

## МЕХАНИКА

О.А. Бахтеев, А.В. Лысиков, Е.Н. Михеев

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА ЗЕРЕН СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УРАНА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКЕ

Рассмотрен процесс роста зерна стехиометрического диоксида урана при изотермической выдержке. На основе рассмотренных в статье физических представлений разработана трехмерная модель роста зерна  $UO_2$ , которая позволяет оценить влияние пор, увлекаемых мигрирующими границами зёрен, на кинетику роста зерна в стехиометрическом  $UO_2$ , с учетом совокупного массопереноса, как путем поверхностной диффузии, так и за счет испарения – конденсации, исходного распределения по размерам частиц и его эволюции в процессе роста зерна. Использование в модели предложенных аналитических выражений существенно упрощает структуру расчетов. Это позволяет сократить расчетное время, что дает возможность использовать модель для решения таких практически важных задач, как предварительная оценка влияния изменения технологического режима при изготовлении ядерного топлива на средний размер зерна в таблетках, а также для оценки роста среднего размера зерна на горячих участках топлива при облучении ТВЭЛа. Модель роста зерна верифицирована по известным экспериментальным данным.

**Ключевые слова:** диоксид урана, рост зерен, модель, средний размер зерна, пористость.

В настоящий момент известно значительное количество работ, посвященных кинетике роста зерна в  $UO_2$ , например [1–5]. Результаты, получаемые экспериментально, обычно описывают полуэмпирической формулой типа

$$\bar{a}^n - \bar{a}_0^n = \xi \cdot \exp(-Q/RT) \cdot t, \quad (1)$$

где  $\bar{a}_0$  – исходный средний размер зерна;  $\bar{a}$  – средний размер зерна, в текущий момент времени;  $n$  – показатель степенной зависимости;  $\xi$  – константа;  $Q$  – энергия активация процесса;  $R$  – молярная газовая постоянная;  $T$  – температура процесса;  $t$  – время.

Однако параметры этой зависимости неоднозначны. В частности, показатель степенной зависимости  $n$  по результатам различных экспериментальных работ варьируется от 2,5 до 5.

Наиболее низкое значение показателя  $n$  представлено в работе МакИвена и Хаяши (MacEwan, Hayashi) [2]. Компиляция результатов ряда работ, выполненная Олсеном (Olsen) [3], в совокупности с его собственными результатами привела к значению показателя  $n$  равному 4. По-видимому, широкий разброс данных по кинетике роста зерна  $UO_2$  стехиометрического состава обусловлен не столько погрешностями измерений, сколько существенным влиянием пористости. Типично высокие значения  $n$  (среднее значение 4) также указывают, что поры в образцах,

исследованных экспериментально, существенно сказываются на кинетике роста зерна.

Действительно, теоретические разработки по влиянию пористости, компилированные Николзом (Nichols) [4], показали, что поры, увлекаемые границами зёрен, могут существенно сказываться на кинетике роста зерна. При этом кинетика роста зерна описывается формулой типа (1), в которой показатель  $n$  изменяется от 3 до 5 в зависимости от доминирующего механизма миграции пор. Существенное влияние различий в пористости исходных образцов, в частности, убедительно показано в работе [5].

Спечённые таблетки из  $UO_2$  имеют сравнительно высокую пористость (порядка 4–6 %), которая существенно влияет на скорость миграции границ зерен. При этом важен не столько общий объем пористости, сколько объемная доля и размер крупных пор, расположенных на границах зерен. В основном такие поры расположены по вершинам многогранника (рис. 1). Именно этот вид сорт пор может существенно тормозить миграцию границ.

