позволял оценивать долю пространства, замеченного частицей.

Для уменьшения зависимости результатов расчета от шага по времени,  $\delta t$ , его значение выбиралось малым в сравнении с характерным временем релаксации  $\tau_0 = f/m$ ,  $\delta t = \delta t / \tau_0 \ll 1$ . Результаты численных экспериментов, представленные на рис. 3.1.1, показывают, что эта зависимость действительно становится достаточно слабой, если  $\delta t$ , характеризуемое на этом рисунке числом микрошагов  $N = \tau_0 / \delta t = (\delta t)^{-1} \gg 1$  изменяется от 0,05 (при  $\Gamma = 10$ ) до 0,1 (при  $\Gamma = 0,2$ ).

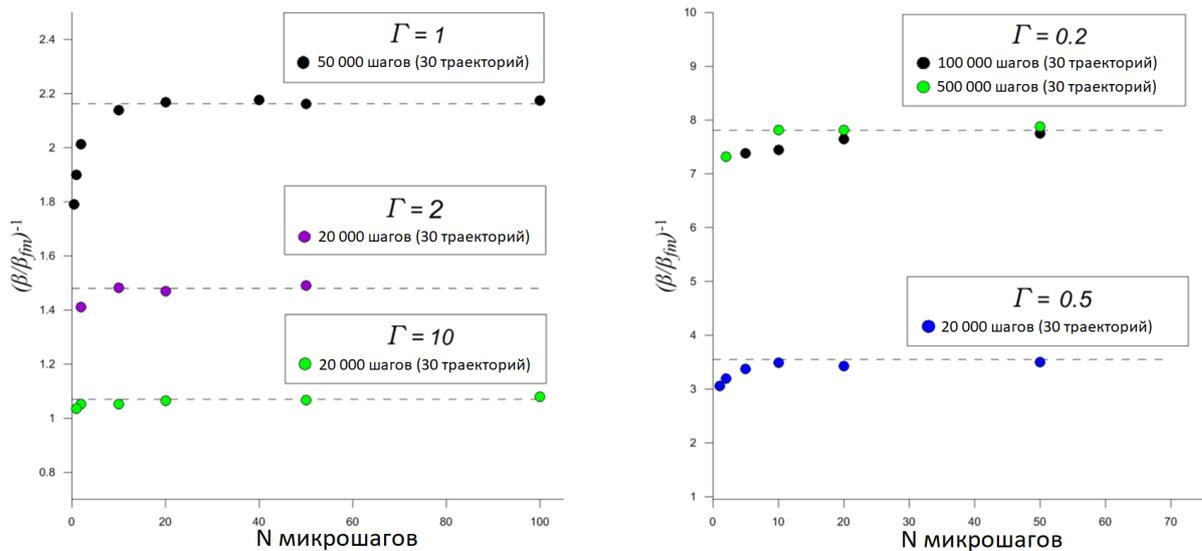


Рисунок 3.1.1 – Зависимость обратной скорости заметания  $(\beta/\beta_{fm})^{-1}$  от числа микрошагов  $N = \tau_0 / \delta t = (\delta t)^{-1}$  для различных значений величины  $\Gamma$ .

Длина каждой рассчитанной траектории, характеризуемая числом шагов до достижения устойчивости  $k = t/\tau_0$ , увеличивалась до тех пор, пока отношение  $\beta = \delta\langle V \rangle / \delta t$  к  $\beta_{fm} = \delta\langle V_0 \rangle / \delta t$  не достигало установившегося значения. Как и в расчетах в рамках приближения теории случайных блужданий, необходимое количество шагов заметно увеличивается с уменьшением числа Кнудсена. Для значения  $Kn = 10$  устойчивость достигается при  $k \approx 2 \cdot 10^4$ , тогда как для  $Kn = 0,2$  минимальное достаточное число шагов близко к  $k \approx 5 \cdot 10^5$ .

Для обеспечения относительно высокой точности определения среднего значения, со стандартной ошибкой  $SEM_x = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum (x_i - \bar{x})^2} < 1\%$ , проводилось от 60 до 150 расчетов для каждого значения  $\Gamma$ . Такое число расчетов позволяло построить гистограмму распределения, которая соответствовала функции нормального распределения, рис. 3.1.2.

Количество точек-маркеров, используемых в расчетах для каждой траектории, увеличивалось до тех пор, пока рассчитанное среднее значение скорости заметания объема не переставало меняться (рис. 3.1.3). Было показано, что при достаточно большом количестве точек Монте-Карло в объеме, охватывающем траекторию (обычно  $10^5$ – $10^6$  точек, в зависимости от длины траектории), дальнейшее увеличение этого количества влияет только на ширину распределения, а не на искомое среднее значение.

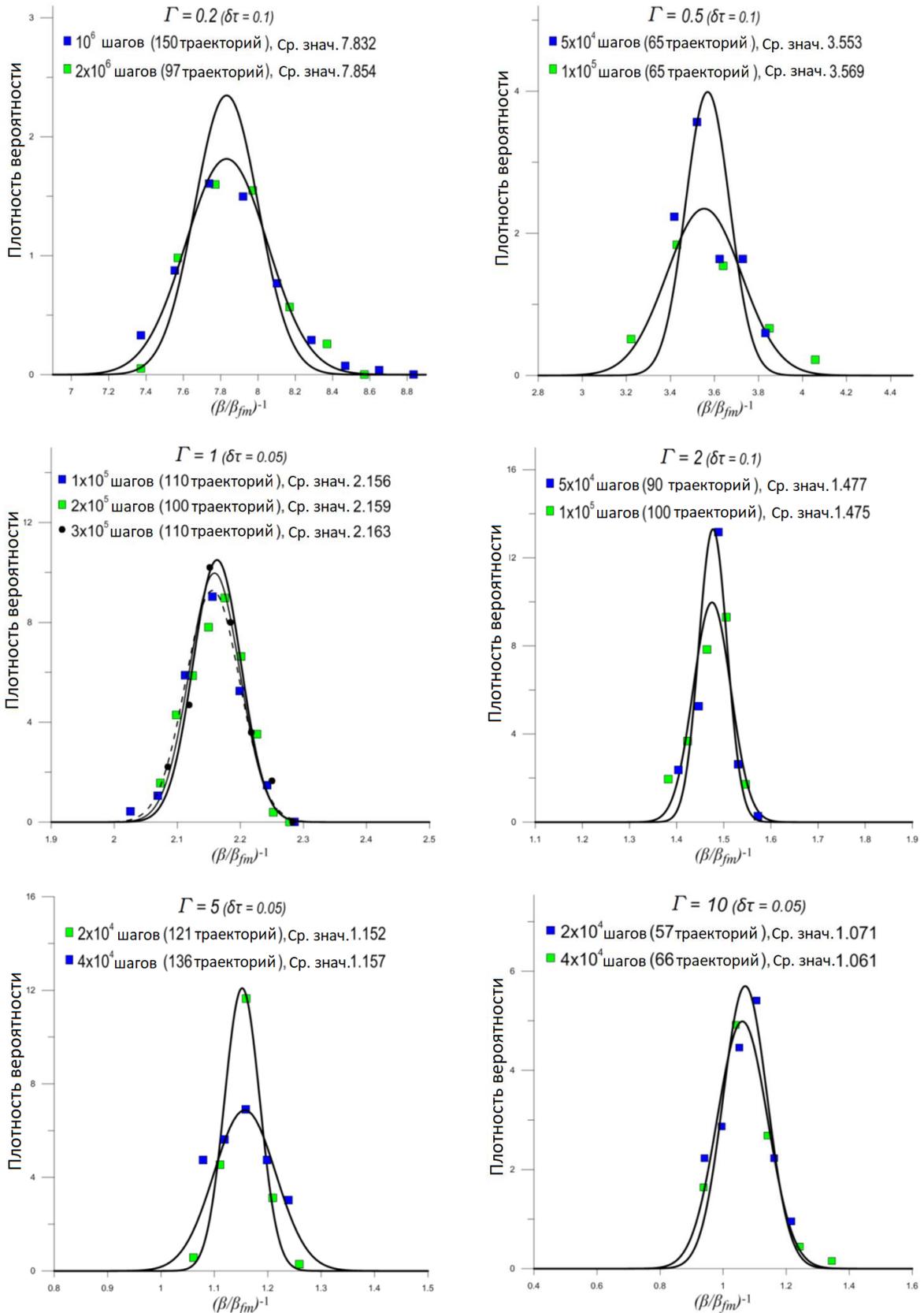


Рисунок 3.1.2 – Примеры расчета плотности вероятности  $f(x)$  для  $x = (\beta/\beta_{fm})^{-1}$  и различных  $\Gamma$ ; для каждого числа макрошагов  $k$  генерируется 60–150 траекторий с микрошагом  $\delta t = \delta t/\tau_0$ , в результате чего получают расчетные точки, которые группируются в интервалы равной ширины  $L$  ( $\approx 10\%$  от всей ширины распределения) и образуют нормальные распределения вокруг средних значений (при заданных  $k$ ).

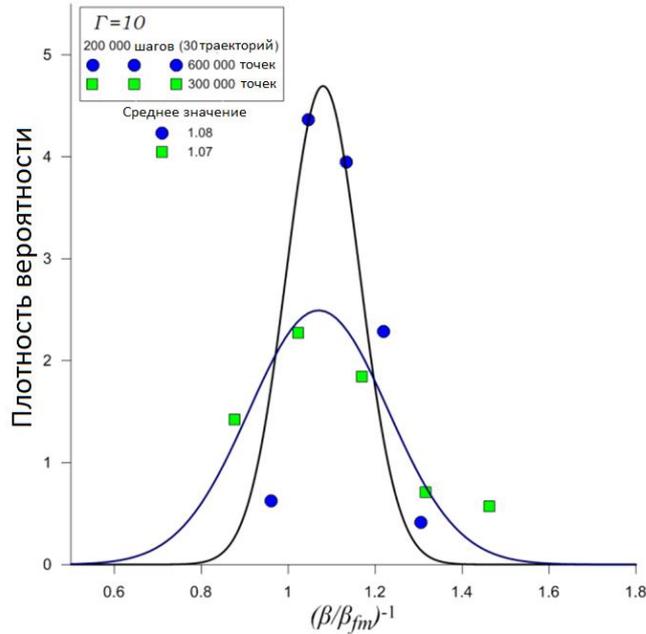


Рисунок 3.1.3 – Пример расчетной зависимости функции распределения от количества точек Монте-Карло, используемых в расчетах ( $\Gamma = 10$ ,  $k = 200\ 000$ ).

Результаты расчетов средних значений  $\beta_{fm}/\beta$  сведены в таблице 3.1.1 и представлены на рис. 3.1.4 в виде зависимости от величины  $\Gamma = 6D_{12}/D_{12}\bar{c}_{12} = 3\sqrt{\pi/2}Kn_D$  вместе с интерполяционной кривой

$$\frac{\beta}{\beta_{fm}} = \frac{\Gamma + A\Gamma^2 + B\Gamma^3}{1,5 + C\Gamma + D\Gamma^2 + B\Gamma^3} \quad (3.1.10)$$

Параметры данной зависимости находились с помощью метода наименьших квадратов:  $A = 9,55 \times 10^5$ ,  $B = 0,345A$ ,  $C = 0,145A$ ,  $D = 1,11A$ . При этом данная зависимость корректно сводится к  $2\Gamma/3$  в пределе  $\Gamma \ll 1$  и к 1 в пределе  $\Gamma \gg 1$ , обеспечивая точность в пределах  $\approx 1\%$ . Эта точность сравнима с экспериментальной погрешностью [131], поэтому уравнение (3.1.10) может быть непосредственно применено к анализу экспериментальных данных с использованием уравнения Смолуховского (3.1.1), с уточненным ядром (3.1.10).

Несколько меньшая точность с максимальной погрешностью  $\approx 2\%$  может быть достигнута при использовании 2-параметрического интерполяционного выражения

$$\frac{\beta}{\beta_{fm}} = \frac{\Gamma(1+0,94\Gamma)}{1,5+0,7\Gamma+\Gamma(1+0,94\Gamma)} \quad (3.1.11)$$

Такая ошибка сравнима с максимальным отклонением расчетных точек, полученных в приближении, основанном на теории случайных блужданий в [122]. Однако это заметно

выше точности полуэмпирических выражений, представленных в [123] и [132], где максимальная ошибка достигает  $\approx 4-7\%$  в области больших диффузионных чисел Кнудсена,  $2 \leq \Gamma \leq 10$ , (рисунок 3.1.4). В этой области лучшее согласие достигается с интерполяционным выражением, полученным с использованием алгоритма нахождения среднего времени между столкновениями [127]. В области меньших чисел Кнудсена,  $0,1 \leq \Gamma \leq 0,2$ , последнее выражение отклоняется от расчетных точек более заметно,  $\approx 3\%$ , что превышает максимальную ошибку расчета новых интерполяционных выражений (3.1.10) и (3.1.11), но все еще находится в пределах собственной ошибки расчета.

Таблица 3.1.1. Расчетные точки средних значений  $\beta_{fm}/\beta$  со стандартной ошибкой среднего (SEM) и отклонений (в %) интерполяционных кривых

$\Gamma$	Расчетные точки	SEM	4-парам. корр.	2-парам. корр.
0.2	7,870	0,7%	0,02%	0,4%
0.5	3,569	0,44%	-0,2%	-1,21%
1	2,160	0,93%	-0,1%	-121%
2	1,475	0.3%	1%	1.92%
5	1.157	0.4%	-0.9%	2.03%
10	1.061	1%	-0.36%	2.04%

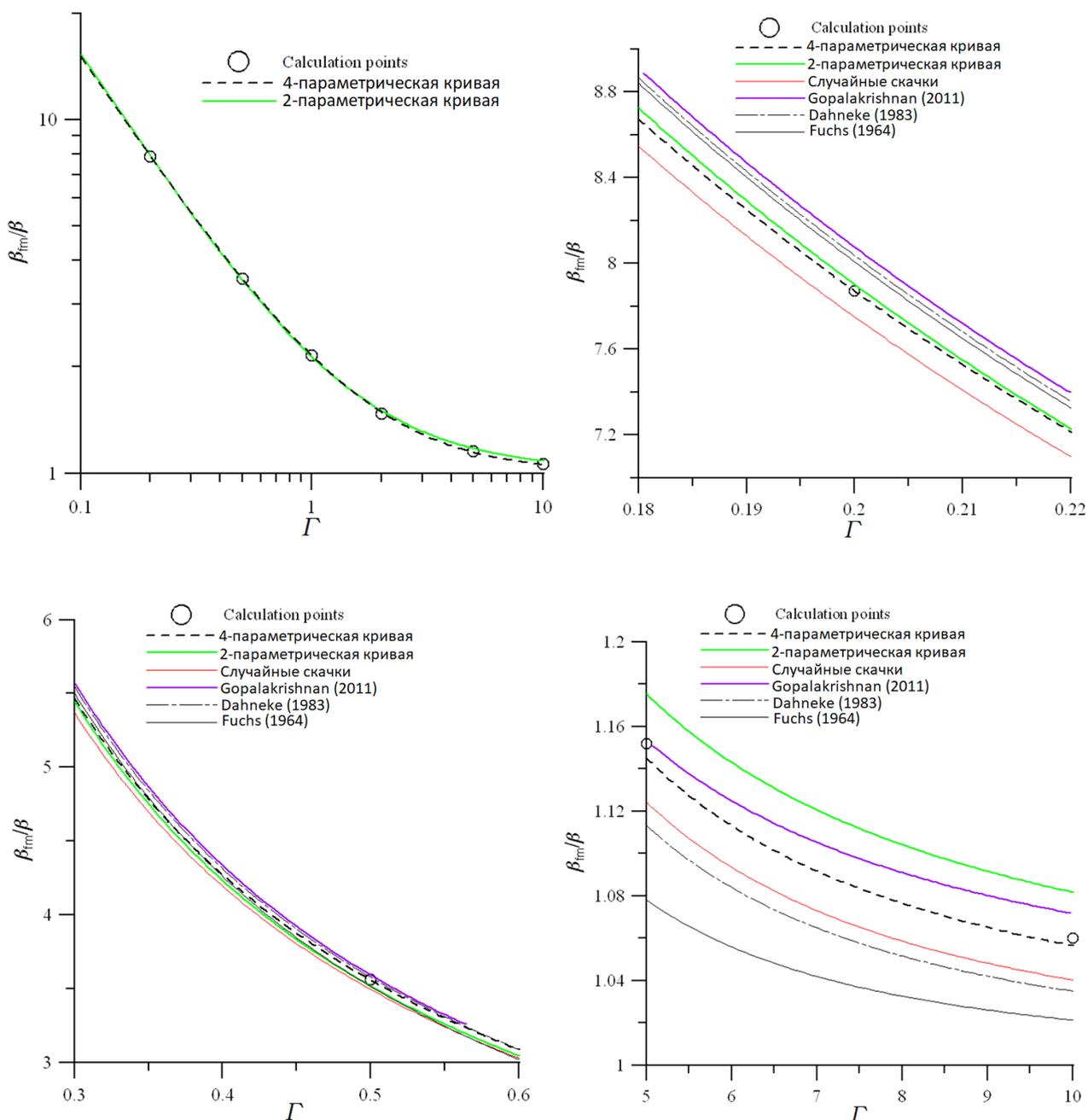


Рисунок 3.1.4 – Сравнение расчетных установившихся значений обратной относительной средней скорости заметания объема  $\beta_{fm}/\beta$  по параметру  $\Gamma$  с различными интерполяционными кривыми.

Полученные интерполяционные формулы описывают монодисперсные системы с диффузионно-ограниченными реакциями между частицами сравнимого размера [133], а также частный случай конденсации тяжелых молекул пара в легком газе-носителе [122, 127]. Вопрос применения полученных формул к полидисперсным системам будет рассмотрен ниже.

### 3.1.3 Скорость столкновения частиц разного размера

Как объяснялось в пункте 3.1.1, исходная многочастичная задача может быть сведена к рассмотрению столкновений двух частиц из-за диффузионного перемешивания частиц сопоставимого размера,  $R_1, R_2 \ll \bar{r}$ . Это существенно упрощает решение задачи коагуляции и обосновывает использование парного ядра  $\beta(R_1, R_2)$  в кинетическом уравнении Смолуховского (3.1.1).

При достижении сохраняющегося во времени профиля распределения частиц по размерам [134], большинство частиц имеют радиус близкий к среднему размеру  $\bar{R}(t)$ . При этом концентрация частиц относительно быстро уменьшается от максимального значения на  $\approx 3-4$  порядка, как показано на рис. 3.1.5. Это позволяет с хорошей точностью исключить из рассмотрения размеры частиц за пределами этого узкого диапазона. С другой стороны, остальные размеры (расположенные внутри этой полосы), распределенные в пределах одного порядка величины, можно считать сопоставимыми. Поэтому в первом приближении можно учитывать только столкновения между частицами сопоставимого размера, который несильно отличается от среднего размера.

В случае частиц различного радиуса частота парных столкновений имеет максимальное значение для частиц, размер которых близок к среднему радиусу  $\bar{R}$ . В непрерывном режиме  $\tau_c \geq (\beta(R, \bar{R})n(\bar{R}))^{-1} \approx (4\pi D \bar{R} n(\bar{R}))^{-1}$ , откуда условие диффузионного смешивания (необходимое для обоснования уравнения (3.1.1))  $\tau_c \geq \tau_d \approx n^{-2/3}(R)/6D$ , которое можно переписать в виде  $n^{2/3}(R)/n^{2/3}(\bar{R}) \gg \bar{R}n^{1/3}(\bar{R})$ , что совпадает с основным условием разреженности  $n^{1/3}R \ll 1$  в случае, когда частицы имеют размеры близкие к среднему  $R \approx \bar{R}$ . Для других частиц условие смешивания не выполняется из-за резкого уменьшения функции подобия  $\psi_d(\eta = R/\bar{R}) = n(R)/n(\bar{R})$  за пределами центральной области размеров, которая определяет область действия уравнения (3.1.1). Этот диапазон расширяется с уменьшением средней концентрации частиц и охватывает практически все размеры частиц в пределе  $\bar{R}n^{1/3}(\bar{R}) \rightarrow 0$ .

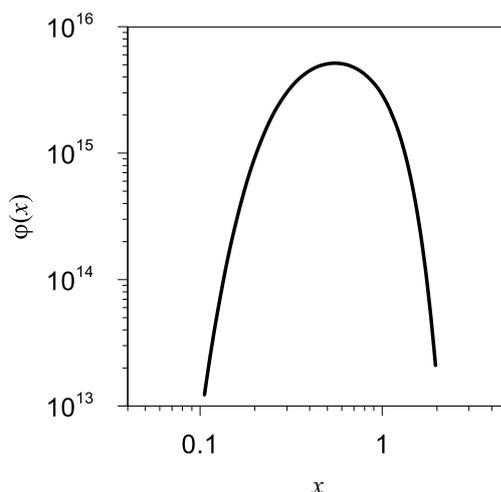


Рисунок 3.1.5 – Пример рассчитанной самосохраняющейся функции распределения  $\varphi(R/\bar{R})$  по размерам для броуновской коагуляции для объемной доли частиц  $f = 0,3\%$  в непрерывном режиме [135]

В случае рассмотрения столкновений двух частиц разных размеров  $R_i$ ,  $i = 1, 2$ , движение каждой частицы можно описать уравнением (3.1.2) с соответствующими параметрами  $m_i$  и  $f_i$ . Рассчитав траекторию каждой частицы  $\vec{r}_i(t)$ , как описано в подпункте 3.1.2.1, можно найти траекторию эффективной частицы  $\vec{r}_{12}(t) = \vec{r}_1(t) - \vec{r}_2(t)$ , а затем вычислить скорость заметания объема частицей с эффективным радиусом  $R_{12} = R_1 + R_2$ . После введения безразмерных переменных система уравнений Ланжевена для двух частиц полностью определяется тремя величинами  $m_1/m_2$ ,  $f_1/f_2$  и  $Kn_D$ , как показали [127]. Кроме этого, они обоснованно утверждали, что следует рассматривать наиболее реалистичный случай столкновений между образованиями с одинаковой плотностью, отмечая, что это может привести к корреляции между рассматриваемыми величинами  $m_1/m_2$  и  $f_1/f_2$ .