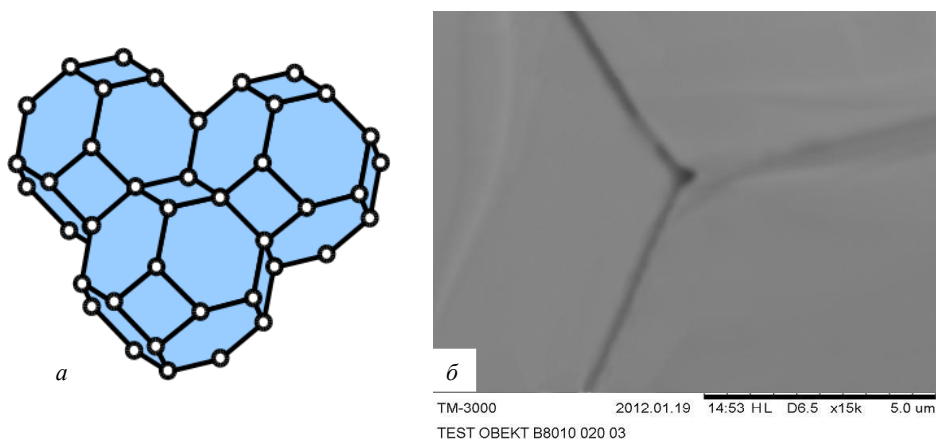


Рис. 1. Распределение пор на вершинах многогранников в упаковке из тетракайдекаэдрических зерен (а); изображение поры (диаметр  $\sim 200$  нм) в месте стыка зерен, полученное с помощью сканирующей электронной микроскопии (б)

В настоящей модели в качестве многогранников, описывающих форму зерна, принимается непрерывный ряд от тетракайдекаэдра (усеченного октаэдра), вслед за работами Бира (Beeger), например [1], для зерна максимального размера, до тетраэдра для зерна минимального размера. «Переходные» формы многогранников имеют последовательно уменьшающееся количество вершин и, соответственно, количество пор на их поверхности. При этом в модели допускается, что длины ребер всех этих многогранников равны.

Поры на границах зёрен увлекаются мигрирующими границами. При этом их миграция обусловлена рядом механизмов, описывающих массоперенос с лидирующего («переднего») участка поверхности поры на «задний» участок. Формулы для расчёта подвижности квазисферических пор, увлекаемых мигрирующими границами, компилированы Николзом (Nichols) в работе [4]. Для массопереноса по механизму испарение – конденсация и за счёт поверхностной диффузии соответствующие формулы были уточнены Сюшем (Hsueh) в работах [6, 7], которые

учитывали отклонение формы мигрирующей поры, расположенной на границе зерна, от сферической. Эти формулы приведены ниже.

Максимальная скорость миграции межзёренной поры при массопереносе, определяемом поверхностной диффузией, описывается формулой

$$(v_p)_{\max} = \frac{\Omega \cdot D_s \cdot \delta_s \cdot \gamma_s}{k \cdot T \cdot r^3} \cdot (17,9 - 6,2 \cdot \theta), \quad (2)$$

где  $\theta$  – диэдрический угол;  $D_s$  – коэффициент поверхностной диффузии;  $\delta_s$  – толщина приповерхностного диффузионного слоя;  $\Omega$  – объем, приходящийся на одну структурную единицу материала;  $r$  – поперечный размер поры;  $\gamma_s$  – удельная энергия поверхности границы;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Максимальная скорость миграции межзёренной поры при массопереносе, определяемом процессом испарение – конденсация, описывается формулой

$$(v_p)_{\max} = \frac{2\Omega\gamma_s}{kTr} \cdot \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \frac{P_0}{\rho} (0,13\theta^2 - 0,85\theta + 1,4), \quad (3)$$

где  $P_0$  – суммарное давление урансодержащих компонентов пара над поверхностью нулевой кривизны;  $\rho$  – плотность материала;  $m$  – молекулярная масса материала.

Подвижность межзёренных границ определяется целым рядом параметров поликристаллической системы, в том числе диффузионными характеристиками матричного материала и растворенных примесей, наличием примесей, сегрегированных на границах зерен, диффузионными характеристиками, углами смачивания, размерами и характером расположения пор относительно границ зерен.

При отсутствии влияния примесей и пор, подвижность межзёренных границ (так называемую собственную подвижность), согласно [8], можно оценить по формуле

$$M = D_b \cdot \frac{b_b^2}{k \cdot T}, \quad (4)$$

где  $D_b$  – коэффициент межзёренной диффузии;  $b_b$  – ширина межзёренной границы.