Действительно, в случае двух частиц одинаковой плотности во взвешенном газе (со средним свободным пробегом молекул газа  $\lambda_m$ ) все три значения  $m_1/m_2 = (R_1/R_2)^3$ ,  $f_1/f_2 = R_1 C(Kn_2)/R_2 C(Kn_1)$  и  $Kn_D = \sqrt{kTm_{12}}/f_{12}R_{12}$  однозначно определяются двумя независимыми параметрами  $R_1$  и  $R_2$  (или, что то же самое, параметрами  $R_1$  и  $R_2/R_1$ ), где  $C(Kn_i) = 1 + Kn_i(A_1 + A_2 \exp(-A_3/Kn_i))$  – поправочный коэффициент для сферической частицы радиуса  $R_i$ , зависящий от числа Кнудсена,  $Kn_i = \lambda_m/R_i$ ,  $A_1 = 1,257$ ,  $A_2 = 0,40$  и  $A_3 = 1,1$  [136], или  $A_1 = 1,165$ ,  $A_2 = 0,483$  и  $A_3 = 0,997$  [137]. Таким образом, только два параметра (например,  $m_1/m_2$  и  $Kn_D$ ) можно считать независимыми, тогда как значение третьего ( $f_1/f_2$ ) определяется значениями первых двух. Этим можно объяснить сильную функциональную зависимость  $\theta_m = m_1/m_2$  и  $\theta_f = f_1/f_2$  с максимальным отклонением

между расчетными точками до  $\approx 13-14\%$ , выявленную в расчетах [127] в переходном режиме для  $Kn_D = 0,5$  и  $1$ , рассматривающих  $\theta_m$  и  $\theta_f$  как независимые величины.

Основываясь на результатах [122], где скорость заметания объема являлась функцией единственного параметра  $\bar{a}_{12}/R_{12} = (8/3\pi)\Gamma = (8/\sqrt{2\pi})Kn_D$ , можно предположить, что при адекватном выборе третьего параметра  $\theta_f$  зависимость от  $\theta_m$  становится слабой и, таким образом, ею можно пренебречь и в более точном ланжевенском подходе (несмотря на то, что уравнение для эффективного перемещения частиц не сводится в точности к уравнению Ланжевена для одной частицы, в отличие от рассмотренного выше случая частиц одинакового размера).

Для проверки этого предположения были проведены дополнительные расчеты для переходного режима с произвольным выбором параметров  $Kn_D$  и  $m_1/m_2$  (для частиц сопоставимого размера), которые однозначно определяют значение третьего параметра  $f_1/f_2$ . Как объяснялось выше, можно выбрать два произвольных значения радиусов  $R_1$  и  $R_2$  (в пределах одного порядка величины для частиц сопоставимого размера) и затем определить все остальные параметры. Например, для двух частиц радиусами  $R_1 = 10$  нм и  $R_2 = 5$  нм в типичном взвешенном газе с молекулярным радиусом  $R_m = 0,3$  нм и длиной свободного пробега  $\lambda_m = 68$  нм, можно определить параметры модели как  $Kn_D = 0,841$ ,  $m_1/m_2 = 8$ ,  $f_1/f_2 = 1,44$ . При другом выборе радиусов,  $R_1 = 20$  нм и  $R_2 = 5$  нм, получаются значения  $Kn_D = 0,451$ ,  $m_1/m_2 = 64$ ,  $f_1/f_2 = 14,77$ . Результаты расчетов с этими двумя наборами параметров, выполненных с достаточно малыми микрошагами  $\delta t = \delta t/\tau_0 = 0,05$  и достаточно большим числом постоянных макрошагов,  $k = t/\tau_0 = 10^5$ , представлены на рис. 3.1.6. Вычисленные средние значения скорости столкновений совпадают с интерполяционным выражением, уравнение (3.1.10), с максимальным отклонением менее 1%, т.е. в пределах точности определения интерполяционной кривой (см. подпункт 3.1.2.3).

Эти примеры показывают, что интерполяционное выражение (3.1.10), полученное для частиц одинакового размера, может быть справедливо и для частиц разных (но сопоставимых) размеров. Для более надежного подтверждения требуется расширенный набор расчетов для различных комбинаций  $Kn_D$  и  $m_1/m_2$ , которые выходят за рамки данной работы.

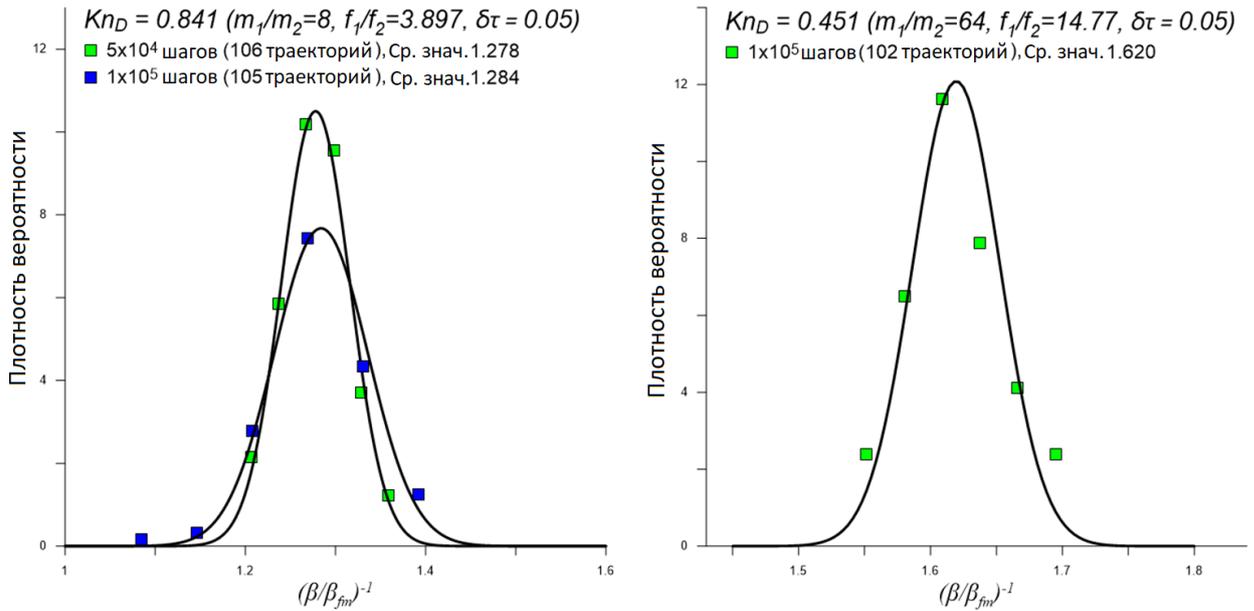


Рисунок 3.1.6 – Расчет плотности вероятности  $f(x)$  для  $x = (\beta/\beta_{fm})^{-1}$  и для случая частиц разного размера с  $Kn_D = 0,841$  ( $\Gamma = 3.16$ ),  $m_1/m_2 = 8$ ,  $f_1/f_2 = 1,44$  (слева) и  $Kn_D = 0,451$  ( $\Gamma = 1,7$ ),  $m_1/m_2 = 64$ ,  $f_1/f_2 = 14,77$  (справа)

### 3.1.4 Выводы о результатах моделирования ланжевеновской коагуляции

Расчет ядра коагуляции, полученный ранее в упрощенном приближении, получил дальнейшее развитие благодаря применению теории Ланжевена для миграции броуновских частиц. Поскольку исходная многочастичная задача в случае соразмерных частиц сводится к рассмотрению столкновений двух частиц, частота этих столкновений может быть оценена как скорость заметания объема эффективной броуновской частицей радиуса  $R_{12} = R_1 + R_2$ , мигрирующей с относительной скоростью двух исходных частиц,  $\vec{v}_{12}(t) = \vec{v}_1(t) - \vec{v}_2(t)$ . В теории случайных блужданий миграция эффективной частицы описывалась уравнением диффузии с коэффициентом диффузии  $D_{12} = D_1 + D_2$ , к которому уравнение Ланжевена сводится лишь на больших временных масштабах  $t \gg \tau_0$  (где  $\tau_0$  – время релаксации частицы). Поэтому на более коротком временном масштабе ( $t \approx \tau_0$ ) теория Ланжевена позволяет описать траектории частиц более адекватно, и, следовательно, скорость заметания объема эффективной частицей может быть рассчитана более точно.

Численные расчеты скорости заметания объема в переходном режиме выполнены с использованием метода Монте-Карло. Получено новое аналитическое выражение, аппроксимирующее рассчитанные значения для частиц одинакового размера. Данное выражение имеет большую точность в сравнении с интерполяционными выражениями,

полученными на основе применения теории случайных блужданий, и заметно уточняет предсказания традиционных полуэмпирических соотношений (с максимальным отклонением  $\approx 4-7\%$ ).

Применимость новых интерполяционных выражений к столкновениям частиц разного (но сравнимого) размера была подтверждена двумя наборами расчетов с различными выбором значений радиусов частиц  $R_1$  и  $R_2$ . Вычисленные скорости столкновений совпали с новым интерполяционным выражением с отклонением менее 1%, продемонстрировав справедливость применения полученного выражения для частиц разных размеров.

Представленное исследование коагуляции броуновских частиц на основе теории Ланжевена охватывает весь диапазон чисел Кнудсена, что позволяет анализировать процессы коагуляции в различных режимах. В диффузионном пределе (малые числа Кнудсена) полученные результаты могут описывать кинетику коагуляции газовых пузырей в матрице ядерного топлива и подтверждают результаты, полученные ранее в рамках упрощенных подходов. В более общем случае разработанная модель применима к аэрозольным системам, что может быть актуальным для прогнозирования поведения продуктов деления при тяжелых авариях на АЭС. В таких сценариях летучие ПД, высвобождающиеся из топлива, могут формировать аэрозольные частицы внутри защитной оболочки реакторной установки, чье поведение влияет на радиационную обстановку при авариях.

## 3.2 Коагуляция крупных пор в рим-зоне облученного $UO_2$ топлива в тепловых реакторах

Топливный код MFPR создавался для механистического моделирования радиационно-индуцированных процессов в  $UO_2$ -топливе. В частности, он был модифицирован для описания микроструктурных изменений в периферийной зоне топливных таблеток, включая формирование зоны высокого выгорания (рим-зоны). Применение полуэмпирического критерия реструктуризации, основанного на пороговой плотности дислокаций, позволяет рассчитывать размер рим-зоны в зависимости от степени выгорания. Для моделирования эволюции пористости в приповерхностной области топлива была разработана усовершенствованная модель, учитывающая процессы роста и коагуляции стационарных пор при парных столкновениях в процессе их роста. Включение механизма тройных столкновений улучшило соответствие расчетных данных экспериментальным результатам, подтверждая физическую обоснованность предложенной модели укрупнения пор в рим-зоне.

Основные результаты проведенного исследования представлены в работе [138].

### 3.2.1 Исследования рим-зоны и структуры высокого выгорания

Известно, что когда выгорание диоксидного топлива превышает 40–45 (ГВт сут)/т, зерна  $UO_2$  во внешней области топливных таблеток начинают рекристаллизовываться [66, 139, 140]. Микроструктурные изменения в рим-зоне оксидного топлива характеризуются делением зерен на части, увеличением пористости и уменьшением количества газообразных продуктов деления в матрице  $UO_2$ . Преобразованная микроструктура находится в холодной периферийной области топливной таблетки с высокой локальной степенью выгорания и состоит из мелких рекристаллизованных зерен среднего размера 0,1–0,2 мкм с высокой концентрацией газонаполненных пор с типичным диаметром 1–2 мкм. Локальное выгорание в данной области достигает значений 50–70 (ГВт сут)/т и значительно превосходит выгорание областей, расположенных ближе к центру. Данный эффект обычно называют «рим-эффектом», образованную область «рим-зоной», а локальную микроструктуру HBS-структурой. Соответственно, после образования рим-зоны с увеличением среднего выгорания топлива глубина проникновения HBS-структуры заметно увеличивается. Вследствие значительного локального изменения микроструктуры образование рим-зоны может оказывать сильное влияние как на тепловые, так и на механические свойства

топлива. Из-за образовавшейся рим-зоны может возникать ускоренный выход ГПД при нештатной работе реактора [141, 142].

На поздней стадии эволюции HBS-структуры в образцах с очень высокой степенью выгорания были обнаружены очень крупные поры (размером 4-10 мкм и более) [85, 143, 144]. Образование крупных газовых пор в области рим-зоны с локальным выгоранием 200-250 (ГВт сут)/т было интерпретировано как результат образования, последующего роста и слияния более мелких пор.

Как было замечено в [86], при достижении выгорания 44 (ГВт сут)/т, когда плотность дислокаций достигала величины  $\approx 6 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , в топливе наблюдалось образование малоугловых границ зерен. При увеличении выгорания до 83 (ГВт сут)/т дислокации продолжали накапливаться и при достижении плотности дислокаций  $\approx 8 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  приводили к образованию большеугловых границ в исходных зернах и, таким образом, формированию более мелких зерен, наблюдаемых в HBS зоне с использованием современной электронной микроскопии [145].

Согласно современным представлениям о формировании дислокационных скоплений, при увеличении плотности дислокаций наблюдается тенденция к образованию дислокационных кластеров, где соседние дислокации взаимно экранируют свои поля напряжений [79]. Экспериментальные исследования подтверждают, что при достижении критических значений плотности дислокаций начинают формироваться низко- и высокоугловые границы зерен [86]. Важно отметить, что температурная зависимость этих критических значений выражена слабо, что объясняется физическим характером механизма экранирования напряжений в дислокационных кластерах [146].

Топливный код MFPR самосогласованно описывает выход ПД и эволюцию микроструктуры топлива (описываются точечные дефекты (вакансии и междоузлия), протяженные дефекты (пузыри газа, поры, дислокации), их зарождение, эволюцию и взаимодействие), вплоть до больших значений выгорания, когда плотность дислокаций значительно увеличивается и в рим-зоне образуется HBS-структура. Код MFPR с усовершенствованной моделью эволюции дефектов успешно описал эксперименты в условиях стационарного облучения при температуре  $\approx 1000 \text{ К}$  [86, 147], в которых плотность дислокаций, концентрация пузырей и их средний размер были непосредственно измерены как функции выгорания. На базе результатов наблюдений в этих экспериментах в модели MFPR принят диапазон  $(6-8) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  в качестве порогового значения плотности дислокаций, при котором происходит начало реструктуризации топлива. Будучи примененным к более высоким температурам, код позволяет определить температурный

порог, ниже которого образуется HBS-структура. Так, расчеты кода показывают, что в интервале 750–1400 К плотность дислокаций снижается, причем пороговое значение достигается только при температурах  $\leq 1300$  К и локальном выгорании 50–100 ГВт·сут/т. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными [148], согласно которым реструктуризация топливных таблеток в реакторе HALDEN не наблюдалась выше 1300–1400 К.

Для моделирования эволюции пористости в HBS-структуре на периферии топливных таблеток  $UO_2$  [85] была дополнительно разработана упрощенная модель MFPR, описывающая в приближении среднего поля слияния случайно распределенных неподвижных пор вследствие их роста и парных столкновений (пересечений их поверхностей). Усовершенствованная модель, учитывающая тройные столкновения растущих пор, была разработана в приближении монодисперсного распределения пор по размерам (или среднего поля) [149].

В пункте 3.2.2 описан более точный подход, описывающий эволюцию функции распределения полидисперсной системы пор по размерам с учетом тройных столкновений. Кроме этого для рассмотрения соударений более высокого порядка, вклад которых в скорость коагуляции увеличивается с ростом пористости, в пункте 3.2.3 описан подход, использующий метод Монте-Карло. Приводится сравнение данного метода с упрощенными подходами. Эти результаты были получены в работе [138].

### 3.2.2 Усовершенствованная кинетическая модель коагуляции пор в зоне высокого выгорания

В работе [89] был проведен анализ возможных механизмов увеличения пористости и укрупнения пор в рим-зоне диоксида урана. Одним из рассматриваемых механизмов являлась коагуляция статичных случайно распределенных пор, происходящая за счет их непрерывного роста, заметания окружающего объема и последующих столкновений. Теоретическое обоснование данного процесса для полидисперсных систем было впервые дано L. Mansur (Л. Мансуром) [150] при моделировании радиационного набухания конструкционных материалов. R.White (Р. Уайт) [151] предложил упрощенную версию модели Мансура для двумерного случая межзеренных в приближении среднего поля, которая впоследствии была модифицирована в работе [152]. На основе этого теоретического аппарата в [149] было получено уравнение скорости коагуляции для трехмерной системы пор в рамках среднего поля, примененное затем для описания эволюции пористости в рим-зоне облученного топлива.

Результаты упрощенной модели, учитывающей только парные столкновения растущих пор, качественно согласуются с экспериментально наблюдаемым [85] снижением плотности пор при увеличении пористости. Однако при высоких уровнях выгорания (200-250 ГВт·сут/т), характерных для приповерхностных областей топливной таблетки, данная модель существенно занижает скорость коагуляции пор. Для устранения этого расхождения в [149] была разработана модифицированная версия модели, включающая учет тройных столкновений. Усовершенствованная модель продемонстрировала хорошее соответствие с экспериментальными данными [85], подтвердив адекватность предложенного механизма эволюции пористости в рим-зоне [149]. Данный подход может рассматриваться как базовый для моделирования изменения пористости в рим-зоне.

Для более детального и точного рассмотрения (по сравнению с методом среднего поля) была разработана полная полидисперсная схема эволюции функции распределения пор по размерам с учетом тройных столкновений [138]. Для этой цели рассматривалась эволюция функции распределения пор по размерам  $c(n, t) \equiv c_n(t)$ . В данных обозначениях  $c_n(t)$  представляет собой концентрацию пор, содержащих  $n$  вакансий (каждая объемом  $\Omega$ ),  $c_n dn$  означает количество пор объема  $V = n\Omega$ , приходящееся на единицу объема среды. Данное распределение подчиняется кинетическому уравнению (см. [153]), которое учитывает изменение концентрации  $c_n(t)$  из-за столкновений пор [150] и из-за стока вакансий в каждую пору,

$$\frac{dc_n(t)}{dt} = \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} + \frac{\partial(c_n(t)u_n(t))}{\partial n} = Stc_n. \quad (3.2.1)$$

Данное выражение представляет собой соотношение непрерывности (соотношение Лиувилля) для переноса частиц в пространстве;  $u_n = \dot{n}$  это «скорость миграции» пор в пространстве размеров, связанное со скоростью роста объема поры как  $\dot{V} = \dot{n}\Omega = u_n\Omega$ ;  $Stc_n$  это ядро столкновений. Для стационарного режима его можно представить в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} c_n = - \frac{\partial}{\partial n} (u_n c_n) + Stc_n. \quad (3.2.2)$$

Ядро столкновений  $Stc_n$  в случае парных слияния описывается в теории Смолуховского:

$$Stc_n = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{k,m}^{(2)} c_k c_m \delta(n - k - m) dk dm - c_n \int_0^\infty \beta_{n,k}^{(2)} c_k dk. \quad (3.2.3)$$

где множитель  $\beta_{k,m}^{(2)}$  означает ядра двойных столкновений, пропорциональные скорости заметания окружающего пространства,  $\delta$  – дельта функция Дирака.

Высокое избыточное давление крупных пор в рим-зоне облученного топлива было измерено различными методами и оказалось равным  $\approx 30\text{--}50$  МПа [73, 154], что значительно превышает равновесное давление пузырей газа  $2\gamma/R \approx 0,5\text{--}1$  МПа (для пор радиусом 2–4 мкм). К. Nogita (К. Ногита) и К. Une (К. Уне) [73] наблюдали чрезвычайно высокую плотность дислокаций вблизи поверхности укрупненных пузырей. Чтобы объяснить этот эффект, они предположили, что пузырь с большим избыточным давлением может расширяться, испуская дислокационные петли, что предсказывалось ранее теоретически в работах [155, 156].

G.Greenwood (Г. Гринвуд) [155], E.Gruber (Е. Грубер) и J.Kramer (Дж. Крамер) [156] рассчитали необходимое избыточное давление для создания петли такого же радиуса, что и радиус поры  $R_n$ . Избыточное давление,  $\Delta P = P_g - P_{ext} - 2\gamma/R_n$ , представляет собой превышение давления газа  $P_g$  над суммой внешнего давления  $P_{ext}$  и давления  $2\gamma/R_n$ , создаваемого поверхностным натяжением поры. Критическое избыточное давление было оценено в терминах модуля сдвига  $\mu$ , коэффициента Пуассона  $\nu$  и вектора Бюргерса дислокаций  $b$  как  $\Delta P^* = \mu b / 2\pi(1 - \nu)R_n$ , что для пор радиусом 2–4 мкм в  $\text{UO}_2$  составляет  $\approx 2\text{--}4$  МПа. Количество междоузлий, образующих испускаемой порой петлю радиусом  $R_n$ , пропорционально площади петли,  $\propto R_n^2$ , что приводит к соотношению:

$$u_n = f(t)R_n^2. \quad (3.2.4)$$

где  $f(t)$  – зависящий от времени коэффициент, который, не используется в описании эволюции функции распределения пор по размерам в зависимости от пористости.

При учете тройных столкновений кинетическое уравнение для  $c_n$  принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c_n = & -\frac{\partial}{\partial n} (u_n c_n) + \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{k,m}^{(2)} c_k c_m \delta(n - k - m) dk dm - c_n \int_0^\infty \beta_{n,k}^{(2)} c_k dk + \\ & + \frac{1}{3!} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{k,m,l}^{(3)} c_k c_m c_l \delta(n - k - m - l) dk dm dl - \frac{1}{2} c_n \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{n,k,m}^{(3)} c_k c_m dk dm \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

Чтобы получить ядро столкновения двух частиц, рассмотрим две поры с радиусами  $R_n$  и  $R_m$ , расположенных случайным образом в пространстве [150]. Увеличение радиуса  $dR_n$  поры ‘ $n$ ’ в течение временного интервала  $dt$  приводит к заметанию некоторого объема вокруг растущей поры ‘ $n$ ’ и ненулевой вероятности столкновений данной поры с

другими порами, которая равна  $4\pi(R_n + R_m)^2 dR_n c_n c_m$ . Аналогичная зависимость справедлива и для поры 'm', поэтому

$$\beta_{k,m}^{(2)} = 4\pi(R_k + R_m)^2 \left( \frac{dR_k}{dt} + \frac{dR_m}{dt} \right). \quad (3.2.6)$$

Для расчета ядра столкновения трех частиц подход, разработанный в приближении среднего поля [149] (где рассматривались частицы одинакового размера), следует обобщить на рассмотрение частиц разного размера

$$\beta_{klm}^{(3)} = \beta_{km}^{(2)} V_{km;l} + \beta_{lk}^{(2)} V_{lk;m} + \beta_{ml}^{(2)} V_{ml;k}, \quad (3.2.7)$$

где  $V_{km;l}$  это заметаемый объем для поры 'l' в момент слияния пор 'k' и 'm' (т.е. дополнительный неучтенный объем, заметаемый порами при их столкновении и слиянии).

Используя уравнение (3.2.4), можно получить

$$\frac{dR_n}{dt} = \frac{\Omega}{4\pi R_n^2} u_n = \frac{\Omega}{4\pi} f(t), \quad (3.2.8)$$

так что ядра парных и тройных столкновений в уравнении Смолуховского принимают вид

$$\begin{aligned} \beta_{k,m}^{(2)} &= \Omega(R_k + R_m)^2 \left( \frac{u_k}{R_k^2} + \frac{u_m}{R_m^2} \right) = 2\Omega(R_k + R_m)^2 f(t), \\ \beta_{k,l,m}^{(3)} &= 2\Omega((R_k + R_m)^2 V_{km;l} + \text{cycle}\{k, m, l\}) f(t). \end{aligned} \quad (3.2.9)$$

### 3.2.2.1 Качественный анализ зависимости пористости и концентрации

Сначала проанализируем свойства решения написанного кинетического уравнения. Рассматривая только парные столкновения и интегрируя обе части уравнения (3.2.1) по  $n$ , можно получить уравнение для общей концентрации пор в единице объема,

$$\frac{d}{dt} c = \frac{d}{dt} \int_0^\infty c_n dn = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{m,n}^{(2)} c_m c_n dm dn. \quad (3.2.10)$$

Используя уравнение (3.2.9), уравнение выше можно переписать в виде:

$$\frac{d}{dt} c = -\Omega \int_0^\infty \int_0^\infty (R_k + R_m)^2 c_k c_m dk dm = -4\Omega \left( \bar{R}^2 - \frac{1}{2} \sigma_R^2 \right) c^2. \quad (3.2.11)$$

Здесь  $\bar{R}^2 = c^{-1} \int_0^\infty R_n^2 c_n dn$ ,  $\bar{R} = c^{-1} \int_0^\infty R_n c_n dn$ ,  $\sigma_R^2 = \bar{R}^2 - \bar{R}^2$  – дисперсия,  $\tau = \int f(t) dt$  можно определить как эффективное время.

Аналогично, уравнение для пористости,  $S$ , можно записать в виде

$$\frac{d}{dt} S = \Omega \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial t} c_n n dn = \Omega \int_0^\infty c_n u_n dn = \Omega f(t) \int_0^\infty R_n^2 c_n dn, \quad (3.2.12)$$

или

$$\frac{d}{d\tau}S = \Omega \bar{R}^2 c. \quad (3.2.13)$$

Деление уравнения (3.2.11) на (3.2.13) приводит к уравнению

$$\frac{dc}{dS} = -4 \left(1 - \frac{\sigma_R^2}{2R^2}\right) c, \quad (3.2.14)$$

решение которого можно записать в виде:

$$c = c_0 \exp\left(-\left(4 - \frac{2\sigma_R^2}{R^2}\right)(S - S_0)\right). \quad (3.2.15)$$

Как видно из этого уравнения, чем шире распределение пор по размерам  $\sigma_R^2$ , тем слабее зависимость концентрации от пористости.

Аналогичный вывод можно сделать и для тройных столкновений,

$$c = a \exp(-4(1 + \xi S)S + 2\delta^2(1 + \xi_1 S)S). \quad (3.2.16)$$

где  $a = c_0 \exp(4(1 + \xi S_0)S_0 + 2\delta^2(1 + \xi_1 S_0)S_0)$ ,  $\delta^2 = \sigma_R^2/\bar{R}^2$ ,  $\xi \approx 1,665$ , и  $\xi_1 \approx 10,40$ , детали вычисления коэффициентов приведены в Приложениях в пункте 6.1.2.

Этот эффект (чем шире распределение пор по размерам, тем слабее зависимость концентрации от пористости) лучше иллюстрируется численными расчетами, представленными в следующем разделе, где результаты прямого интегрирования уравнения Смолуховского сравниваются с аналитической формулой

$$c = c_0 \exp(-4(S - S_0) - 4\xi(S^2 - S_0^2)), \quad (3.2.17)$$

которую можно получить из уравнения (3.2.16) в случае  $\delta^2 = 0$  и в приближении среднего поля [149].

### 3.2.2.2 Численные результаты и сравнение с экспериментальными данными

Численное решение кинетического уравнения (3.2.5) может быть применено для моделирования эволюции пористости в рим-зоне, которое наблюдалось в экспериментах J. Spino (Дж. Спино) и др. [85]. Явная зависимость концентрации пор от пористости топлива была измерена при локальных выгораниях выше 100 ГВт·сут/т в периферийной зоне топливной таблетки  $r > r_{\min} = 0,93r_0$  ( $r_0$  – радиус таблетки), в которой пористость варьировалась от  $\approx 9\%$  до 25%. Этот вывод был дополнительно подтвержден сравнением с более ранними результатами [85] для зависимости плотности пор и их среднего пор от локального выгорания для образцов топлива со средними выгораниями 67 и 80 ГВт·сут/т. Данные результаты соответствовали измерениям для образцов топлива со средним выгоранием 98 ГВт·сут/т (см. рисунки 5 и 6 в [85]).

F. Carria (Ф. Каппиа) и др. [144] разработали новую методологию анализа данных о пористости в структуре высокого выгорания. Зависимость концентрации пор и их среднего диаметра от локального выгорания показала, что укрупнение пор начинается при выгорании  $\approx 100$  ГВт·сут/т, что согласуется с данными исследований [85]. Функции распределения пор по размерам были представлены только для двух локальных выгораний выше 100 ГВт·сут/т, соответствующих значениям локальной пористости  $\approx 18\%$  и  $19,5\%$ . Близость двух экспериментальных точек усложняет сравнение предсказаний модели изменения пористости с экспериментом. Предсказания новой кинетической модели были сопоставлены с результатами [85] (с 4–5 экспериментальными точками в относительно широком диапазоне пористости от 9% до 25%).

Рассчитываемая функция распределения пор по размерам достаточно быстро становится независимой от выбранного исходного распределения (свойство «самоподобия» у решения уравнения Смолуховского, [153]). Поскольку модель описывает поведение пор в периферийной зоне топливных таблеток, распределение пор по размерам выбиралось по гистограмме, построенной для точек на расстоянии  $r/r_0 = 0,90$  [85]. Локальная пористость на этом уровне соответствовала значению 8,8%. Для сравнения с экспериментальными точками значения функции распределения были изменены таким образом, чтобы концентрация пор  $c_0$  и пористость  $p_0$  совпадали с экспериментальными значениями в точке  $r = r_{\min} = 0,93r_0$ . Экспериментальные данные в точке  $r_{\min}$  имеют сильный разброс, поэтому были выбраны некоторые промежуточные значения для концентрации  $c_0 = 7,6 \times 10^7 \text{ мм}^{-3}$  и пористости  $p_0 = 9\%$  (рис. 3.2.1).

Зависимость концентрации пор от пористости и измеренные экспериментальные данные [85] представлены на рис. 3.2.1. Среднее выгорание образца топлива составляло 98 ГВт·сут/т, при этом локальные выгорания в периферийной области варьировались от  $\sim 100$  до  $\sim 250$  ГВт·сут/т. Для анализа получаемых результатов проводились дополнительные расчеты с экспоненциальным начальным распределением, соответствующим пористости 5%. Полученная кривая была практически неотличима от представленной на рис. 3.2.1 (максимальное отклонение 1,2% между расчетными концентрациями было достигнуто при пористости 25%).

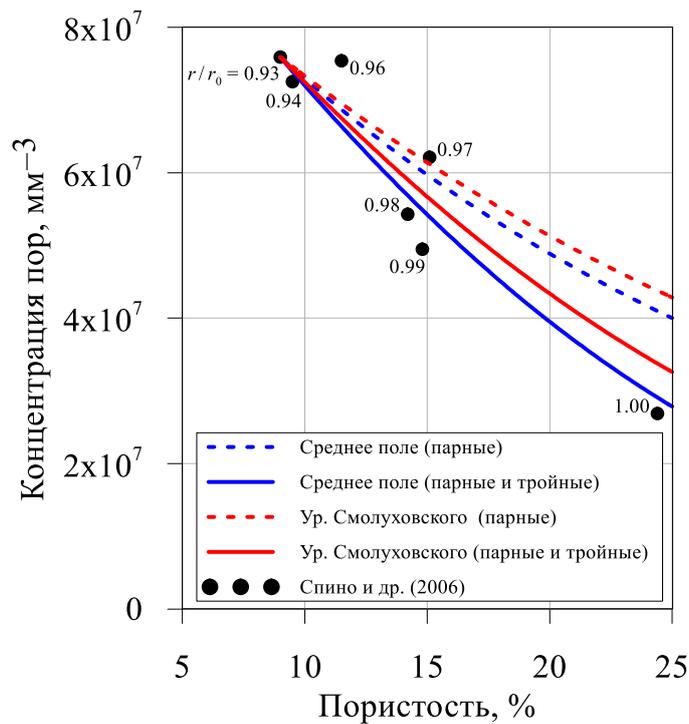


Рисунок 3.2.1 – Сравнение результатов расчета зависимости концентрации пор от пористости, полученных с учетом или без учета тройных столкновений, с экспериментальными данными [85].

Из рис. 3.2.1 видно, что кривая зависимости концентрации от пористости, предсказанная с помощью усовершенствованной кинетической модели, довольно близка к предсказаниям модели среднего поля, отличаясь медленным уменьшением концентрации. Это согласуется с анализом, представленным в подпункте 3.2.2.1. Оба подхода применимы для описания концентрации пор и пористости с учетом тройных столкновений. Результаты подтверждают предварительный вывод о важности учета столкновений высокого порядка при образовании больших пор в рим-зоне таблеток  $UO_2$  [149].

### 3.2.3 Стохастический подход

Точность представленного подхода, основанного на решении кинетического уравнения Смолуховского с учетом тройных столкновений, постепенно снижается с увеличением пористости, поскольку вклад столкновений более высокого порядка увеличивается при более высоких значениях пористости. При этом учет и вычисление ядер столкновений более высоких порядков является вычислительно сложным. Чтобы преодолеть эту проблему, можно использовать вычисления, основанные на подходах метода Монте-Карло для прямого моделирования эволюции распределения пор при высоких значениях пористости.

Такой подход был реализован с использованием разработанного автономного численного алгоритма. При таком подходе эволюция ансамбля пор рассматривалась в кубической области с периодическими граничными условиями во всех пространственных направлениях. Первоначально набор из  $N$  пор случайным образом распределялся по расчетной области (при разбрасывании избегались пересечения), при этом распределение частиц по размерам выбиралось в соответствии с экспериментальными гистограммами. После этого выполнялось пошаговое моделирование увеличения радиусов всех пор на одинаковую величину  $dR$  на каждом временном шаге. Эта процедура соответствует закону роста пор (3.2.4) и формально эквивалентна выбору значения временного шага  $dt = 4\pi dR/f(t)$ . Чтобы избежать учета членов высоких порядков,  $\propto (dt)^\alpha$  ( $\alpha \geq 2$ ) в вероятности слияния пор [149], значение величины временного шага  $dt$  выбиралось достаточно малым, чтобы обеспечить только парные столкновения в течение текущего временного шага. Если в течение временного шага произошли столкновения тройного или более высокого порядка, шаг по времени делился надвое, и процедура проверки повторялась. Пересекающиеся поры заменялись новой порой с суммарным объемом в «центре масс». В этот момент отслеживались новые пересечения и слияния пор более высокого порядка (вследствие мгновенного увеличения заметаемых областей). Во время вычислений количество пор уменьшалось, когда оно уменьшалось в 2 раза, объем ячейки удваивается, и в новой ячейке случайным образом распределялся двойной набор пор, начиная с крупных пор. Это позволяло избежать потери точности расчетов из-за уменьшения количества пор и наблюдаемой статистики.

На рис. 3.2.2 приведен пример конфигурации начального и конечного ансамблей пор, полученных в результате расчетов на основе метода Монте-Карло.

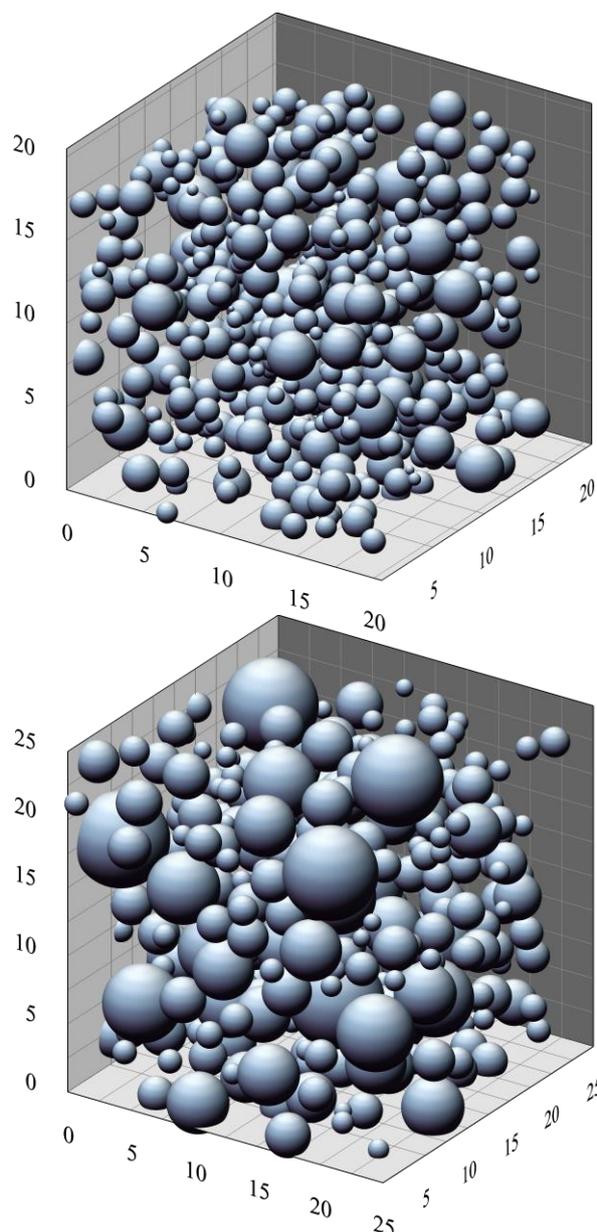


Рисунок 3.2.2 – Начальное (*верх.*) и конечное (*ниж.*) распределения пор, конечный объем в два раза превышает начальный. Начальное распределение соответствует пористости 9%, конечная пористость равна 26%.

Для верификации подхода, основанного на методе Монте-Карло, его предсказания эволюции пористости для заданной функции распределения пор по размерам с начальной пористостью 1% были сопоставлены с кинетическими расчетами, основанными на уравнении Смолуховского с учетом парных и тройных столкновений (рис. 3.2.3). Из этого рисунка видно, что кривая Монте-Карло практически совпадает с кривой кинетического уравнения (с учетом парных и тройных столкновений) в широком диапазоне относительно небольших пористостей (до 15%). Относительный вклад тройных столкновений и столкновений более высокого порядка в концентрацию пор (относительно значения,

рассчитанного с учетом только парных столкновений) приведен в таблице 3.2.1. Из этой таблицы видно, что вклад тройных столкновений примерно пропорционален квадрату пористости (в соответствии с уравнением (3.2.16)), тогда как вклад более высоких порядков в основном подчиняется кубическому закону. Заметный вклад ( $\approx 8\%$ ) столкновений более высокого порядка ( $>3$ ) проявляется при пористости 20%.

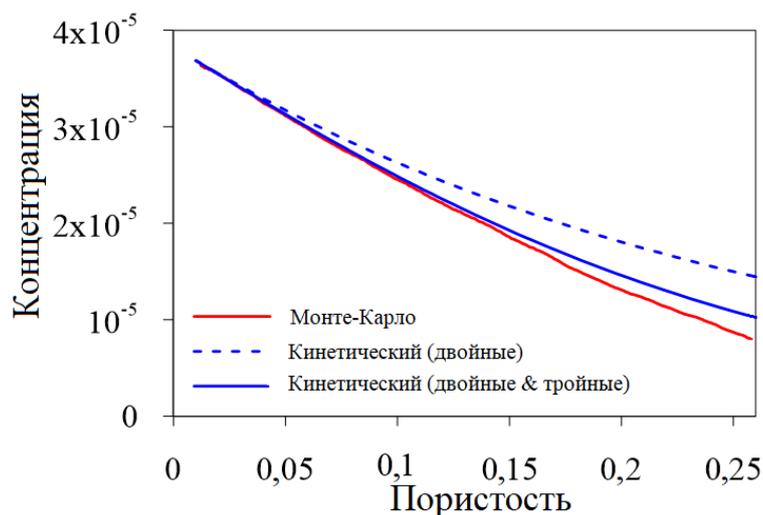


Рисунок 3.2.3 – Сравнение предсказаний по методу Монте-Карло с кинетическими расчетами, основанными на решении уравнения Смолуховского с учетом парных и тройных столкновений для заданной экспоненциальной функции распределения пор по размерам с начальной пористостью 1%

Таблица 3.2.1. Относительный вклад столкновений третьего и более высоких порядков в изменение концентрации пор, %

Пористость, %	5	10	15	20	25
Тройные столкновения	-1,3	-5,4	-11,6	-19,2	-27,5
Столкновения более высоких порядков	-0,4	-1,2	-3,4	-7,6	-14,7

Нормализованные функции распределения пор по размерам, рассчитанные для различных значений пористости, сравнивались с гистограммами J. Spino (Дж. Спино) [85] (рис. 3.2.4), где первая гистограмма (при локальной пористости 8,8%) была использована в качестве исходного распределения пор для расчета двух последующих гистограмм в радиальных положениях с более высокими локальными выгораниями. Учитывая

пониженную точность измерений распределения пор по размерам (проанализированную в [144]), результаты расчетов для более высоких значений пористости (14 и 24%) можно признать качественно обоснованными. Дальнейшее улучшение могло бы быть достигнуто при более продвинутом подходе, учитывающем непрерывное образование новых пор на стадии коагуляции, что, по-видимому, должно изменить рассчитанную функцию распределения и сместить ее пик в сторону меньших размеров.