Однако в пористом материале собственная подвижность межзёренных границ не всегда определяет реальную подвижность. Это обусловлено существенным торможением, расположенными на них межзёренными порами. Причем степень торможения границ порами заметно возрастает по мере увеличения размера последних. В то же время подвижность пор существенно возрастает при приближении размера поры к нулю. Таким образом, собственная подвижность границ зерен ограничивает скорость их миграции для случаев отсутствия пор или их весьма малого размера.

В зависимости от линейных размеров системы «пора – граница зерна», результаты их взаимодействия при миграции границ могут быть следующими:

- поры остаются прикрепленными к границам зерен и препятствуют их миграции аналогично дисперсным включениям второй фазы, когда отрыв границы энергетически нецелесообразен в связи с увеличением ее протяженности. Завершению такого рода взаимодействия соответствует уменьшение поры до размера, допускающего миграцию совместно с границами зерен или поглощение растущим зерном;

- поры, оставаясь прикрепленными к границам, мигрируют вместе с ними с равными скоростями, однако, замедляют рост зерен;

- поры отделяются от границ и оказываются внутри растущего зерна (поглощаются). Это происходит, когда скорость движения границ превышает максимально возможную скорость движения пор. Оказавшись внутри зерна, поглощенные поры не оказывают влияния на рост поглотившего их зерна.

Оценки [9] показали, что для  $UO_2$  стехиометрического состава в температурном интервале 700–2000 К массоперенос обеспечивается совместным действием поверхностной диффузии и механизма испарение – конденсация. В настоящей работе подвижность границ находилась суммированием значений для подвижности границ, обеспечиваемых этими двумя механизмами. Однако сверху подвижность границ в любом случае была ограничена их собственной подвижностью.

### Алгоритм

Для достоверной оценки изменения размеров зерна требуется обработка значительного количества зерен. Это связано с исчезновением части зерен в процессе массопереноса и требованиями к объему выборки. Для упрощения расчетов зерна поделены на категории, каждая из которых характеризуется средним размером и формой аппроксимирующего многогранника, а также количеством зерен  $n$ . В модели принималось, что все зерна каждой категории имеют одинаковые форму, размер и окружение. Кроме того, принималось, что все поры, находящиеся на поверхности зерен каждой категории, имеют одинаковый размер.

Начальное распределение зерен по размеру задавалось распределением Сетра (Saetre) [9], который нашёл аналитическое решение для устойчивого распределения зёрен по размеру, рассматривая случай равносторонних многогранников:

$$P(u) = \frac{\beta u \left( \frac{1 + \sqrt{3}/2}{\sqrt{u^2 - 0,25} - 1 - \sqrt{3}/2} \right)^\beta \exp \left( \frac{\beta(1 + \sqrt{3}/2)}{\sqrt{u^2 - 0,25} - 1 - \sqrt{3}/2} \right) \exp(\beta)}{u^2 - (2 + \sqrt{3})(\sqrt{u^2 - 0,25} - \sqrt{3}/2)} \quad (5)$$

где  $\beta$  – геометрический фактор (для 2D равный 2, для 3D равный 3);  $u$  – относительный размер зерна,  $a/a_0$ .

Скорость миграции границы  $v$ , вследствие ее ненулевой кривизны, пропорциональна кривизне границы  $K$ :

$$v = M\gamma_b K, \quad (6)$$

где  $M$  – подвижность межзеренной границы;  $\gamma_b$  – удельная энергия поверхности границы;  $K$  – кривизна поверхности границы.

В соответствии с работой Хиллerta (Hillert) [10] среднее изменение размера зерна  $da/dt$  данного типа зёрен в области их контакта с зёрнами остальных типов можно представить в виде

$$da/dt = \alpha M\gamma_b \left( \frac{1}{a_k} - \frac{1}{a} \right), \quad (7)$$

где  $\alpha$  – геометрический фактор, приблизительно равный 0,5 для двумерного случая (анализ поведения проволоки или волокон) или равный 1 – для трехмерного случая (анализ поведения квазисферических частиц);  $a_k$  – некоторый критический размер, характерный для данного распределения по размерам зерен в материале, ниже которого зёрна в среднем уменьшаются, а выше – растут.