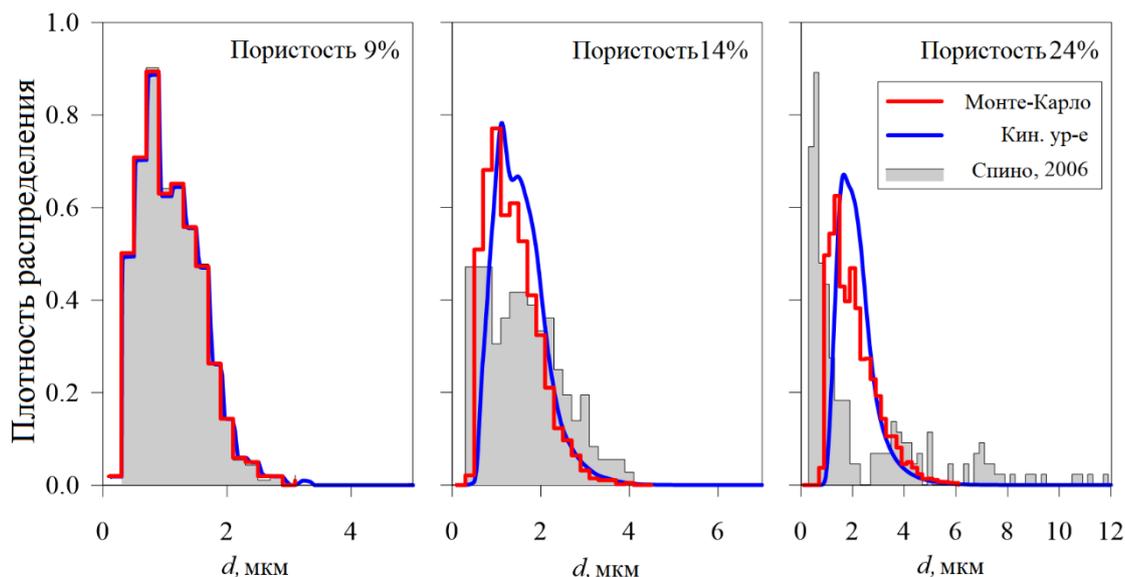


Рисунок 3.2.4 – Нормализованные функции распределения пор по размерам при различных значениях пористости в сравнении с экспериментальными гистограммами [85] для образца топлива со средним выгоранием 98 ГВт·сут/т. Первая гистограмма была использована в качестве начального распределения

На рисунке 3.2.5 результаты моделирования методом Монте-Карло для корреляции плотности и пористости сравниваются с решениями уравнения Смолуховского с тем же исходным распределением (экспериментальная гистограмма на рисунке для точки  $r/r_0 = 0,90$ ). Как и на рис. 3.2.3, новая кривая довольно близка к кинетической кривой, учитывающей парные и тройные столкновения при решении уравнения Смолуховского для относительно небольшой пористости < 10–12%, тогда как отклонение становится более заметным и демонстрирует существенный вклад столкновений высокого порядка при высоких значениях пористости.

Результаты моделирования с помощью методики Монте-Карло находятся в разумном согласии с качественными предсказаниями в приближении среднего поля. Полученные результаты обосновывают практическое применение упрощенного

аналитического выражения уравнения (3.2.17), во всем диапазоне наблюдаемых значений пористости (до 25%).

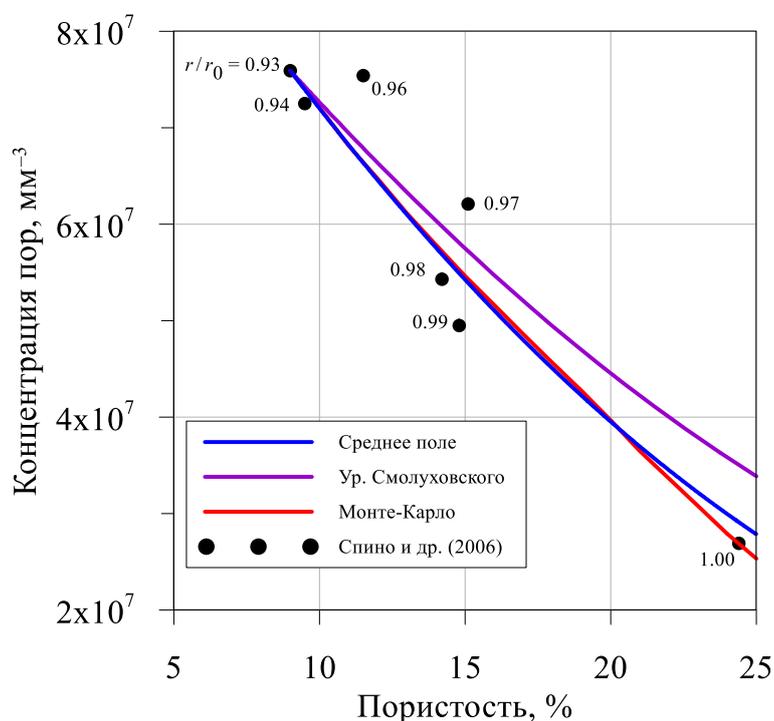


Рисунок 3.2.5 – Сравнение детерминированных (уравнение Смолуховского) и стохастических (метод Монте-Карло) расчетов взаимосвязи концентрации пор и пористости в условиях эксперимента [85]

### 3.2.4 Выводы о результатах моделирования коагуляции крупных пор в рим-зоне облученного $UO_2$ топлива в тепловых реакторах

Для моделирования эволюции пористости в рим-зоне на периферии топливных таблеток  $UO_2$  была разработана упрощенная модель в приближении среднего поля. Данная модель описывает изменение концентрации и пористости, учитывая тройные слияния растущих неподвижных пор [149]. Для более детального рассмотрения разработана полная полидисперсная схема расчета эволюции функции распределения пор по размерам, основанная на решении кинетического уравнения Смолуховского с учётом парных и тройных столкновений.

Анализ этого уравнения и его решения показывает влияние конечной ширины функции распределения пор на замедление снижения концентрации с увеличением пористости и обеспечивает более точное приближение по сравнению с методом среднего поля, разработанным в работе [149].

Зависимость концентрации пор от пористости, а также изменение функции распределения пор по размерам при различных значениях пористости рассчитывались численно и сравнивались с результатами экспериментальных измерений. Усовершенствованная модель обеспечивает разумное соответствие экспериментальным данным, тем самым демонстрируя обоснованность предложенного механизма укрупнения пор в рим-зоне облученного топлива.

Для повышения точности расчетов за счет дополнительного учета столкновений высокого порядка, вклад которых становится существенным при более высоких значениях пористости, разработан подход на основе метода Монте-Карло. Расчеты в рамках нового подхода оказались сравнимы с результатами, полученными при решении уравнения Смолуховского с учетом тройных столкновений при относительно низкой пористости (до 10–15%), когда столкновениями более высокого порядка можно пренебречь, и продемонстрировали удовлетворительное соответствие экспериментальным данным [85] во всем диапазоне измеренных значений пористости. Результаты моделирования на основании методики Монте-Карло хорошо согласуются с качественными прогнозами, полученными в приближении среднего поля, что является обоснованием для практического применения упрощенного аналитического выражения в коде MFPR.

### **3.3 «Взрывное распухание» в интерметаллическом топливе**

Полученные результаты моделирования эволюции пористости в рим-зоне топлива  $UO_2$  имеют важное значение не только для моделирования поведения оксидного топлива, но и для других видов ядерного топлива, где процессы коагуляции пор могут играть ключевую роль. Похожие механизмы укрупнения пор наблюдаются в интерметаллических видах топлива, таких как силицид урана ( $U_3Si_2$ ) и в других интерметаллических соединениях ( $U_3Si$ ,  $U_3SiAl$ ,  $U_6Fe$ ), которые при облучении в исследовательских реакторах могут переходить в аморфное состояние. При этом в данных соединениях при достижении высокого выгорания происходит резкое увеличение распухания до значений, в некоторых случаях превышающих 100%, что приводило к разрыву образцов [94, 157–159].

Как и в случае пор в рим-зоне  $UO_2$ , эволюция пористости в интерметаллических соединениях определяется процессами парных и множественных столкновений пор, однако здесь дополнительное влияние оказывают особенности микроструктуры и состояния материала. Учет этих факторов может быть произведен с применением тех же

методов, что и в предыдущем разделе, — от кинетического уравнения Смолуховского до стохастического моделирования методом Монте-Карло, — но с соответствующими модификациями, отражающими специфику интерметаллических видов топлива, которая выражается в аморфизированном состоянии материала, что позволяет порам практически всегда находиться в равновесном состоянии.

В данном разделе рассматривается применение разработанных подходов к анализу пористости в интерметаллических видах топлива на основе механизма коагуляции случайно распределенных неподвижных пор вследствие их роста и столкновений [150], включая численное моделирование эволюции функции распределения пор и сравнение с экспериментальными данными. Особое внимание уделяется влиянию роли столкновений высокого порядка, которые в интерметаллидах могут становиться существенными уже на ранних стадиях облучения. Такой переход к моделированию пористости в интерметаллических видах топлива подчеркивает универсальность предложенных подходов и моделей для описания пористых структур в различных типах ядерных материалов.

Основные результаты проведенного исследования представлены в работе [160].

### 3.3.1 Описание наблюдений взрывного распухания при экспериментах

Особый интерес с точки зрения эволюции пористости ядерного топлива представляют топливные зоны с высоким выгоранием и низкой температурой, характеризующиеся очень высокой пористостью. В частности, крупные поры размером до десяти микрон наблюдались в периферийной зоне топливных таблеток  $UO_2$ , где при высоких температурах выгорания формировалась структура с высокой степенью выгорания (рим-зона) [85, 143, 161]. В последнее время вновь возрос интерес к дисперсионному высокоплотному топливу, которое использовалось для компенсации снижения уровня обогащения урана (до  $\leq 20\%$ ) в исследовательских реакторах. Например, в работах [94, 157–159] изучалось поведение силицида урана и других интерметаллических соединений в условиях облучения в исследовательском реакторе. При облучении эти виды топлива переходят в аморфное состояние, что приводит к увеличению подвижности атомов газа и пластичности топлива.

Было обнаружено, что в интерметаллических соединениях ( $U_6Fe$ ,  $U_6Mn$ ,  $U_3Si$ ,  $U_3SiAl$ ) при низкотемпературном облучении ( $\approx 120^\circ C$ ) образуются большие поры, что приводило к экстремальным значениям распухания. В этих сплавах при достижении высокого выгорания происходило резкое увеличение объема топлива до 100–150% от его

первоначального объема (рис. 3.3.1), что в некоторых случаях приводило к разрушению образцов. Соединения  $U_3Si_2$  и  $USi$  с более низкой плотностью топлива демонстрировали более низкую скорость распухания по сравнению с топливами с более высокой плотностью урана.

Распределение пузырей в работах [94, 157–159] измерялось вручную по микрофотографиям поверхностей изломов и переводилось в объемную долю с использованием метода Салтыкова. Первые точки измерения соответствовали относительно высокой плотности деления, равной  $\approx 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , где распределение пузырей по размерам было достаточно узким. В образцах, облученных до более высоких значений выгорания, распределение пузырей по размерам уширялось, при этом концентрация пор уменьшалась.

G. Hofman (Г. Хофман) [157] предположил, что усиленная облучением диффузия и пластическое течение топлива определяют рост газовых пузырей и начало взрывного распухания. В последующей работе J. Rest (Дж. Рест) и G. Hofman (Г. Хофман) [72] увеличение скорости распухания силицида урана  $U_3Si_2$  (у которого не наблюдалось взрывного распухания) было объяснено быстрым ростом пузырей на новых границах зерен, образовавшихся в результате реструктуризации зерен.

Чтобы объяснить такое поведение пористости в интерметаллических соединениях в настоящем разделе предложен механизм взрывного распухания, основанный на подходах, примененных для моделирования поведения пористости в рим-зоне  $UO_2$  с высоким локальным выгоранием [138, 149]. Этот подход описан в Разделе 3.2 и основан на теории L. Mansur (Л. Мансура) [150], которая позволяет описать слияние неподвижных пор в результате их роста и парных столкновений. Для анализа распухания топлива при высоких значениях пористости модель была усовершенствована за счет учета тройных столкновений сначала в приближении среднего поля, затем в рамках теории Смолуховского, учитывающей поддисперсность системы, и, наконец, за счет учета столкновений более высоких порядков с использованием метода Монте-Карло.

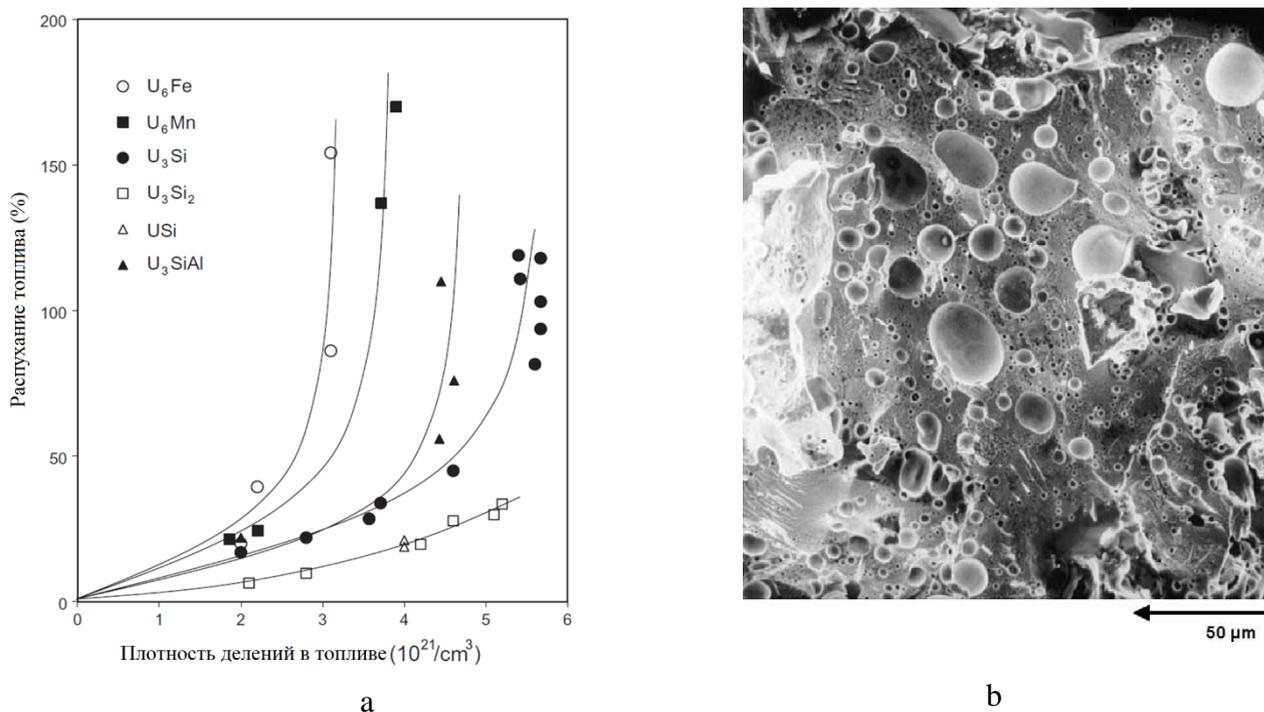


Рисунок 3.3.1 – Распухание топлива в зависимости от плотности деления для различных интерметаллических соединений урана (a) и структуры газовой пористости в  $\text{U}_3\text{Si}$  при выгорании 73% (b) [94].

Общей чертой подходов, описанных в Разделе 3.2, было предположение о сохранении общего объема пор при их слиянии. Оно было основано на анализе экспериментальных данных, указывающих на то, что крупные поры в краевой зоне таблетки находились под сильным избыточным давлением (из-за медленного процесса релаксации и установления равновесного давления). Согласно этому предположению, во время слияния пор уменьшалось только их количество, а объем сохранялся. Увеличение общего объема пор и распухания в этой зоне топливной таблетки происходило в промежутках между столкновениями пор в результате генерации дислокационных петель и стока атомов газа.

В работе [157] предполагалось, что в аморфной топливной матрице, типичной для интерметаллических соединений, наблюдаемая пористость определяется заполненными газом порами с равновесным внутренним давлением газа,  $P_{int} = 2\gamma/R$ , где  $\gamma$  – коэффициент поверхностного натяжения материала,  $R$  – радиус пузыря (здесь предполагается, что  $P_{int} \gg P_h$ , где  $P_h$  – внешнее давление). Можно провести аналогию между аморфным материалом и жидкой фазой, где релаксация пор до равновесного состояния происходит почти мгновенно в результате гидродинамического течения.

Следовательно, в аморфном материале релаксация также может быть относительно быстрой в результате пластического течения.

При этом предположении слияние пор, сопровождающееся уменьшением их количества, ведет к быстрому увеличению их общего объема. При этом сохраняется общее количество атомов газа в порах при столкновении. Газ в относительно крупных порах с размером более 0,1 мкм может рассматриваться как идеальный. В этом случае, из условия мгновенной релаксации и приведения внутреннего давления к равновесному значению ( $P_{12} = 2\gamma/R_{12}$ ) следует, что радиус вновь образовавшейся поры выражается через радиусы сливающихся пор как:  $R_{12} = \sqrt{R_1^2 + R_2^2}$ . Это равносильно тому, что при каждом слиянии сохраняется общая площадь поверхности пор,  $4\pi R_{12}^2 = 4\pi(R_1^2 + R_2^2)$ , новый занимаемый объем пор при этом увеличивается.

Таким образом, в предположении равновесных (или быстро релаксирующих) газонаполненных пор можно ожидать более резкий рост распухания при увеличении выгорания. Для проверки этой гипотезы разработанные в Разделе 3.2 модели коагуляции пор были адаптированы к описанным условиям.

### 3.3.2 Описание в приближении среднего поля

#### 3.3.2.1 Парные столкновения

При подходе, учитывающем только парные столкновения растущих пор, уравнение скорости коагуляции для общего числа пор в образце топлива  $N(t)$ , в монодисперсном приближении принимает вид

$$\frac{dN}{dt} = -4cN \left( \frac{dV}{dt} \right)_{diff}, \quad (3.3.1)$$

где  $c(t) = N/V_f$  – количественная плотность пор,  $V_f(t)$  – объем пробы топлива;  $\left( \frac{dV}{dt} \right)_{diff}$  – непрерывная скорость увеличения среднего объема пор в промежутке между двумя столкновениями поры с соседними порами [162].

Объем образца топлива увеличивался с ростом пористости,  $V_f = V_m + N(t)V(t)$ , где  $V_m$  – объем плотной топливной матрицы (с нулевой пористостью). Тогда выражение для концентрации можно переписать в виде  $c(t) = N(t)/(V_m + N(t)V(t))$ . Распухание топлива, измеренное в ходе испытаний путем вычитания вклада изменения пористости в

процессе изготовления из общего изменения объема топлива [158], оценивается как  $S(t) = \frac{V_f - V_m}{V_m} = \frac{P}{1-P}$ , где  $P = cV$  – доля пористости топлива, связанная с газонаполненными пузырями. В приближении малой пористости,  $P \approx N(t)V(t) \ll 1$ , это выражение сводится к привычному выражению,  $c(t) = N(t)/V_m$ .

Для пор с избыточным давлением в рим-зоне таблеток  $UO_2$  предполагалось сохранение общего объема пор во время их слияния, при этом слияние предполагалось мгновенным. В соответствии с этим предположением уравнение баланса общего объема пор в приближении среднего поля принимало вид  $\frac{d(NV)}{dt} = N \left( \frac{dV}{dt} \right)_{diff}$ . Это уравнение имеет четкий физический смысл, который заключается в том, что, поскольку общий объем пор при слиянии не увеличивается, его увеличение происходит только за счет роста пор между их столкновениями [163].

При предположении о равновесных порах, заполненных газом, их слияние происходит с сохранением общего общей поверхности пор, как это показано выше. Тогда скорость изменения общей площади можно записать в виде

$$\frac{d(NA)}{dt} = N \left( \frac{dA}{dt} \right)_{diff}, \quad (3.3.2)$$

где  $\left( \frac{dA}{dt} \right)_{diff}$  обозначает непрерывный рост поверхности поры до момента ее слияния с соседней порой,  $A$  – средняя поверхность поры, которая (в приближении среднего поля) связана со средним радиусом поры  $\bar{R}$  как  $A = 4\pi R^2$ .

Принимая во внимание, что  $\frac{d(NA)}{dt} = N \frac{dA}{dt} + A \frac{dN}{dt}$ , из уравнений (3.3.1) и (3.3.2) можно получить

$$\frac{dN}{dt} = -\pi^{-1/2} c N A^{1/2} \left( \frac{dA}{dt} \right)_{diff} = -\pi^{-1/2} c N A^{1/2} (1 + a c A^{3/2})^{-1} \frac{dA}{dt} = -\frac{4cN}{1+6cV} \frac{dV}{dt}, \quad (3.3.3)$$

где  $a = \frac{1}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \approx 0.192$ . В пересчете на общий объем пор,  $\Omega = NV$ , можно записать:

$$\frac{d\Omega}{dV} = \frac{\Omega}{V} \frac{V_m + 3\Omega}{V_m + 7\Omega}, \quad (3.3.4)$$

или в терминах распухания,  $S = \frac{\Omega}{V_m}$ , измеренного в [94],

$$\frac{dS}{dV} = \frac{S}{V} \frac{1+3S}{1+7S}. \quad (3.3.5)$$

Решение уравнения (3.3.5) можно записать в виде:

$$V(S) = \bar{V}_0 \frac{S(1+3S)^{4/3}}{S_0(1+3S_0)^{4/3}}, \quad (3.3.6)$$

и

$$c(S) = \frac{N(S)}{V_0 + N(S)\bar{V}(S)} = \frac{S}{(1+S)\bar{V}(S)}, \quad (3.3.7)$$

где  $V_0$ ,  $c_0$  и  $S_0$  являются начальными значениями среднего объема пор, числовой плотности и набухания соответственно.