Критический радиус  $a_k$  зерна был определён, исходя из уравнения материального баланса растущих и поглощаемых зёрен с учётом формулы (7). При сделанных в модели приближениях он определяется как

$$a_k = \frac{\sum a_i^2 M_i n_i}{\sum a_i M_i n_i} \quad (8)$$

При проведении расчётов на стадии роста зерен спекание материала не учитывалось, так как из экспериментов по доспеканию известно, что усадка спечённых таблеток из  $UO_2$  весьма мала (менее 0,4 %).

Подвижность определялась максимальной скоростью пор на стыке зерен при данном механизме массопереноса (формулы (2) и (3)) и кривизной мигрирующей границы.

Значения параметров массопереноса для расчета подвижности приведены в таблице.

**Параметры массопереноса для вычисления подвижности поры в стехиометрическом  $UO_2$  [11]**

Параметр	Обозначение	Значение
Плотность, $кг/м^3$	$\rho$	10960
Молекулярная масса $UO_2$ , кг	$m$	$4,48 \cdot 10^{-25}$
Молекулярный объем $UO_2$ , $м^3$	$\Omega$	$4,09 \cdot 10^{-29}$
Энергия поверхности поры, Дж/ $м^2$	$\gamma_s$	$0,41(0,85 - 1,4 \cdot 10^{-4} T)$ , при $0 < T < 2850$ °C
Коэффициент поверхностной диффузии, $м^2/с$	$D_s$	$50 \cdot \exp(-450000/RT)$
Толщина диффузионного слоя, м	$\delta_s$	$3 \cdot 10^{-10}$
Диэдрический угол (в поре), градусы	$\theta$	$91,5^\circ$
Давление ураносодержащих компонентов пара над $UO_2$ , атм	$\lg P(UO_2)$	$67,531 + 4,382 \cdot 10^{-3} T - 4,411 \cdot 10^{-7} T^2 - 37090/T - 19,070 \cdot \lg T$

Скорость движения поры существенно зависит от ее размера. В данной работе предполагается, что на изменение размеров зерна в первую очередь оказывают влияние поры, располагающиеся на стыках зерен и являющиеся геометрическими вершинами зерна. Таким образом, необходимо учитывать количество вершин (пор) на одно зерно в зависимости от размера последнего. Предполагая, что ребра соприкасающихся зерен имеют одинаковую длину, а количество вершин изменяется от 4 (тетраэдр) для зерна минимального размера до 24 (усеченный октаэдр) для зерна максимального размера, построена зависимость количества вершин на одно зерно в зависимости от его объема. Однако для практического использования удобнее использовать зависимость количества пор на зерно от относительного диаметра зерен (равного нулю для зерна минимального размера и единице – для максимального). Полученные для различных многогранников значения количества пор в зависимости от относительного диаметра зерен аппроксимированы параболой:

$$y = 1,7960x^2 + 3,2602x + 1,000, \quad (9)$$

где  $x$  – относительный эффективный диаметр;  $y$  – количество пор в расчёте на одно зерно.

Средний размер поры на стыке зерен вычислялся из объема данного вида пористости. Суммарный объем пор на стыках зерен изменяется при росте зерна за

счет их спекания и поглощения растущими зёрнами. Уменьшение объема пор на вершинах зерен  $V_v$  определялось эмпирической зависимостью

$$V_v = V_p 0,027 a_k^{-1,3} \quad (10)$$

где  $V_p$  – суммарный объем пор в образце.

При расчете времени  $t_{\min}$ , за которое исчезает категория зерен минимального размера, критический размер зерна и подвижность пор принимались неизменными. Время поглощения зёрен для категории зерен минимального размера находилось по формуле

$$t_{\min} = -\frac{a_k^2}{\alpha\mu} \left[ \frac{a_{\min}}{a_k} + \ln \left( 1 - \frac{a_{\min}}{a_k} \right) \right] \quad (11)$$

Изменение размеров зёрен других категорий за это же время рассчитывали следующим образом:

$$\frac{x}{a_k} + \ln \left( \frac{\frac{x}{a_k} - 1}{\frac{x_0}{a_k} - 1} \right) = \frac{x_0}{a_k} + \frac{\alpha\mu t}{a_k^2}, \quad (12)$$

где  $x_0$  – размер зерна в текущий момент времени;  $x$  – размер зерна после выдержки  $t$ .

Решение этой трансцендентной зависимости находилось методом касательных Ньютона с погрешностью не более  $10^{-10}$  мкм.

### Результаты и обсуждение

На рис. 2–4 представлены расчётные данные в сравнении с экспериментальными при различных температурах. Черными квадратами обозначены экспериментальные данные работы [11], пунктирными линиями нанесены значения, найденные в соответствии со степенной зависимостью, сплошной линией – значения, полученные расчётом по модели; СЭДЗ – средний эффективный диаметр зерна. Для степенной зависимости (1) получены следующие коэффициенты:  $n = 3,5$ ;  $\xi = 5,1 \cdot 10^{16}$ ;  $Q = 5,2 \cdot 10^5$ . Показатель степенной зависимости является промежуточным относительно результатов работ [1–5].

В процессе спекания изменяется не только средний размер зерен, но и их распределение. В течение времени распределение размывается в сторону уширения и увеличивается доля зерен в левой части распределения (относительно медианы), что объясняется более высокой относительной скоростью изменения размера мелких зерен. После нескольких часов спекания распределение характеризуется распределением Сетра (Saetre), а спустя сотни часов переходит в распределение, представленное на рис. 5. Пунктирной линией обозначено распределение, полученное на основе данных модели, сплошной линией – распределение Сетра для рассчитанного СЭДЗ. Перепады на распределении обусловлены допущениями, принятыми в данной модели, а именно, дискретностью характеристик категорий зерен. В реальном образце, вследствие флуктуаций размеров зерен и их окружения, левый край распределения будет сглаженным и его форма будет близка к форме распределения Сетра. Полученные данные показывают, что распределение Сетра остается устойчивым в процессе роста зерен и сделанный выбор в его пользу при моделировании оправдан.