Для того чтобы рассчитать зависимость пористости от времени, было составлено уравнение роста равновесного радиуса пор в матрице, перенасыщенной атомами газа,  $\bar{c}_g \gg c_g^{(eq)} \approx c_g(r = \bar{R})$ ,

$$\left(\frac{dA}{dt}\right)_{diff} = 6\pi\alpha\bar{R}, \quad (3.3.8)$$

где использован коэффициент  $\alpha = kTD_g\bar{c}_g/\gamma$ . Следует отметить, что в правой части уравнения (3.3.8) можно добавить дополнительное слагаемое, которое бы учитывало радиационное выбивание атомов газа, что снижало бы скорость роста пор. Однако, ввиду отсутствия информации о необходимых микроскопических параметрах для рассматриваемых сплавов, для простоты предполагалось, что этот эффект может быть эффективно описан уменьшенным коэффициентом диффузии атомов газа в уравнении (3.3.8), который также является неизвестным параметром.

После подстановки уравнения (3.3.8) в первую часть уравнения (3.3.3) можно получить:

$$\frac{dN}{dt} = -\pi^{-1/2}NcA^{1/2} \left(\frac{dA}{dt}\right)_{diff} = -12\alpha\pi NcR^2. \quad (3.3.9)$$

Используя уравнения (3.3.6–3.3.8), получаем дифференциальное уравнение для  $S(t)$ ,

$$\frac{(1+S)(V(S))^{1/3}}{S(1+3S)} \frac{dS}{dt} = 3\pi \cdot \left[\frac{3}{4\pi}\right]^{2/3} \alpha, \quad (3.3.10)$$

численное решение которого представлено на рис. 3.3.2 для начальных значений  $S_0 = 10,6\%$ ,  $R_0 = 5,5 \cdot 10^{-8}$  м ([94], материал  $U_3Si_2$ ) и для  $\alpha = 10^{-15}$  м/с, что является типичным значением для  $UO_2$  (и представляется разумным также для рассматриваемых интерметаллических соединений, см. таблицу 3.3.1). Несмотря на то, что решение показывает усиленный рост величины набухания, это решение недостаточно для того, чтобы объяснить наблюдаемое явление взрывного роста пористости.

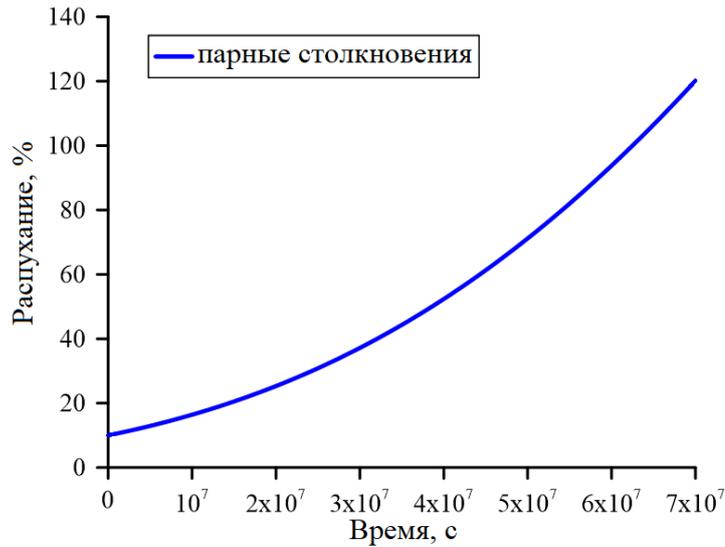


Рисунок 3.3.2 – Пористость как функция времени для парных столкновений в приближении среднего поля для случая равновесных пор.

### 3.3.2.2 Случай тройных столкновений

Логично предположить, что при увеличении распухания все большую роль будут играть столкновения высокого порядка. Модель, учитывающая тройные столкновения растущих пор для неравновесных пор, может быть применена к случаю равновесных пузырей. На основе методики, разработанной в [149], вероятность тройного столкновения оценивается как  $\xi S$ , где числовой коэффициент  $\xi$  в случае мгновенной релаксации до состояния равновесного давления оказывается целым числом,  $\xi = 3$ . Уравнение скорости изменения концентрации  $N(t)$  (аналог уравнения (3.3.1)) с учетом тройных столкновений выглядит как [149],

$$\frac{dN}{dt} = -4Nc(1 + \xi S) \left( \frac{dV}{dt} \right)_{diff}. \quad (3.3.11)$$

В сочетании с уравнением (3.3.2), дифференциальное уравнение для общей пористости (уравнение (3.3.5)) принимает форму:

$$\frac{dS}{dV} = \frac{S}{V} \cdot \frac{1+4S+9S^2}{1+8S+25S^2}. \quad (3.3.12)$$

Решение этого уравнения можно записать в виде:

$$V(S) = V_0 \frac{S(1+4S+9S^2)^{8/9}}{S_0(1+4S_0+9S_0^2)^{8/9}} \exp \left[ \frac{4}{9\sqrt{5}} \operatorname{atan} \frac{\sqrt{5}(S-S_0)}{1+2(S+S_0)+9SS_0} \right]. \quad (3.3.13)$$

Уравнение для скорости распухания можно переписать, используя новые выражения в виде:

$$\frac{dS}{dt} = 3\pi \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \alpha \frac{S}{V^{1/3}} \frac{1+4S+9S^2}{(1+S)^2}. \quad (3.3.14)$$

Численное решение уравнения (3.3.14) представлено на рис. 3.3.3 в сравнении с уравнением (3.3.10) при тех же параметрах модели. Результаты явно демонстрируют существенный вклад тройных столкновений в процессе изменения распухания.

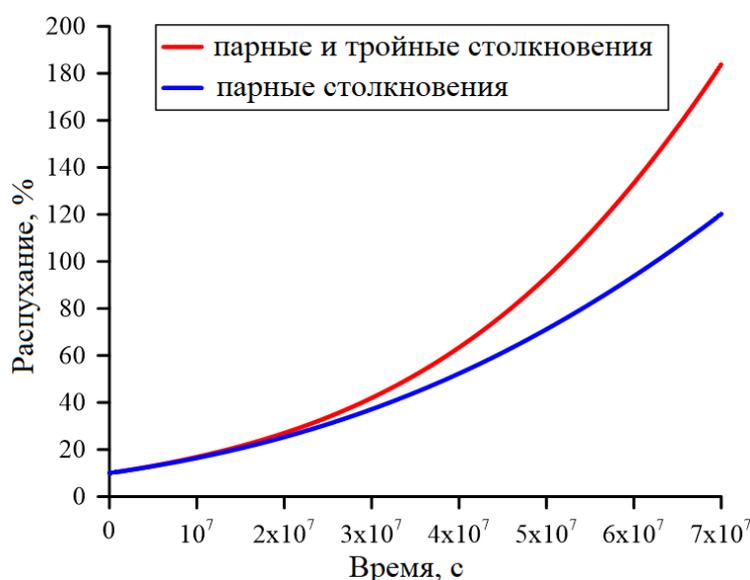


Рисунок 3.3.3 – Распухание как функция времени для парных и тройных столкновений в приближении среднего поля.

Для качественного сравнения предсказаний модели с результатами измерений параметр  $\alpha$  в уравнении (3.3.14) был настроен таким образом, чтобы наилучшим образом соответствовать экспериментальным точкам, его значения приведены в таблице 3.3.1. Для каждого интерметаллического топлива скорость деления составляла  $G = 2 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ , а начальная концентрация пузырей была оценена по [94] как  $N_0 = 2.5 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , тогда как начальная пористость была выбрана с использованием первых экспериментальных точек из рисунка 3.3.1а3.3.1.

Таблица 3.3.1: Значения параметра  $\alpha$ .

	U <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> Si	U <sub>3</sub> SiAl	U <sub>6</sub> Mn	U <sub>6</sub> Fe
$\alpha$ (м/с)	$2,7 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$3,8 \cdot 10^{-15}$	$6,5 \cdot 10^{-15}$

С учетом этих значений рассчитанная временная зависимость пористости для различных топливных материалов представлена на рис. 3.3.4. Видно разумное согласие с измерениями на начальной стадии (когда распухание ниже 50–60%). Также можно заметить, что недооценивается скорость распухания при более высоких значениях распухания. При таких значениях распухания эволюция пористости может быть описана более корректно с помощью учета столкновений более высокого порядка.

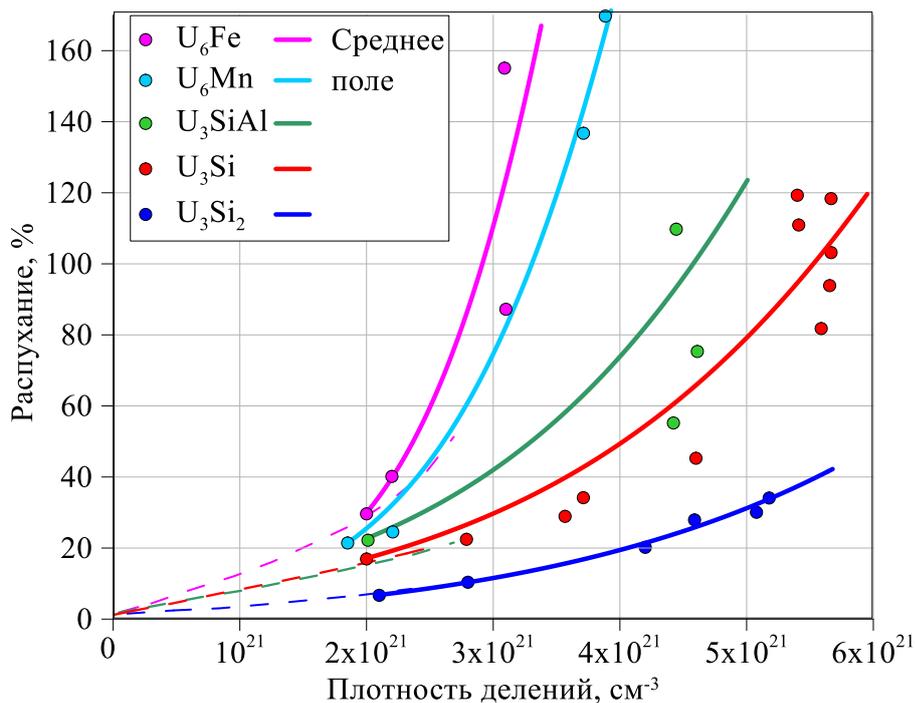


Рисунок 3.3.4 – Сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов в приближении среднего поля. Пунктирные линии на начальном временном интервале представляют собой кривые экстраполяции, приведенные в [94].

### 3.3.3 Статистический подход

Другой подход, основанный на методике Монте-Карло, [138] предполагает прямое моделирование эволюции системы пор. Для этой цели была выполнена серия вычислений, каждое из которых начиналось со случайного распределения сферических пор внутри кубической расчетной ячейки, при этом начальные размеры пор соответствовали экспериментальному распределению. После инициализации системы моделируется детерминированный рост с последующим слиянием неподвижных пор с запоминанием промежуточных состояний системы. Эта процедура повторялась много раз с последующим усреднением состояний системы в каждый момент времени.

Временной шаг в численных расчетах  $dt$  выбирался достаточно малым, чтобы обеспечить только прямые парные столкновения в пределах одного шага. Таким образом, столкновения тройного и более высокого порядков на временном шаге происходили косвенно за счет заметания дополнительного объема в момент слияния двух пор [138].

Согласно алгоритму расчета, на каждом временном шаге учитывается рост пор, и анализируются возникшие парные пересечения. Если в конце временного шага наблюдались прямые пересечения трех или более пор, временной шаг уменьшается вдвое, и процедура расчета повторялась. Затем каждая пара сталкивающихся пор заменялась на одну пору, центр которой находится в "центре масс" сливающихся пор. После чего анализировалось, происходят ли столкновения более высокого порядка в момент образования новой поры. Процедура слияния выполнялась до тех пор, пока не оставалось пересечений.

Для обеспечения статистической достоверности подхода при уменьшении количества пор в вычислительном блоке в ходе вычислений кубическая вычислительная область удваивалась, когда количество пор уменьшалось наполовину или более, затем удвоенный набор пор случайным образом распределяется в вычислительном блоке. В этом методе (алгоритм 1) использовались периодические граничные условия для учета краевых эффектов.

В альтернативном методе моделирования (алгоритм 2) рассматривалась большая система с большим количеством пор, статистическая достоверность подхода обеспечивалась изначально достаточно большим количеством пор (до  $10^6$ ). Этот подход не требует периодических граничных условий, и статистических данных было достаточно, даже если в процессе расчета число пор значительно уменьшалось по сравнению с их первоначальным количеством. Из-за отсутствия периодических граничных условий концентрация пор на границах расчетной области значительно превышала среднюю концентрацию в центральной части объема. Это продемонстрировано на рис. 3.3.5 (слева), где показано характерное распределение координат пор вдоль одной из осей в конце расчета. Для уменьшения краевых эффектов параметры рассматриваемой системы рассчитывались для пор во внутренней части расчетной области, каждая сторона рассматриваемой области при этом была меньше размера куба на величину, равную четырем начальным диаметрам пор.

Описанные статистические подходы позволили напрямую отслеживать параметры системы. В частности, на рис. 3.3.5 показана часть гистограммы радиусов пор в конце

расчета. На гистограмме четко видны пики, соответствующие порам, которые образовались вследствие соответствующего числа слияний.

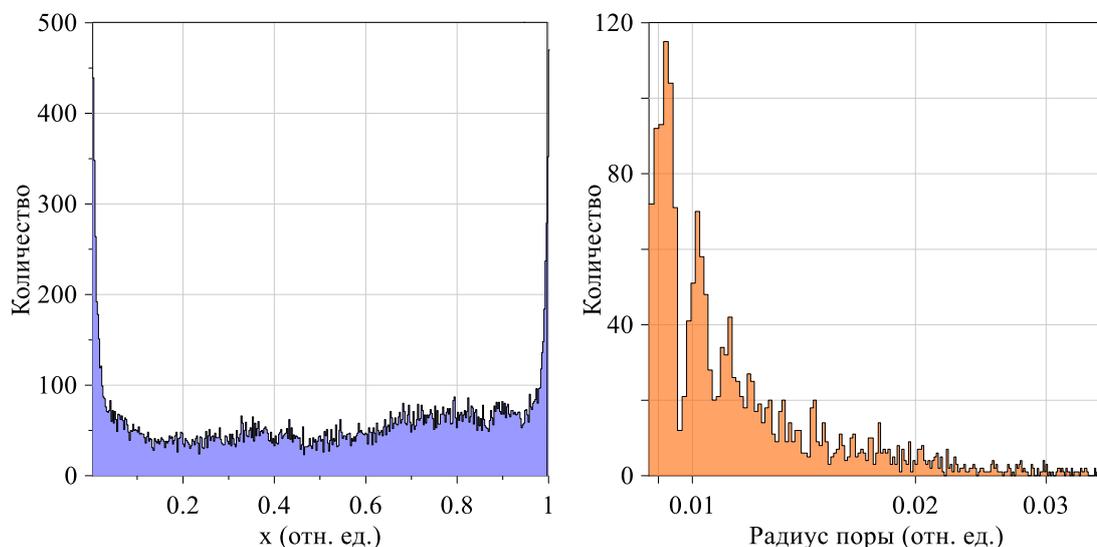


Рисунок 3.3.5 – Пример распределения координат  $x$  центров пор (слева) и распределения радиусов пор (справа) в конце расчета с использованием алгоритма 2.

Чтобы проверить точность описанного подхода, результаты обоих алгоритмов сравнивались друг с другом, и расчеты повторялись с увеличением начального числа пор до тех пор, пока не была достигнута сходимость (рис. 3.3.6).

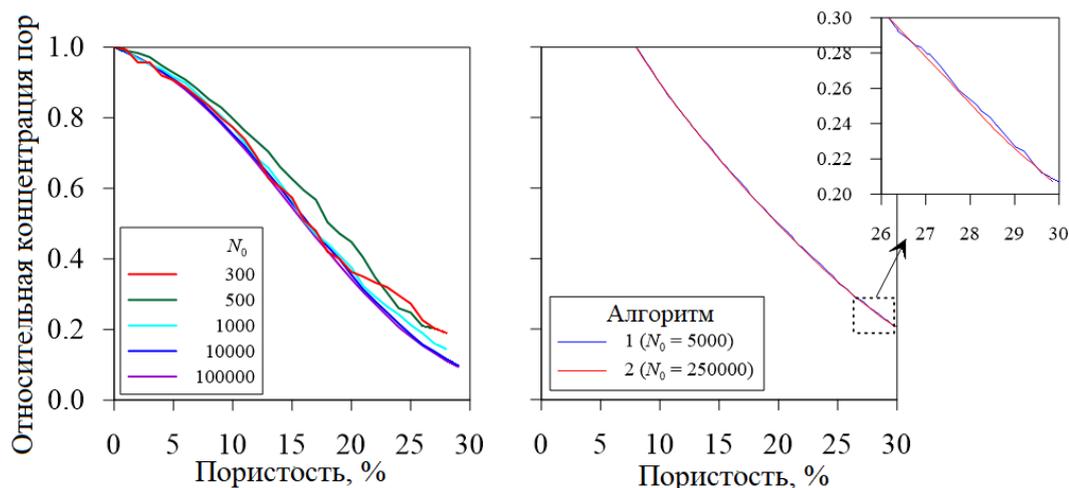


Рисунок 3.3.6 – Зависимость относительного количества пор от пористости. Слева: результаты расчета по алгоритму 2 с различным начальным количеством пор (начальная пористость равна 1%). Справа: Сравнение результатов расчета по алгоритму 1 и алгоритму 2 (начальная пористость равна 8%).

### 3.3.4 Численные результаты

Для численного моделирования процесса набухания было использовано уравнение для стекания атомов газа с эффективным коэффициентом диффузии атомов газа  $D_g$ ,

$$\frac{dN}{dt} = 4\pi D_g R C_g. \quad (3.3.15)$$

в предположении о равновесных порах, заполненных газом.

При проведении численных расчетов оказалось, что, начиная с определенного значения пористости, все поры сливались за один временной шаг. Этот эффект являлся следствием бесконечной скорости роста пористости в момент слияния пор, что было связано с упрощенным предположением о мгновенной релаксации пор, приводящей к нефизическому результату при многократных столкновениях, см. рис. 3.3.7.

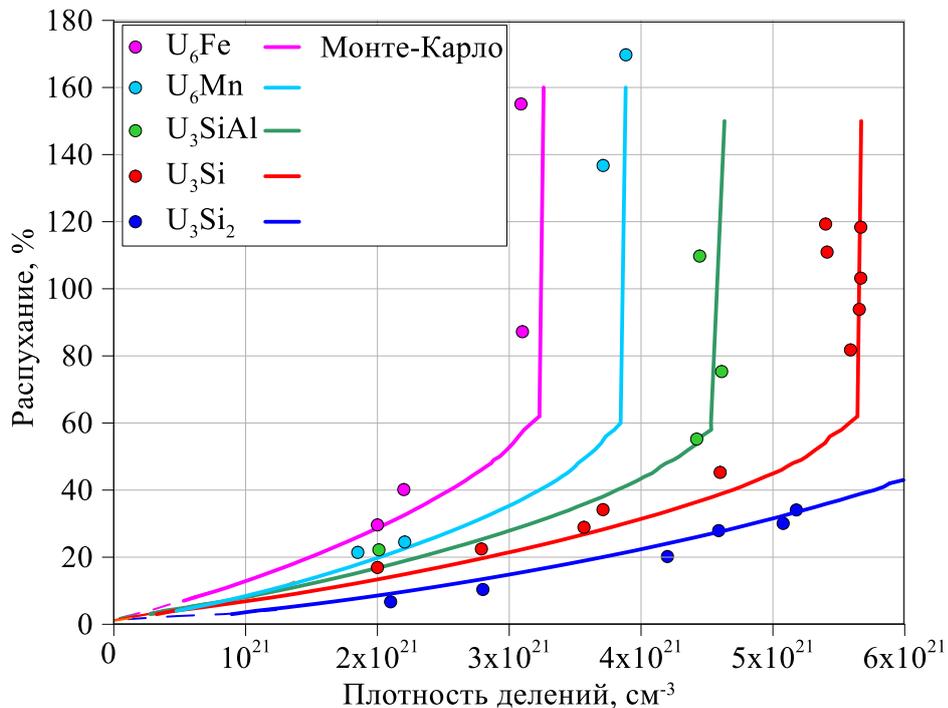


Рисунок 3.3.7 – Рассчитанная зависимость пористости от числа делений в единице объема для случая мгновенной релаксации пор, экспериментальные данные взяты в [94].

Для более реалистичного поведения системы пор необходимо было учесть влияние конечной скорости релаксации пор до равновесного состояния. Для этой цели было использовано уравнение релаксации пор, которое в случае аморфного состояния окружающей матрицы определяется степенной ползучестью толстой сферической оболочки из материала вокруг каждой поры [164]. В случае ньютоновского предела

вязкости (обычно применимого к аморфным материалам [165]) при дополнительном предположении  $1 - \rho = S \ll 1$  [164] можно записать,

$$\dot{\rho} = -\frac{3}{4} \frac{1-\rho}{\eta} \Delta P, \quad (3.3.16)$$

где  $\Delta P = P_{int} - \frac{2\gamma}{R} - P_h \approx P_{int} - \frac{2\gamma}{R}$ . Выражая это соотношение через объем пор  $V_p$ , можно записать:

$$\dot{V}_p \approx \frac{3\Delta P}{4\eta} V_p, \quad (3.3.17)$$

или

$$\dot{R}_p \approx \frac{\Delta P}{4\eta} R, \quad (3.3.18)$$

что может использоваться в дальнейшем для моделирования релаксации.