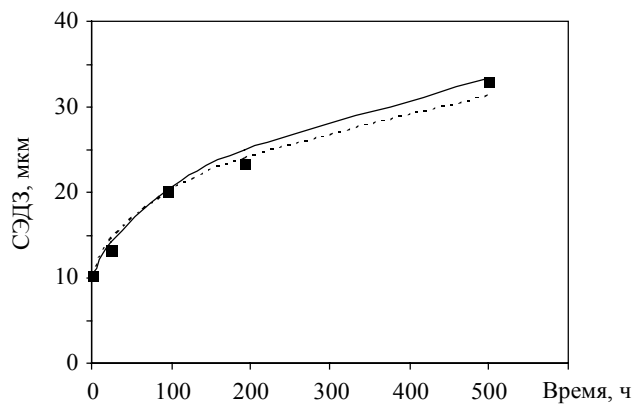


Рис. 2. Изменение размера зерна в процессе изотермической выдержки при 1650 °С

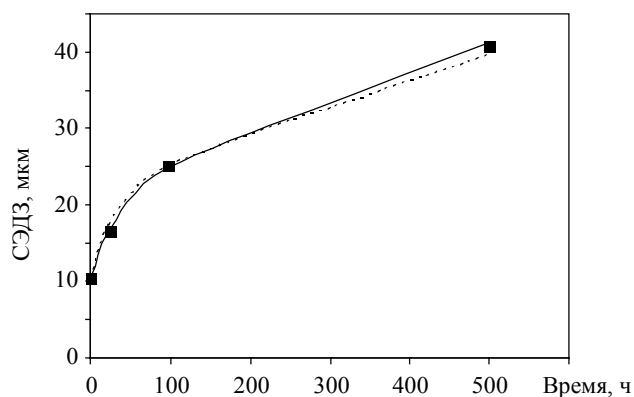


Рис. 3. Изменение размера зерна в процессе изотермической выдержки при 1700 °С

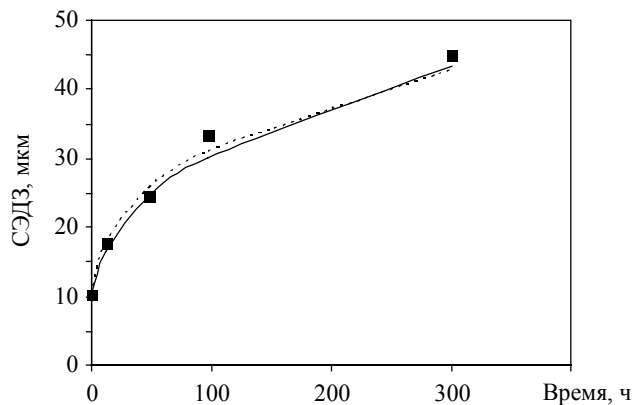


Рис. 4. Изменение размера зерна в процессе изотермической выдержки при 1750 °С

Вычисление среднего эффективного диаметра зерен (СЭДЗ) приводилось в соответствии с измерением СЭДЗ по микрофотографиям, т.е. проводилось преобразование распределения размеров зерен в трехмерном пространстве в распределение в плоскости шлифа.

Из сравнения представленных данных видно, что расчёт по представленной модели даёт значения близкие к экспериментальным. Значения достоверности аппроксимации экспериментальных данных с помощью формулы типа (1) и данных, полученных моделированием, составляют соответственно: а) 0,9860 и 0,9903 при температуре 1650 °С; б) 0,9954 и 0,9993 – при температуре 1700 °С; в) 0,9971 и 0,9965 при температуре 1750 °С. Таким образом, данные, полученные в результате моделирования, характеризуются более высокой степенью достоверности.

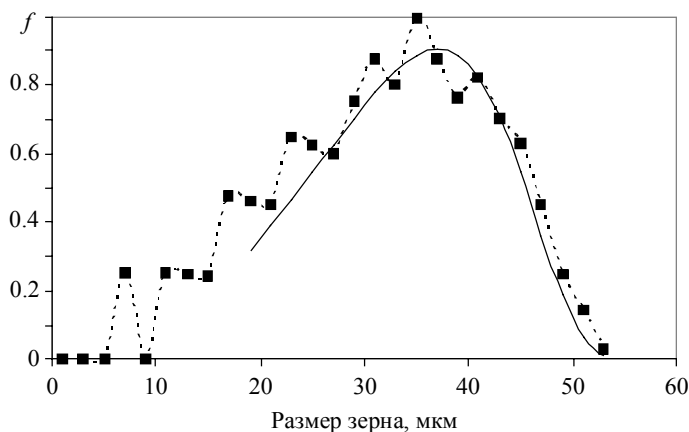


Рис. 5. Распределение зерен по размеру после 500 ч спекания при температуре 1700 °С

График изменения размера поры в точке стыка четырех зерен представлен на рис. 6. Размер поры в точке стыка является критическим параметром, в существенной степени определяющим рост зерна.