Таким образом, доработанный подход заключался в том, что в момент столкновения пор сохраняется объем и общее количество атомов газа. При этом вновь образовавшаяся пора становилась пересжатой и находилась в неравновесном состоянии. В последующие моменты времени релаксация пор рассчитывалась исходя из уравнений, представленных выше. Пересжатость образовавшейся поры означала, что в следующие моменты времени ее скорость роста будет больше, чем у равновесных пор в матрице.

Эволюция неравновесной системы пор была смоделирована с использованием алгоритма 1 (кубическая область среднего размера с периодическими граничными условиями). Однако процедура удвоения расчетной области не применялась при высоких значениях пористости, поскольку при высокой пористости возникали ситуации, когда не удавалось поместить двойной набор пузырей в кубе двойного объема.

На каждом временном шаге система дифференциальных уравнений (3.3.15) и (3.3.18) решалась численно. Алгоритм выбора временного шага соответствовал алгоритму, описанному в пункте 3.3.3. В частности, отслеживалось, что в конце каждого временного шага имели место только парные прямые столкновения пор, которые могли привести к столкновениям более высокого порядка из-за слияния и увеличения заемаемого объема. Общий объем сливающихся пор и количество атомов газа внутри них сохранялись при каждом слиянии.

На рис. 3.3.8 показаны типичные начальная, промежуточная и конечная конфигурации пор. С определенного момента времени как сама пористость, так и ее рост почти полностью определялись крупными порами. Крупные поры образовывались из-за

множественных слияний, что приводило к сильному пересжатому состоянию в момент их образования.

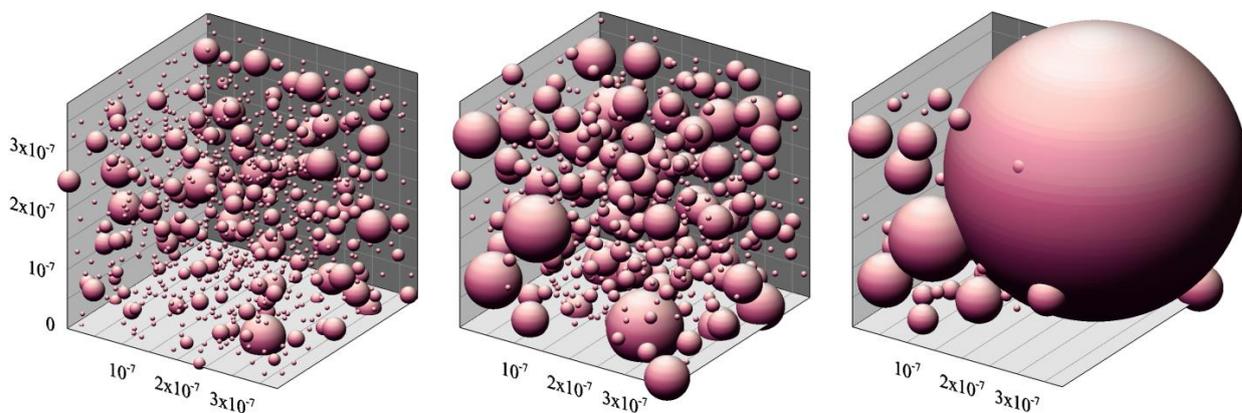


Рисунок 3.3.8 – Начальная (пористость 13,9%), промежуточная (24,6%) и конечная (53,0%) конфигурации пор; объем расчетной области для иллюстрации не изменялся.

Таким образом, из проведенного моделирования можно сделать вывод, что взрывное распухание может объясняться резким ростом крупных пор, стремящихся к своему равновесному состоянию. Из уравнения (3.3.17) видно, что на скорость релаксации пор влияют такие параметры как вязкость, коэффициент поверхностного натяжения и внешнее давление. В дополнение к этим параметрам, решение полной системы уравнений предполагает знание таких величин как коэффициент диффузии атомов газа, концентрацию атомов газа и температуру. Некоторые из этих параметров известны из экспериментов [94]; например, температура экспериментов составляла  $T = 120^{\circ}\text{C}$ , а внешнее давление –  $P_h = 0.1$  МПа. Коэффициент поверхностного натяжения для испытываемых материалов оценивался как  $\gamma \approx 1$  Дж/м<sup>2</sup>. Равновесная концентрация атомов газа была оценена как  $C_g \approx 2 \cdot 10^{25}$  м<sup>-3</sup> из сравнения мощности источника (скорости генерации атомов газа) и основных стоков (пор). Значение начальной пористости было выбрано в соответствии с первыми экспериментальными точками (рис. 3.3.1 а), в которых пузыри газа исследовались с помощью методов электронно-зондовой микроскопии. При этом детектировались пузыри размером не менее 50 нм в диаметре. Для  $\text{U}_3\text{Si}_2$  расчеты были начаты со второй экспериментальной точки, поскольку для этой точки в [94] было приведено распределение пор по размерам (рис. 3.3.9). Распределение пор было бимодальным, количество мелких пузырей (диаметром  $\approx 50$  нм) превышало количество

крупных пузырей (диаметром  $\approx 75$  нм) примерно на порядок. Для других материалов были выбраны те же начальные размеры для двух групп пузырей.

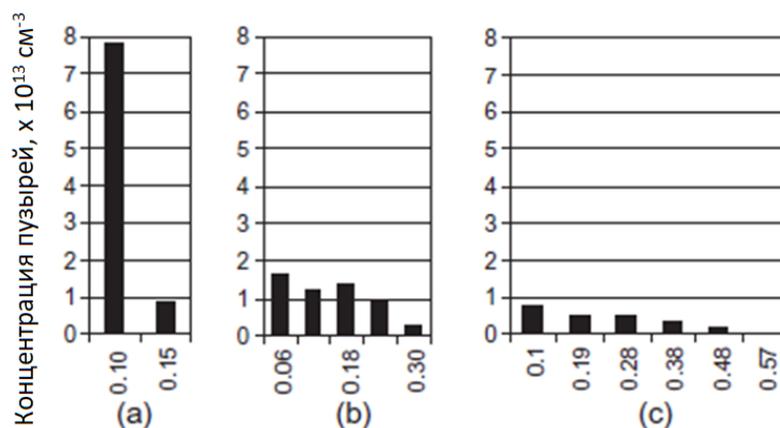


Рисунок 3.3.9 – Экспериментально измеренные распределения пузырей по размерам в  $U_3Si_2$  для различных плотностей деления (a)  $2.8 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, (b)  $4.2 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, (c)  $4.6 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> [94].

На рис. 3.3.10 показаны расчетные зависимости пористости для различных материалов с эффективными коэффициентами диффузии атомов газа  $D_g$ , и вязкостью  $\eta$ , скорректированными в соответствии со значениями, представленными в таблице 3.3.2

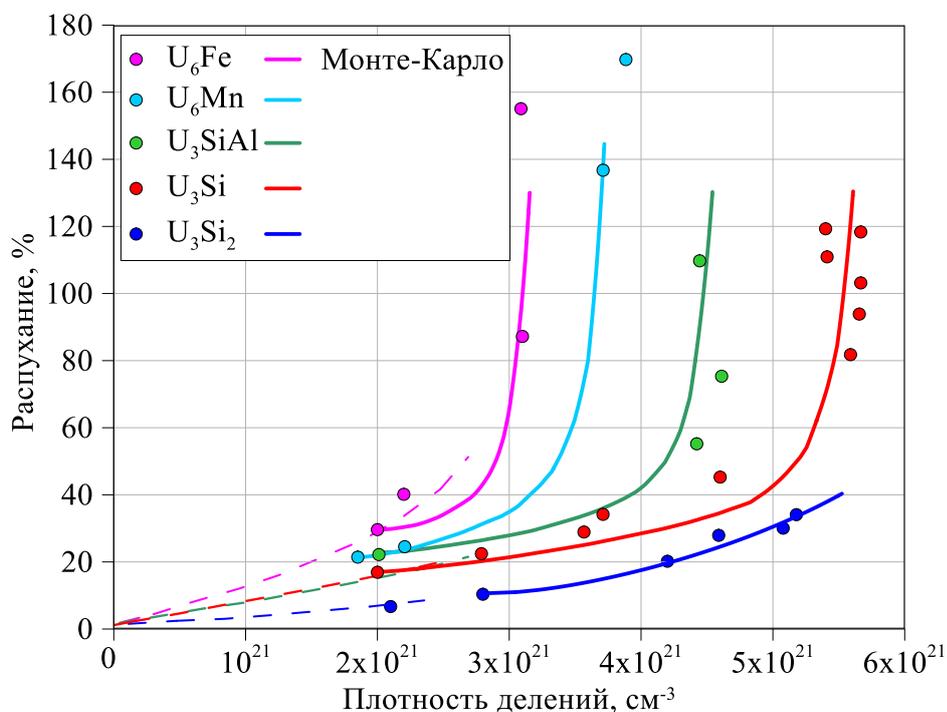


Рисунок 3.3.10 – Рассчитанная зависимость пористости от числа делений в единице объема в сравнении с экспериментальными данными [94].

Таблица 3.3.2: Значения параметров  $D_g$  и  $\eta$ .

	$U_3Si_2$	$U_3Si$	$U_3SiAl$	$U_6Mn$	$U_6Fe$
$D_g$ (м <sup>2</sup> /с)	$2,9 \cdot 10^{-20}$	$4,3 \cdot 10^{-21}$	$2,2 \cdot 10^{-21}$	$0,5 \cdot 10^{-20}$	$0,3 \cdot 10^{-20}$
$\eta$ (Па·с)	$1,5 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{13}$	$8,2 \cdot 10^{12}$	$9,5 \cdot 10^{12}$

Графики зависимости распухания от плотности делений были получены для систем из 3300 пузырей. Описанный подход позволяет воспроизвести наблюдаемый эффект взрывного распухания более плавно в сравнении с результатами, представленными на рис. 3.3.7.

### 3.3.5 Обсуждение полученных результатов

Чтобы обосновать важность механизма коагуляции для случайно распределенных неподвижных пор из-за их роста и столкновений, следует сравнить его вклад в скорость коагуляции с конкурирующим механизмом броуновской коагуляции, который возникает из-за столкновений мигрирующих пор [166]. В качестве примера рассмотрим облученное топливо  $UO_2$  с хорошо известными микроскопическими параметрами.

Скорость коагуляции, обусловленная броуновской коагуляцией, в приближении среднего поля принимает вид,

$$\frac{dN}{dt} = -8\pi D_p R N^2, \quad (3.3.19)$$

где коэффициент диффузии заполненного газом пузыря радиусом  $R$  в условиях облучения был оценен в [167] как  $D_p = \frac{3\omega \tilde{D}_U}{2\pi R^3}$ ; здесь  $\tilde{D}_U$  - коэффициент самодиффузии атомов урана, увеличенный при облучении, а  $\omega$  - атомный объем

Сравнивая уравнение (3.3.19) с уравнением (3.3.9), можно увидеть, что вклады двух механизмов становятся сопоставимыми при  $\pi \frac{kTD_g \bar{c}}{\gamma} N^2 R^2 \approx \omega \frac{\tilde{D}_U}{R^2} N^2$ , что определяет критический радиус,

$$R^{*4} \approx \frac{\gamma \omega \tilde{D}_U}{\pi k T D_g \bar{c}}, \quad (3.3.20)$$

Максимальное значение  $R^*$  достигается при очень высоких температурах,  $T \geq 1800$  К, где атермическое значение коэффициента самодиффузии оценивается как

$\tilde{D}_U \approx 10^{-19} \text{ м}^2/\text{с}$ . Используя взаимосвязь  $D_g \bar{c} \omega \approx (2-5) \cdot 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с}$ , полученную в работе [167] на основе анализа различных экспериментальных данных, и значения  $\omega \approx 4.1 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ ;  $\gamma \approx 1 \text{ Дж}/\text{м}^2$ , получаем верхний предел для радиуса как  $R^* \approx 2.5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ . Это означает, что для пузырей с  $R \gg 2.5 \text{ нм}$  механизмом броуновской коагуляции с хорошей точностью можно пренебречь.

Для интерметаллических соединений с неизвестными микроскопическими параметрами критический радиус может быть больше; однако характерный размер пор в условиях взрывного распухания может достигать микронных размеров (как видно из рис. 3.3.1), что означает, что поры действительно можно считать неподвижными.

Механизм броуновской коагуляции может быть важен для условий без облучения при высоких температурах. В частности, аналогичное явление взрывного распухания пузырей гелия в меди наблюдалось в эксперименте [168], где при высокотемпературном (973 К) отжиге наблюдалось резкое увеличение размеров пузырей. Для объяснения этого явления в работах [169, 170] была предложена модель, описывающая наблюдаемое взрывное распухание по механизму броуновской коагуляции движущихся пузырей (с мгновенным установлением равновесия после слияния), без учета роста пузырей за счет стока атомов газа (который прекращается вскоре после теплового отжига).

Численный алгоритм для этого механизма, разработанный в [169], может быть уточнен, аналогично описанному подходу в пункте 3.3.3. Для этого необходимо учесть конечную скорость релаксации (чтобы избежать бесконечных скоростей распухания при достижении критического распухания  $\approx 20\%$ , наблюдаемого в расчетах [169, 170]), и контролировать величину временного шага для наблюдения только прямых парных столкновений.

### 3.3.6 Выводы о моделировании эффекта интенсивного распухания в интерметаллическом топливе

В данной главе предложена новая интерпретация наблюдаемого явления взрывного распухания на основе механизма коагуляции L. Mansur (Л. Мансура) [150] для полидисперсной системы случайно распределенных неподвижных пор вследствие их роста и парных столкновений. Данный подход был дополнительно развит в работах [138, 149] путем рассмотрения тройных и многократных столкновений для пор с избыточным давлением в рим-зоне высокого выгорания в  $\text{UO}_2$ . В этих работах предполагалось сохранение общего объема пор при их слиянии. В текущей модели рассматривались газонаполненные поры с внутренним давлением, быстро достигавшим

при слиянии равновесного значения в результате пластического течения материала в аморфной матрице.

Для этого случая было продемонстрировано, что в приближении среднего поля с учетом парных и тройных столкновений равновесных пор зависимость набухания от выгорания становится значительно более резкой и качественно соответствует экспериментальным наблюдениям на начальной стадии облучения. Однако для более высоких значений набухания необходимо использовать более точный статистический подход, основанный на кинетических расчетах по методу Монте-Карло, учитывающих множественные столкновения растущих пор.

В простейшем приближении, предполагающем мгновенную релаксацию столкнувшихся пор, статистический подход предсказывает взрывное набухание, которое имеет бесконечную скорость роста после достижения критического значения набухания ~60%, что качественно согласуется с экспериментальными наблюдениями для различных интерметаллических соединений. Чтобы избежать такого нефизичного поведения величины набухания, в следующем приближении модели была рассмотрена конечная скорость релаксации слившихся пор до равновесного состояния. Это позволило воспроизвести конечные скорости роста набухания в количественном соответствии с измерениями для интерметаллических соединений.

## 4 Заключение

В рамках диссертационного исследования были рассмотрены процессы, напрямую влияющие на эволюцию микроструктуры материала топлива под облучением в ядерных энергетических установках. Были разработаны частные физические модели, описывающие влияние облучения на микроструктуру и свойства ядерного топлива. Полученные результаты для рассмотренных явлений позволяют качественно и количественно описывать процессы, происходящие в топливе.

Первая Глава диссертации представляет собой обзор литературы и состояния исследований в области моделирования микроструктурных изменений в ядерном топливе при облучении. Вторая Глава посвящена моделированию непосредственного влияния треков продуктов деления на окружающие атомы топливной матрицы. Были рассчитаны параметры атермальной диффузии для нитридного топлива на основе комбинированного метода Монте-Карло и Молекулярной динамики. Были определены параметры, необходимые для описания процессов мгновенного выхода продуктов деления по механизмам прямой отдачи и выбивания из приповерхностной области топлива.

Третья Глава диссертации посвящена анализу и разработке частных моделей, описывающих механизмы роста и коагуляции пор и пузырей в ядерном топливе, происходящие в различных режимах. В частности:

–разработана модель коагуляции броуновских частиц на основе теории Ланжевена, применимая к описанию поведения подвижных внутризеренных пузырей;

–разработана модель коагуляции крупных пор в рим-зоне облученного  $UO_2$  топлива в тепловых реакторах. Применен метод Монте-Карло для анализа эволюции пористости в материале топлива. Рассмотрен не только случай парных столкновений, но и тройных и множественных слияний;

–на основе разработанных методик предложена модель, описывающая «взрывное» распухание некоторых интерметаллических соединений урана в процессе облучения. Рассмотрен случай парных и тройных столкновений, применен метод Монте-Карло для моделирования множественных столкновений и верификации полученных в упрощенных подходах аналитических зависимостей.

Предложенные модели провалидированы на базе имеющихся экспериментальных данных. Полученные результаты или использованы в моделях топливного кода MFPR, или подтвердили корректность используемых подходов в уже реализованных моделях.

Исследования, результаты которых представлены в диссертации, являются частью работ, выполненных в рамках проекта «Коды нового поколения» проектного направления «Прорыв» и Государственных контрактов на выполнение научно-исследовательских работ «Разработка интегрированных систем кодов нового поколения для разработки и обоснования безопасности ядерных реакторов, проектирования атомных электростанций, создания технологий и объектов ядерного топливного цикла (Государственные контракты № Н.4х.241.9Б.19.1017 от 21.12.2018 и № Н.4о.241.19.21.1068 от 14.04.2021).

## **5 Благодарности**

Автор выражает глубокую благодарность Вещунову Михаилу Сергеевичу за плодотворные обсуждения, ценные замечания и вклад в исследование процессов, происходящих в ядерном топливе при облучении. Его советы и критические комментарии значительно способствовали углублённому пониманию рассматриваемых в диссертации вопросов.

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертационной работе применяются следующие сокращения и обозначения:

НBS	-	High burnup structure (зона высокого выгорания)
ГПД	-	Газообразные продукты деления
МК	-	Монте-Карло
МНК	-	Метод наименьших квадратов
НДС	-	Напряженно-деформированное состояние
ПВА	-	Первичные выбитые атомы
ПД	-	Продукты деления

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Boldyrev A. V. et al. Fuel performance code BERKUT-U to simulate the in-pile behavior of a single oxide or nitride fuel rod for fast reactors //Journal of Nuclear Materials. – 2025. – Т. 603. – С. 155417.
2. Boldyrev A. V. et al. BERKUT code validation on post-reactor studies of irradiated BN-600 fuel rods with mixed uranium-plutonium nitride fuel //Atomic Energy. – 2020. – Т. 127. – С. 356-361.
3. Veshchunov M. S. et al. A new mechanistic code SFPR for modeling of single fuel rod performance under various regimes of LWR operation //Nuclear engineering and design. – 2011. – Т. 241. – №. 8. – С. 2822-2830.
4. АО «ВНИИНМ», Краткое описание СТАРТ-4А. – 2023.
5. Лиханский В. В. и др. Моделирование поведения  $UO_2$  топлива для условий эксплуатации в легководных реакторах //Ядерная физика и инжиниринг. – 2010. – Т. 1. – №. 2. – С. 104-122.
6. Иванов Ю. А. и др. Особенности поведения сноп топлива под облучением и их учет при описании газовыделения и распухания в коде «КОРАТ» //Материалы ядерной техники. – 2019. – С. 107-107.
7. Хоружий О. В. и др. Модернизация моделей поведения смешанного нитридного ураноплутониевого топлива в коде «КОРАТ» и их верификация на данных экспериментов //XI конференция по реакторному материаловедению, посвящённая 55-летию отделения реакторного материаловедения АО" ГНЦ НИИАР". – 2019. – С. 104-108.
8. Veshchunov M. S. et al. Development of the mechanistic code MFPR for modelling fission-product release from irradiated  $UO_2$  fuel //Nuclear Engineering and Design. – 2006. – Т. 236. – №. 2. – С. 179-200.
9. Veshchunov M. S. et al. Mechanistic modelling of uranium fuel evolution and fission product migration during irradiation and heating //Journal of nuclear materials. – 2007. – Т. 362. – №. 2-3. – С. 327-335.
10. Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. SRIM—The stopping and range of ions in matter (2010) //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – Т. 268. – №. 11-12. – С. 1818-1823.
11. Ronchi C. et al. Effect of burn-up on the thermal conductivity of uranium dioxide up to 100.000 MWd t<sup>-1</sup> //Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Т. 327. – №. 1. – С. 58-76.
12. Lucuta P. G. et al. A pragmatic approach to modelling thermal conductivity of irradiated  $UO_2$  fuel: review and recommendations //Journal of nuclear materials. – 1996. – Т. 232. – №. 2-3. – С. 166-180.
13. Kleykamp H. The chemical state of the fission products in oxide fuels //Journal of Nuclear Materials. – 1985. – Т. 131. – №. 2-3. – С. 221-246.
14. Cooper M. W. D., Middleburgh S. C., Grimes R. W. Swelling due to the partition of soluble fission products between the grey phase and uranium dioxide //Progress in Nuclear Energy. – 2014. – Т. 72. – С. 33-37.
15. Middleburgh S. C. et al. Swelling due to fission products and additives dissolved within the uranium dioxide lattice //Journal of nuclear materials. – 2012. – Т. 427. – №. 1-3. – С. 359.
16. Olander D. Nuclear fuels—present and future //Journal of Nuclear Materials. – 2009. – Т. 389. – №. 1. – С. 1-22.

17. H. Matzke, Gas release mechanisms in UO<sub>2</sub> - a critical review. *Radiation Effects*, 53 (1980) 219-242.
18. Une K., Kashibe S. Fission gas release during post irradiation annealing of BWR fuels // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1990. – T. 27. – №. 11. – C. 1002-1016.
19. White R. J., Tucker M. O. A new fission-gas release model // *Journal of nuclear materials*. – 1983. – T. 118. – №. 1. – C. 1-38.
20. Wormald J. L., Hawari A. I. Examination of the impact of electron–phonon coupling on fission enhanced diffusion in uranium dioxide using classical molecular dynamics // *Journal of Materials Research*. – 2015. – T. 30. – №. 9. – C. 1485-1494.
21. Qin M. J. et al. Thermal conductivity and energetic recoils in UO<sub>2</sub> using a many-body potential model // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2014. – T. 26. – №. 49. – C. 495401.
22. Devanathan R., Weber W. J. Simulation of collision cascades and thermal spikes in ceramics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2010. – T. 268. – №. 19. – C. 2857-2862.
23. Devanathan R., Yu J., Weber W. J. Energetic recoils in UO<sub>2</sub> simulated using five different potentials // *The Journal of chemical physics*. – 2009. – T. 130. – №. 17.
24. Devanathan R. et al. Modeling and simulation of nuclear fuel materials // *Energy & environmental science*. – 2010. – T. 3. – №. 10. – C. 1406-1426.
25. G. Martin, S. Maillard, L. Van Brutzel, P. Garcia, B. Dorado, C. Valot, *J. Nucl. Mater.* 385 (2010) 351-357.
26. J.A. Turnbull, et al., The diffusion coefficients of gaseous and volatile species during the irradiation of uranium dioxide, *J. Nucl. Mater.* 107 (1982) 168–184.
27. A. Höh, H. Matzke, Fission-enhanced self-diffusion of uranium in UO<sub>2</sub> and UC, *J. Nucl. Mater.* 48 (1973) 157–164.
28. Ershler B. V., Lapteva F. S. The evaporation of metals by fission fragments // *Journal of Nuclear Energy (1954)*. – 1957. – T. 4. – №. 4. – C. 471-474.
29. Rogers M. D., Adam J. Ejection of atoms from uranium by fission fragments // *Journal of Nuclear Materials*. – 1962. – T. 6. – №. 2. – C. 182-189.
30. Rogers M. D. Dynamic equilibrium between ejection and re-ejection of uranium by fission fragments // *Journal of Nuclear Materials (Netherlands)*. – 1964. – T. 12. – №. AERE-R-4519.
31. Rogers M. D. Mass transport of uranium by fission fragments // *Journal of Nuclear Materials*. – 1965. – T. 15. – №. 1. – C. 65-72.
32. Rogers M. D. Mass transport and grain growth induced by fission fragments in thin films of uranium dioxide // *Journal of Nuclear Materials*. – 1965. – T. 16. – №. 3. – C. 298-305.
33. Rogers M. D. Ejection of uranium atoms from sintered UO<sub>2</sub> // *Journal of Nuclear Materials*. – 1967. – T. 22. – №. 1. – C. 103-105.
34. Nilsson G. Ejection of Uranium Atoms from UO<sub>2</sub> by Fission Fragments. – *AB Atomenergi*, 1964. – №. AE--136.
35. Nilsson G. Ejection of uranium atoms from sintered UO<sub>2</sub> by fission fragments in different gases and at different gas pressures // *Journal of Nuclear Materials*. – 1966. – T. 20. – №. 2. – C. 215-230.
36. Nilsson G. Ejection of uranium atoms from electropolished foils of uranium metal by fission fragments // *Journal of Nuclear Materials*. – 1966. – T. 20. – №. 2. – C. 231-235.
37. Peterson P.J., Thorpe M. M. USAEC Report LA-3352-MS (1965).

38. Peterson P.J., Thorpe M. M. USAX Report LA-3413 (1965).
39. Peterson P. J., Thorpe M. M. Comparative Measurements of Uranium Atom Emission from Fissioning Surfaces //Nuclear Science and Engineering. – 1967. – T. 29. – №. 3. – C. 425-431.
40. Lepscky C., Segre G., Cesarano C., Ferrari S., Giaquinto L. CNEN (Italy) Report RT/CHI (65)27 (1967).
41. Ferrari S., Segre G.J. CNEN (Italy) Report RT/FI (66) 18 (1966).
42. Ferrari S., Segre G. J. Experiments on the uranium emission from sintered uranium oxide pellets //Journal of Nuclear Materials. – 1967. – T. 24. – №. 2. – C. 150-157.
43. Gautsch O., Mustacchi C. EURAFX Report EUR 3058e (1966).
44. Mertens P. German Report HMI-B105 (1971).
45. Lewis W.B. Canadian Report AECL-964 (1960).
46. Davies D., Long G. UKAEA Report AERE-M 969 (1963).
47. Osawa Y. Fission Gas Release from Nuclear Fuels,(II) Fission Gas Release from Nuclear Fuels during Low Temperature, Low Dose Irradiation //Journal of Nuclear Science and Technology. – 1965. – T. 2. – №. 8. – C. 296-303.
48. Melehan J.B., Barnes R.H., Gates J.E., Rough F.A. USAEC Report BMI-1623 (1963).
49. Jackson G., Davies D., Biddle P. UKAEA Report AERE-R4714 (1964).
50. Carroll R. M., Sisman O. In-pile fission-gas release from single-crystal UO<sub>2</sub> //Nuclear Science and Engineering. – 1965. – T. 21. – №. 2. – C. 147-158.
51. Soulhier R. Fission-Gas Release from UO<sub>2</sub> During Irradiation up to 2000° C //Nuclear Applications. – 1966. – T. 2. – №. 2. – C. 138-141.
52. Shiba K. et al. Mechanisms of in-pile fission gas release from UO<sub>2</sub>. – Japan Atomic Energy Inst., Tokai, 1973.
53. Baker C. The migration of intragranular fission gas bubbles in irradiated uranium dioxide //Journal of Nuclear Materials. – 1977. – T. 71. – №. 1. – C. 117-123.
54. Turnbull J. A., Cornell R. M. The re-resolution of gas atoms from bubbles during the irradiation of UO<sub>2</sub> //Journal of Nuclear Materials. – 1970. – T. 36. – №. 2. – C. 161-168.
55. Olander D. R., Wongsawaeng D. Re-resolution of fission gas—A review: Part I. Intragranular bubbles //Journal of nuclear materials. – 2006. – T. 354. – №. 1-3. – C. 94-109.
56. Schwen D. et al. Molecular dynamics simulation of intragranular Xe bubble re-resolution in UO<sub>2</sub> //Journal of Nuclear Materials. – 2009. – T. 392. – №. 1. – C. 35-39.
57. Huang M., Schwen D., Averback R. S. Molecular dynamic simulation of fission fragment induced thermal spikes in UO<sub>2</sub>: Sputtering and bubble re-resolution //Journal of nuclear materials. – 2010. – T. 399. – №. 2-3. – C. 175-180.
58. Setyawan, W., Cooper, M.W., Roche, K.J., Kurtz, R.J., Uberuaga, B.P., Andersson, D.A. and Wirth, B.D., 2018. Atomistic model of xenon gas bubble re-resolution rate due to thermal spike in uranium oxide. Journal of Applied Physics, 124(7).
59. Nelson R. S. The stability of gas bubbles in an irradiation environment //Journal of Nuclear Materials. – 1969. – T. 31. – №. 2. – C. 153-161.
60. Turnbull J. A. The effect of grain size on the swelling and gas release properties of UO<sub>2</sub> during irradiation //Journal of Nuclear Materials. – 1974. – T. 50. – №. 1. – C. 62-68.
61. Turnbull J. A., Tucker M. O. Swelling in UO<sub>2</sub> under conditions of gas release //Philosophical Magazine. – 1974. – T. 30. – №. 1. – C. 47-63.
62. Tucker M. O. Grain boundary porosity and gas release in irradiated UO<sub>2</sub> //Radiation Effects. – 1980. – T. 53. – №. 3-4. – C. 251-255.

63. Mogensen M. et al. Local fission gas release and swelling in water reactor fuel during slow power transients //Journal of nuclear materials. – 1985. – T. 131. – №. 2-3. – C. 162-171.
64. Tucker M. O., White R. J. The release of unstable fission products from UO<sub>2</sub> during irradiation //Journal of Nuclear Materials. – 1979. – T. 87. – №. 1. – C. 1-10.
65. Blank H. et al. Oxide fuel transients //Journal of Nuclear Materials. – 1989. – T. 166. – №. 1-2. – C. 165-178.
66. Matzke H. On the rim effect in high burnup UO<sub>2</sub> LWR fuels //Journal of Nuclear Materials. – 1992. – T. 189. – №. 1. – C. 141-148.
67. Sonoda T. et al. Transmission electron microscopy observation on irradiation-induced microstructural evolution in high burn-up UO<sub>2</sub> disk fuel //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2002. – T. 191. – №. 1-4. – C. 622-628.
68. Rondinella V. V., Wiss T. The high burn-up structure in nuclear fuel //Materials today. – 2010. – T. 13. – №. 12. – C. 24-32.
69. Amaya M. et al. Relationship between changes in the crystal lattice strain and thermal conductivity of high burnup UO<sub>2</sub> pellets //Journal of nuclear materials. – 2010. – T. 396. – №. 1. – C. 32-42.
70. Xiao H., Long C., Chen H. Model for evolution of grain size in the rim region of high burnup UO<sub>2</sub> fuel //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – T. 471. – C. 74-79.
71. Cunningham M. E., Freshley M. D., Lanning D. D. Development and characteristics of the rim region in high burnup UO<sub>2</sub> fuel pellets //Journal of nuclear materials. – 1992. – T. 188. – C. 19-27.
72. Rest J., Hofman G. L. Dynamics of irradiation-induced grain subdivision and swelling in U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> and UO<sub>2</sub> fuels //Journal of Nuclear materials. – 1994. – T. 210. – №. 1-2. – C. 187-202.
73. Nogita K., Une K. Irradiation-induced recrystallization in high burnup UO<sub>2</sub> fuel //Journal of Nuclear Materials. – 1995. – T. 226. – №. 3. – C. 302-310.
74. Spino J., Vennix K., Coquerelle M. Detailed characterisation of the rim microstructure in PWR fuels in the burn-up range 40–67 GWd/tM //Journal of Nuclear Materials. – 1996. – T. 231. – №. 3. – C. 179-190.
75. Rest J. Application of a mechanistic model for radiation-induced amorphization and crystallization of uranium silicide to recrystallization of UO<sub>2</sub> //Journal of nuclear materials. – 1997. – T. 248. – C. 180-184.
76. Rest J. A generalized model for radiation-induced amorphization and crystallization of U<sub>3</sub>Si and U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> and recrystallization of UO<sub>2</sub> //Journal of nuclear materials. – 1997. – T. 240. – №. 3. – C. 205-214.
77. Spino J. et al. High burn-up rim structure: evidences that xenon-depletion, pore formation and grain subdivision start at different local burn-ups //Journal of Nuclear Materials. – 1998. – T. 256. – №. 2-3. – C. 189-196.
78. Kinoshita M. et al. Polygonization and high burnup structure in nuclear fuels //Journal of nuclear materials. – 1997. – T. 247. – C. 108-115.
79. Rest J., Hofman G. L. An alternative explanation for evidence that xenon depletion, pore formation, and grain subdivision begin at different local burnups //Journal of nuclear materials. – 2000. – T. 277. – №. 2-3. – C. 231-238.

80. Rest J. A model for the influence of microstructure, precipitate pinning and fission gas behavior on irradiation-induced recrystallization of nuclear fuels //Journal of nuclear materials. – 2004. – T. 326. – №. 2-3. – C. 175-184.
81. Rest J. A model for the effect of the progression of irradiation-induced recrystallization from initiation to completion on swelling of UO<sub>2</sub> and U–10Mo nuclear fuels //Journal of nuclear materials. – 2005. – T. 346. – №. 2-3. – C. 226-232.
82. Rest J. Derivation of analytical expressions for the network dislocation density, change in lattice parameter, and for the recrystallized grain size in nuclear fuels //Journal of nuclear materials. – 2006. – T. 349. – №. 1-2. – C. 150-159.
83. Jonnet J., Rémy B., Van Uffelen P. Stress function determination for dislocation configurations obtained from Kröner's theory //Theoretical and applied fracture mechanics. – 2006. – T. 45. – №. 3. – C. 238-251.
84. Baron D. et al. Discussion about HBS transformation in high burn-up fuels //Nuclear Engineering and technology. – 2009. – T. 41. – №. 2. – C. 199-214.
85. Matzke HJ., Spino J. Formation of the rim structure in high burnup fuel //Journal of Nuclear Materials. – 1997. – T. 248. – C. 170-179.
86. Nogita K., Une K. Radiation-induced microstructural change in high burnup UO<sub>2</sub> fuel pellets //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1994. – T. 91. – №. 1-4. – C. 301-306.
87. Kinoshita M. Towards the mathematical model of rim structure formation //Journal of nuclear materials. – 1997. – T. 248. – C. 185-190.
88. Rest J., Hofman G. L. Effect of recrystallization in high-burnup UO<sub>2</sub> on gas release during RIA-type transients //Journal of nuclear materials. – 1995. – T. 223.
89. Spino J. et al. Stereological evolution of the rim structure in PWR-fuels at prolonged irradiation: Dependencies with burn-up and temperature //Journal of nuclear materials. – 2006. – T. 354. – №. 1-3. – C. 66-84.
90. Ronchi C. et al. Effect of burn-up on the thermal conductivity of uranium dioxide up to 100.000 MWd t<sup>-1</sup> //Journal of Nuclear Materials. – 2004. – T. 327. – №. 1. – C. 58-76.
91. Spino J., Cobos-Sabate J., Rousseau F. Room-temperature microindentation behaviour of LWR-fuels, part 1: fuel microhardness //Journal of nuclear materials. – 2003. – T. 322. – №. 2-3. – C. 204-216.
92. Robert C. Birtcher , Charles W. Allen , Gerard L. Hofman , Lynn E. Rehn, 1990, In Situ High Voltage Electron Microscopy Investigation of Catastrophic Swelling in Uranium Intermetallic Fuels
93. Hofman G.L., Neimark L.A., Proc. Int. Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Tokai, Japan (1983) JAERI-19 84-083.
94. Finlay M. R., Hofman G. L., Snelgrove J. L. Irradiation behaviour of uranium silicide compounds //Journal of nuclear materials. – 2004. – T. 325. – №. 2-3. – C. 118-128.
95. Tarasov V. I., Polovnikov P. V. MFPR model parameters of the athermal irradiation-induced transport in nuclear fuels //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2017. – T. 375. – C. 71-83.
96. Starikov S., Kuksin A. et al. (Conference: International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17)). Multiscale computer modeling of nuclear fuel properties at radiation and thermal impacts. (2017)

97. Veshchunov M. S. et al. Development of the mechanistic code MFPR for modelling fission-product release from irradiated UO<sub>2</sub> fuel //Nuclear Engineering and Design. – 2006. – T. 236. – №. 2. – C. 179-200.
98. Veshchunov M. S. et al. Mechanistic modelling of uranium fuel evolution and fission product migration during irradiation and heating //Journal of nuclear materials. – 2007. – T. 362. – №. 2-3. – C. 327-335.
99. Boldyrev A. V. et al. BERKUT-best estimate code for modelling of fast reactor fuel rod behaviour under normal and accidental conditions //International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Next Generation Nuclear Systems for Sustainable Development (FR17). Programme and Papers. – 2017. – №. IAEA-CN--245. – C. 9-9..
100. Veshchunov M. S. et al. Development of the advanced mechanistic fuel performance and safety code using the multi-scale approach //Nuclear Engineering and Design. – 2015. – T. 295. – C. 116-126.
101. Matzke H. Radiation enhanced diffusion in UO<sub>2</sub> and (U, Pu) O<sub>2</sub> //Radiation effects. – 1983. – T. 75. – №. 1-4. – C. 317-325.
102. Martin G. et al. A molecular dynamics study of radiation induced diffusion in uranium dioxide //Journal of Nuclear Materials. – 2009. – T. 385. – №. 2. – C. 351-357.
103. Wormald J. L., Hawari A. I. Examination of the impact of electron–phonon coupling on fission enhanced diffusion in uranium dioxide using classical molecular dynamics //Journal of Materials Research. – 2015. – T. 30. – №. 9. – C. 1485-1494.
104. Cooper M. W. D. et al. Simulation of radiation driven fission gas diffusion in UO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> and PuO<sub>2</sub> //Journal of Nuclear Materials. – 2016. – T. 481. – C. 125-133.
105. Wise C. Recoil release of fission products from nuclear fuel //Journal of nuclear materials. – 1985. – T. 136. – №. 1. – C. 30-47.
106. D.R. Olander, Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, TID-26711-Pl.
107. Lewis B. J. Fission product release from nuclear fuel by recoil and knockout //Journal of nuclear materials. – 1987. – T. 148. – №. 1. – C. 28-42.
108. Kinchin G. H., Pease R. S. The displacement of atoms in solids by radiation //Reports on progress in physics. – 1955. – T. 18. – №. 1. – C. 1.
109. Rogers M. D. Ejection of uranium atoms from sintered UO<sub>2</sub> //Journal of Nuclear Materials. – 1967. – T. 22. – №. 1. – C. 103-105.
110. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics //Journal of computational physics. – 1995. – T. 117. – №. 1. – C. 1-19.
111. Kuksin A. Y. et al. The diffusion of point defects in uranium mononitride: Combination of DFT and atomistic simulation with novel potential //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – T. 658. – C. 385-394.
112. Yakub E., Ronchi C., Staicu D. Molecular dynamics simulation of premelting and melting phase transitions in stoichiometric uranium dioxide //The Journal of chemical physics. – 2007. – T. 127. – №. 9.
113. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids, Pergamon, New York, 1985.
114. Potashnikov S. I. et al. High-precision molecular dynamics simulation of UO<sub>2</sub>–PuO<sub>2</sub>: Pair potentials comparison in UO<sub>2</sub> //Journal of Nuclear Materials. – 2011. – T. 419. – №. 1-3. – C. 217-225.

115. Bolshov L. A. et al. Results of SOCRAT code development, validation and applications for NPP safety assessment under severe accidents // Nuclear Engineering and Design. – 2019. – T. 341. – C. 326-345.
116. Polovnikov P. V., Azarov I. B., Veshchunov M. S. Advancement of the kinetic approach to Brownian coagulation on the base of the Langevin theory // Journal of Aerosol Science. – 2016. – T. 96. – C. 14-23.
117. Smoluchowski, M. (1917). Versuch einer mathematischen theorie der koagulationskinetik kolloider lo sungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 92, 129–154.
118. Veshchunov, M.S. (2010). A new approach to the Brownian coagulation theory. Journal of Aerosol Science, 41: 895-910.
119. Kac, M. (1974). Probabilistic methods in some problems of scattering theory. Rocky Mountain Journal of Mathematics, 4: 511-538.
120. Berezhkovskii, A. M., Makhnovskii, Y. A., & Suris, R. A. (1989). Wiener sausage volume moments. Journal of statistical physics, 57(1-2): 333-346.
121. Chandrasekhar S. Stochastic problems in physics and astronomy // Reviews of modern physics. – 1943. – T. 15. – №. 1. – C. 1..
122. Veshchunov, M.S., Azarov, I.B. (2012). Next approximation of the random walk theory for Brownian coagulation. Journal of Aerosol Science, 47: 70–77.
123. Fuchs, N. A. (1964). The Mechanics of Aerosols. Pergamon Press, New York.
124. Veshchunov, M.S. (2015). Extension of the new kinetic approach to slow Brownian coagulation with finite sticking probability. J. of Eng. Thermophysics, 24: 1–12.
125. Azarov, I.B. and Veshchunov, M.S. (2010). Development of the new approach to the Brownian coagulation theory: transition regime. Journal of Engineering Thermophysics, 19/3, 128-137.
126. Uhlenbeck, G.E. and Ornstein, L.S. (1930). On the theory of the Brownian motion. Physical Review, 36, 823-841.
127. Gopalakrishnan, R., and Hogan Jr., Ch.J. (2011). Determination of the Transition Regime Collision Kernel from Mean First Passage Times. Aerosol Science and Technology, 45/12: 1499-1509.
128. Ermak D. L., Buckholz, H. (1980). Numerical Integration of the Langevin Equation: Monte Carlo Simulation. Journal of Computational Physics, 35: 169-182.
129. Isella, L., & Drossinos, Y. (2010). Langevin agglomeration of nanoparticles interacting via a central potential. Physical Review E, 82, 011404.
130. Narsimhan, G. and Ruckenstein E. (1985). Monte Carlo Simulation of Brownian Coagulation over the Entire Range of Particle Sizes from Near Molecular to Colloidal: Connection between Collision Efficiency and Interparticle Forces. Journal of Colloid and Interface Science, 107, 174-193.
131. Kim, D.S., Park, S.H., Song, Y.M., Kim, D.H., Lee, K.W. (2003). Brownian coagulation of polydisperse aerosols in the transition regime. Journal of Aerosol Science, 34: 859–868.
132. Dahneke, B. (1983). Simple kinetic theory of Brownian diffusion in vapours and aerosols. In Theory of Dispersed Multiphase Flow (Edited by Meyer, R. E.), pp. 97-133. Academic Press, New York.
133. Rice, S.A. (1985). Diffusion-Limited Reactions. In: Chemical Kinetics, Edited by C.H. Bamford, C.F.H. Tipper and R.G. Compton, vol. 25, Elsevier, Amsterdam.
134. Friedlander, S. K. (2000). Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics. 2nd ed.; Oxford University Press: New York.

135. M.S. Veshchunov and V.I. Tarasov, Extension of the Smoluchowski theory to transitions from dilute to dense regime of Brownian coagulation: triple collisions. *Aerosol Science and Technology*, 48 (2014) 813–821.
136. Davies, C. N. (1945). Definitive Equations for the Fluid Resistance of Spheres. *Proceedings of the Physical Society of London*, 57(322), 259–270.
137. Kim, J. H., Mulholland, G. W., Kukuck, S. R., & Pui, D. Y. H. (2005). Slip correction measurements of certified PSL nanoparticles using a nanometer differential mobility analyzer (Nano-DMA) for Knudsen number from 0.5 to 83. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 110, 31–54.
138. Tarasov V. I. et al. Development of the MFPR code for characterization of the rim zone and high burnup structure evolution in UO<sub>2</sub> fuel pellets // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – T. 517. – C. 214-224.
139. Walker C. T. et al. Concerning the microstructure changes that occur at the surface of UO<sub>2</sub> pellets on irradiation to high burnup // *Journal of nuclear materials*. – 1992. – T. 188. – C. 73-79.
140. Une K. et al. Microstructural change and its influence on fission gas release in high burnup UO<sub>2</sub> fuel // *Journal of nuclear materials*. – 1992. – T. 188. – C. 65-72.
141. Noirot J. et al. Fission gas release behaviour of a 103 GWd/tHM fuel disc during a 1200 C annealing test // *Journal of nuclear materials*. – 2014. – T. 446. – №. 1-3. – C. 163-171.
142. Hiernaut J. P. et al. Fission product release and microstructure changes during laboratory annealing of a very high burn-up fuel specimen // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – T. 377. – №. 2. – C. 313-324.
143. Romano A., Horvath M. I., Restani R. Evolution of porosity in the high-burnup fuel structure // *Journal of nuclear materials*. – 2007. – T. 361. – №. 1. – C. 62-68.
144. Cappia F. et al. Critical assessment of the pore size distribution in the rim region of high burnup UO<sub>2</sub> fuels // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – T. 480. – C. 138-149.
145. Gerczak T. J. et al. Restructuring in high burnup UO<sub>2</sub> studied using modern electron microscopy // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – T. 509. – C. 245-259.
146. Veshchunov M. S., Shestak V. E. Model for evolution of crystal defects in UO<sub>2</sub> under irradiation up to high burn-ups // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – T. 384. – №. 1. – C. 12-18.
147. Kashibe S., Une K., Nogita K. Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO<sub>2</sub> fuels with burnup of 6–83 GWd/t // *Journal of nuclear materials*. – 1993. – T. 206. – №. 1. – C. 22-34.
148. Kinoshita M. High burnup rim project:(III) properties of rim-structured fuel // *Proceedings of ANS International Meeting on LWR Fuel Performance, Florida, September 19-22, 2004*.
149. Veshchunov M. S., Tarasov V. I. Modelling of pore coarsening in the high burn-up structure of UO<sub>2</sub> fuel // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – T. 488. – C. 191-195.
150. Mansur L. K. Void swelling in metals and alloys under irradiation: an assessment of the theory // *Nuclear Technology*. – 1978. – T. 40. – №. 1. – C. 5-34.
151. White R. J. The development of grain-face porosity in irradiated oxide fuel // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – T. 325. – №. 1. – C. 61-77.
152. Veshchunov M. S. Modelling of grain face bubbles coalescence in irradiated UO<sub>2</sub> fuel // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – T. 374. – №. 1-2. – C. 44-53.
153. Friedlander S. K., *Smoke, dust and haze: Fundamentals of aerosol behavior*. New York, Wiley-Interscience, 1977. 333 p.

154. Kryukov F. N. et al. X-ray spectral microprobe analysis of xenon in irradiated fuel from thermal reactors // *Atomic Energy*. – 2006. – T. 100. – №. 2. – C. 90-95.
155. Greenwood G. W., Foreman A. J. E., Rimmer D. E. The role of vacancies and dislocations in the nucleation and growth of gas bubbles in irradiated fissile material // *Journal of Nuclear Materials*. – 1959. – T. 1. – №. 4. – C. 305-324.
156. Gruber E. E., Kramer J. M. Gas-bubble growth mechanisms in the analysis of metal fuel swelling. – Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States), 1985. – №. ANL-IFR-27.
157. Hofman G. L. Crystal structure stability and fission gas swelling in intermetallic uranium compounds // *Journal of Nuclear Materials*. – 1986. – T. 140. – №. 3. – C. 256-263.
158. Hofman G. L., Domagala R. F., Copeland G. L. Irradiation behavior of low-enriched U<sub>6</sub>/Fe-Al dispersion fuel elements // *J. Nucl. Mater.*; (Netherlands). – 1987. – T. 150. – №. 2.
159. Meyer M. K. et al. Irradiation behavior of U<sub>6</sub>Mn-Al dispersion fuel elements // *Journal of nuclear materials*. – 2000. – T. 278. – №. 2-3. – C. 358-363.
160. Polovnikov P. V., Tarasov V. I., Veshchunov M. S. Modelling of breakaway swelling in intermetallic fuels during low-temperature irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – T. 558. – C. 153362.
161. Cappia F. et al. Critical assessment of the pore size distribution in the rim region of high burnup UO<sub>2</sub> fuels // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – T. 480. – C. 138-149.
162. Tarasov V. I., Veshchunov M. S. Models for fuel porosity evolution in UO<sub>2</sub> under various regimes of reactor operation // *Nuclear Engineering and Design*. – 2014. – T. 272. – C. 65.
163. Veshchunov M. S. A new model of grain growth kinetics in UO<sub>2</sub> fuel pellets. Part 2: Normal grain growth kinetics controlled by pore migration // *Journal of nuclear materials*. – 2005. – T. 346. – №. 2-3. – C. 220-225.
164. Wilkinson D. S., Ashby M. F. Pressure sintering by power law creep // *Acta Metallurgica*. – 1975. – T. 23. – №. 11. – C. 1277-1285.
165. Kassner M. E., Smith K., Eliasson V. Creep in amorphous metals // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2015. – T. 4. – №. 1. – C. 100-107.
166. Gruber E. E. Calculated size distributions for gas bubble migration and coalescence in solids // *Journal of Applied Physics*. – 1967. – T. 38. – №. 1. – C. 243-250.
167. Veshchunov M. S., Shestak V. E. An advanced model for intragranular bubble diffusivity in irradiated UO<sub>2</sub> fuel // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – T. 376. – №. 2. – C. 174-180.
168. Galindo R. E. et al. Protrusion formation and surface porosity development on thermally annealed helium implanted copper // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2004. – T. 217. – №. 2. – C. 262.
169. Evans J. H. Breakaway bubble growth during the annealing of helium bubbles in metals // *Journal of Nuclear Materials*. – 2004. – T. 334. – №. 1. – C. 40-46.
170. Evans J. H., Galindo R. E., van Veen A. A description of bubble growth and gas release during thermal annealing of helium implanted copper // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2004. – T. 217. – №. 2. – C. 276-280.

## 6 Приложения

### 6.1 Приложения для расчета коагуляции крупных пор в рим-зоне облученного $\text{UO}_2$ топлива в тепловых реакторах

6.1.1 Расчет неучтенного заметаемого объема в случае с мультимодальным подходом

Величина  $V_{km,l}$  в уравнении (3.2.7) представляет собой объем, охватываемый порами "k" и "m" после их столкновения и слияния (которое предполагается мгновенным). Он был рассчитан в [135] как неучтенный заметаемый объем (заштрихованная область на рис. 6.1.1).

$$V_{km,l} = \frac{4\pi}{3} (R_{km} + R_l)^3 + w(R_k + R_l, R_m + R_l, R_k + R_m) - w\left(R_{km} + R_l, R_k + R_l, \frac{(R_k + R_m)R_m^3}{R_{km}^3}\right) - w\left(R_{km} + R_l, R_m + R_l, \frac{(R_k + R_m)R_k^3}{R_{km}^3}\right) \quad (6.1.1)$$

где  $R_{km} = (R_k^3 + R_m^3)^{1/3}$  и

$$w(x, y, z) \equiv \frac{\pi}{12z} (x + y - z)^2 ((x + y + z)^2 - 4(x^2 - xy + y^2))$$

представляет собой объем пересечения двух сфер радиусом  $x$  и  $y$ , а  $z$  это расстояние между центрами этих сфер.

Для трех идентичных сфер объемом  $V$  (соответствующих приближению среднего поля) можно сделать вывод, что

$$\Delta V = \xi V. \quad (6.1.2)$$

Где  $\xi = \frac{9}{4} (2 - \sqrt[3]{2}) \approx 1,665$ , как было получено в [149].

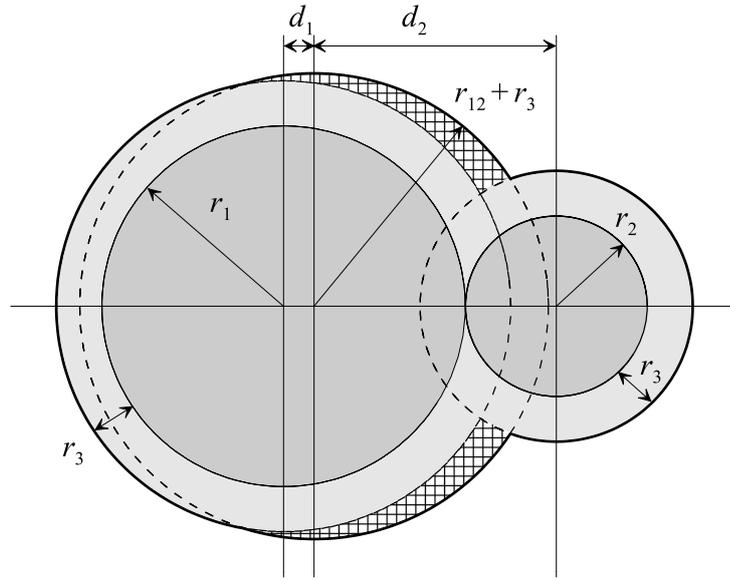


Рисунок 6.1.1 – К расчету неучтенного заметаемого объема (заштрихован),  $V_{kt,l}$

### 6.1.2 Поправка первого порядка к приближению среднего поля

Чтобы оценить поправку к приближению среднего поля, рассмотрим случай узкого распределения пор по размерам со средним размером пор  $\bar{R}$  и дисперсией  $\sigma^2 = \overline{R^2} - \bar{R}^2$ , которая предполагается намного меньшей чем  $\bar{R}^2$ . Чтобы найти поправку первого порядка по малому параметру  $\delta^2 = \sigma^2 / \bar{R}^2$  нужно проинтегрировать обе части уравнения (3.2.5) по  $n$ ,

$$\begin{aligned} \frac{dc}{dt} &= \frac{d \int_0^\infty c_n dn}{dt} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{m,n}^{(2)} c_m c_n dmdn - \frac{1}{3!} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \beta_{k,n,m}^{(3)} c_k c_n c_m dkdndm = \\ &= -\frac{1}{2} \overline{\beta^{(2)}} c^2 - \frac{1}{3!} \overline{\beta^{(3)}} c^3 \end{aligned} \quad (6.1.3)$$

Представляя ядра столкновений в виде<sup>3</sup>

$$\begin{aligned} \beta^{(2)}(R_1, R_2) &= \beta^{(2)}(\bar{R}, \bar{R}) + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial R_1^2} (R_1 - \bar{R})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta^{(2)}}{\partial R_2^2} (R_2 - \bar{R})^2 + \dots \\ \beta^{(3)}(R_1, R_2, R_3) &= \beta^{(3)}(\bar{R}, \bar{R}, \bar{R}) + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta^{(3)}}{\partial R_1^2} (R_1 - \bar{R})^2 + \end{aligned} \quad (6.1.4)$$

<sup>3</sup> В уравнении (5.1.4) не написаны перекрестные слагаемые и слагаемые с нечетными степенями, которые зануляются при усреднении.

$$+ \frac{1}{2} \frac{\partial \beta^{(3)}}{\partial R_2^2} (R_2 - \bar{R})^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial \beta^{(3)}}{\partial R_3^2} (R_3 - \bar{R})^2 + \dots$$

и усредняя по  $R_1, R_2$ , используя уравнение (3.2.9) с помощью некоторых вычислений можно получить, что

$$\begin{aligned} \overline{\beta^{(2)}} &= 8\Omega f(t) \bar{R}^2 \left(1 + \frac{1}{2} \delta^2\right), \\ \overline{\beta^{(3)}} &= \Omega f(t) (a_0 + a_2 \delta^2) \bar{R}^2 V_R, \end{aligned} \quad (6.1.5)$$

где  $a_0 = 54(2 - \sqrt[3]{2})$  и  $a_2 = 27(48 - 27\sqrt[3]{2} - 8\sqrt[3]{4})$  это численные коэффициенты,  $V_R = 4\pi \bar{R}^3 / 3$ . Следовательно, в приближении первого порядка уравнение (6.1.3) можно записать в виде

$$\frac{d}{d\tau} c = -\frac{1}{3} \Omega \bar{R}^2 c^2 (12 + a_0 V_R c + (6 + a_2 V_R c) \delta^2). \quad (6.1.6)$$

где  $\tau$  - эффективное время, введенное в формуле (3.2.11).

Для пористости  $S$ , можно записать приближение с точностью до слагаемого первого порядка от  $\delta^2$

$$S = \frac{4\pi}{3} \int R_n^3 c_n dn = \frac{4\pi}{3} \bar{R}^3 (1 + 3\delta^2) c = (1 + 3\delta^2) V_R c. \quad (6.1.7)$$

Это позволяет переписать уравнение (6.1.6) в следующий вид

$$\frac{d}{d\tau} c = -\frac{1}{3} \Omega \bar{R}^2 c^2 (12 + a_0 S + (6 + (a_2 - 3a_0) S) \delta^2). \quad (6.1.8)$$

В приближении первого порядка уравнение (3.2.13) принимает вид

$$\frac{d}{d\tau} S = \Omega c \bar{R}^2 (1 + \delta^2). \quad (6.1.9)$$

где принято обозначение  $\bar{R}^2 = \bar{R}^2 (1 + \delta^2)$ .

Разделяя уравнение (6.1.8) на уравнение (6.1.9) можно получить, что

$$\frac{dc}{cdS} = -4(1 + 2\xi S) + 2(1 + 2\xi_1 S) \delta^2. \quad (6.1.10)$$

где

$$\xi = \frac{a_0}{24} = \frac{9}{4}(2 - \sqrt[3]{2}) \approx 1,665, \quad (6.1.11)$$

$$\xi_1 = \frac{4a_0 - a_2}{12} = \frac{171}{4}\sqrt[3]{2} + 18\sqrt[3]{4} - 72 \approx 10,4$$

Можно явно показать самоподобие решения уравнения эволюции концентрации дислокационных петель  $\frac{dc_i}{dt} = \frac{\alpha_i D_i c_i^2}{\Omega}$  на основе масштабирующих свойств ядер столкновений и слагаемого, отвечающего за источник. Это означает, что  $\delta^2$  это асимптотически постоянная величина, следовательно, можно получить корреляцию между концентрацией и пористостью, что является следующим приближением уравнения (3.2.17).

$$c = a \exp(-4(1 + \xi S)S + 2\delta^2(1 + \xi_1 S)S), \quad (6.1.12)$$

где  $a = c_0 \exp(4(1 + \xi S_0)S_0 + 2\delta^2(1 + \xi_1 S_0)S_0)$ .

Из этого уравнения видно, что конечная ширина распределения приводит к замедлению снижения концентрации с увеличением пористости, что наглядно продемонстрировано на рис. 3.2.1.

## 6.2 Приложение к моделированию «Взрывного распухания» в интерметаллическом топливе

### 6.2.1 Вклад тройных столкновений в уравнение скорости коагуляции

С учетом только парных столкновений, эволюция функции распределения пор описывается уравнением Смолуховского:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{\infty} \delta_{i,j+k} \beta_{jk} c_j c_k - c_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{ij} c_j, \quad (6.2.1)$$

где  $c_i$  это концентрация пор типа  $i$  (содержащих  $i$  атомов газа),  $\beta_{jk}$  – ядро столкновений, характеризующее частоту столкновения пузырей  $i$  и  $j$ ,  $\delta_{i,j}$  – символ Кронекера.

Чтобы учесть тройные столкновения, необходимо оценить вероятность мгновенного захвата поры типа  $k$  составной порой в результате парного столкновения пор  $i$  и  $j$  как  $V_{ij,k} c_k$ , где  $V_{ij,k}$  – т.н. «объем захвата», определенный в [149]. Обобщая уравнение (6.2.1), можно выделить два типа столкновений: 1) парные столкновения без

последующего заметания третьей поры и 2) парные столкновения, за которыми следует тройное слияние. Первый процесс описывается уравнением (6.2.1) с модифицированными ядрами столкновений

$$\tilde{\beta}_{ij} = (1 - \sum_k V_{ij,k} c_k) \beta_{ij} . \quad (6.2.2)$$

Количество тройных столкновений в единице объема за единицу времени определяется уравнением

$$\frac{d}{dt} c_{tot}^{(triple)} = \frac{1}{3!} \sum_{j,k,l=1}^{\infty} \beta_{jkl} c_j c_k c_l , \quad (6.2.3)$$

где числовой коэффициент учитывает число перестановок индексов и

$$\beta_{jkl} = V_{jk,l} \beta_{jk} + V_{lj,k} \beta_{lj} + V_{kl,j} \beta_{kl} \quad (6.2.4)$$

является ядром тройных столкновений, симметричным относительно индексов.

Для учета вклада тройных столкновений в увеличение концентрации  $c_i$ , в уравнении (6.2.3) вводится дополнительное слагаемое  $\frac{1}{2} \sum_{j,k,l=1}^{\infty} \delta_{i,j+k+l} \beta_{jkl} c_j c_k c_l$ . Уменьшение концентрации пор  $i$  происходит как из-за парных столкновений пор  $i$  с другими порами и последующим заметанием третьей поры, так и из-за только парных столкновений с другими порами. Следуя этой логике, уравнение (6.2.1) можно переписать в виде:

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{\infty} \delta_{i,j+k} \tilde{\beta}_{jk} c_j c_k - c_i \sum_{j=1}^{\infty} \tilde{\beta}_{ij} c_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k,l=1}^{\infty} \delta_{i,j+k+l} \beta_{jkl} c_j c_k c_l - \frac{1}{2} c_i \sum_{j,k=1}^{\infty} \beta_{ijk} c_j c_k, \quad (6.2.5)$$

где учтена симметрия ядра тройных столкновений.

Корректность модифицированного уравнения (6.2.5) подтверждается тем фактом, что оно удовлетворяет условию сохранения общего числа атомов газа. Действительно, умножая левую и правую части на  $i$  и суммируя их, получаем, что

$$\begin{aligned} \sum_i i \frac{dc_i}{dt} &= \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{\infty} (j+k) \tilde{\beta}_{jk} c_j c_k - \sum_{i,j=1}^{\infty} i \tilde{\beta}_{ij} c_i c_j + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l=1}^{\infty} (j+k+l) \beta_{jkl} c_j c_k c_l - \\ &\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{\infty} i \beta_{ijk} c_i c_j c_k = 0 . \end{aligned} \quad (6.2.6)$$

где учтено, что  $\sum_{j,k=1}^{\infty} (j+k) \tilde{\beta}_{jk} c_j c_k = 2 \sum_{i,j=1}^{\infty} i \tilde{\beta}_{ij} c_i c_j$  и  $\sum_{j,k,l=1}^{\infty} (j+k+l) \beta_{jkl} c_j c_k c_l = 3 \sum_{j,k=1}^{\infty} i \beta_{ijk} c_i c_j c_k$ .

Чтобы определить скорость уменьшения общей концентрации, необходимо просуммировать следующие значения (6.2.5) по  $i$ ,

$$\begin{aligned} \frac{dc_{tot}}{dt} = \sum_i \frac{dc_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{\infty} \tilde{\beta}_{jk} c_j c_k - \sum_{i,j=1}^{\infty} \tilde{\beta}_{ij} c_i c_j + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l=1}^{\infty} \beta_{jkl} c_j c_k c_l - \frac{1}{2} \sum_{i,j,k=1}^{\infty} \beta_{ijk} c_i c_j c_k = \\ - \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{\infty} \tilde{\beta}_{jk} c_j c_k - \frac{1}{3} \sum_{j,k,l=1}^{\infty} \beta_{jkl} c_j c_k c_l = - \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{\infty} \beta_{jk} c_j c_k - \frac{1}{6} \sum_{j,k,l=1}^{\infty} \beta_{jkl} c_j c_k c_l, \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

где принято во внимание уравнение (6.2.2).

В приближении среднего поля  $c_i = c_0 \delta_{i,i_0}$  можно получить, что

$$\frac{dc_{tot}}{dt} = - \frac{1}{2} \beta_{i_0 i_0} c_{i_0}^2 - \frac{1}{6} \beta_{i_0 i_0 i_0} c_{i_0}^3 = - \frac{1}{2} (1 + V_{i_0 i_0, i_0} c_{i_0}) \beta_{i_0 i_0} c_{i_0}^2. \quad (6.2.8)$$