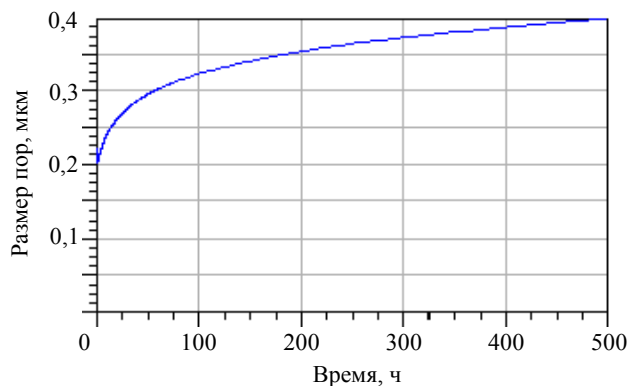


Рис. 6. Изменение размера поры в точке стыка зерен, мкм



## Заключение

В работе рассмотрен процесс роста зерна стехиометрического диоксида урана при изотермической выдержке. Особое внимание уделено влиянию пор на кинетику роста. Представлена трехмерная модель, которая позволяет оценивать влияние пор, увлекаемых мигрирующими границами зерен, на кинетику роста зерна в стехиометрическом  $\text{UO}_2$ , с учетом совокупного массопереноса, как путем поверхностной диффузии, так и за счет испарения – конденсации, исходного распределения по размерам частиц и его эволюции в процессе роста зерна. Сравнение полученных данных по изменению размера зерна с известными экспериментальными данными показали высокую достоверность результатов. Данные, полученные с помощью моделирования, позволили сделать предположение о характере изменения размера межзеренных пор.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Beere W.* The sintering and morphology of interconnected porosity in  $\text{UO}_2$  powder compacts // *J. Mater. Sci.* 1973. V. 8. No. 12. P. 1717–1724.
2. *MacEwan J.R., Hayashi J.* Grain growth in  $\text{UO}_2$ , III. Some factors influencing equiaxed grain growth // *Proc. st B. Cer. Soc.* 1967.
3. *Olsen C.S.*  $\text{UO}_2$  pore migration and grain growth kinetics // *Transactions of the 5th. Intern. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology.* V. C, Rep. C1/9, 1979.
4. *Nichols F.A.* Theory of grain growth in porous compacts // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. No. 13. P. 4599–4602.
5. *Kingery W.D., Francois B.* Grain growth in porous compacts // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1965. V. 48. No. 10. P. 546–547.
6. *Hsueh C.H., Evans A.G., Coble R.E.* Microstructure development during final/intermediate stage sintering. I. Pore/grain boundary separation // *Acta Metall.* 1982. V. 30. No. 7. P. 1269–1279.
7. *Hsueh C.H., Evans A.G.* Microstructure evolution during sintering: the role of evaporation/condensation // *Acta Metall.* 1983. V. 31. No. 1. P. 189–198.
8. *Estrin Y., Lücke K.* Theory of vacancy – controlled grain boundary motion // *Acta Metall.* 1982. V. 30. No. 5. P. 983–998.
9. *Saetre T.O.* On the theory of normal grain growth in two dimensions // *Acta Materialia.* 2002. V. 50. P. 1539–1546.
10. *Hillert M.* On the theory of normal and abnormal grain growth // *Acta Metall.* 1965. V. 13. No. 3. P. 227–238.
11. *Bourgeois L., Dehault Ph., Lemaignan C., Fredric J.P.* Pore migration in  $\text{UO}_2$  and grain growth kinetics // *J. Nucl. Mat.* 2001. V. 295. P. 73–82.

Статья поступила 07.11.2013 г.

*Bakhteev O. A., Lysikov A. V., Mikheev E. N.* MODELING OF STOICHIOMETRIC URANIUM DIOXIDE GRAIN GROWTH DURING ISOTHERMAL SINTERING. The process of stoichiometric uranium dioxide grain growth during isothermal sintering is considered. A three-dimensional  $\text{UO}_2$  grain growth model based on physical concepts described in the article was developed. This model allows one to estimate the influence of pores carried by grain boundaries on uranium dioxide grain growth kinetic by taking into account the mass transfer caused by surface diffusion, evaporation, condensation, initial particle size distribution, and its evolution. Analytical equations used in this model allow one to simplify the calculation structure. This simplification reduces the calculation time and provides an ability to solve such practical problems as influence of the processing method on evolution of the average grain size in a pellet. The grain growth model was verified according to available experimental data.

Keywords: uranium dioxide, grain growth, model, average grain size, porosity.

## REFERENCES

1. *Beere W.* The sintering and morphology of interconnected porosity in  $\text{UO}_2$  powder compacts // *J. Mater. Sci.* 1973. V. 8. No. 12. P. 1717–1724.
2. *MacEwan J.R., Hayashi J.* Grain growth in  $\text{UO}_2$ , III. Some factors influencing equiaxed grain growth // *Proc. st B. Cer. Soc.* 1967.
3. *Olsen C.S.*  $\text{UO}_2$  pore migration and grain growth kinetics // *Transactions of the 5th. Intern. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology.* V. C, Rep. C1/9, 1979.
4. *Nichols F.A.* Theory of grain growth in porous compacts // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37. No. 13. P. 4599–4602.
5. *Kingery W.D., Francois B.* Grain growth in porous compacts // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1965. V. 48. No. 10. P. 546–547.
6. *Hsueh C.H., Evans A.G., Coble R.E.* Microstructure development during final/intermediate stage sintering. I. Pore/grain boundary separation // *Acta Metall.* 1982. V. 30. No. 7. P. 269–1279.
7. *Hsueh C.H., Evans A.G.* Microstructure evolution during sintering: the role of evaporation/condensation // *Acta Metall.* 1983. V. 31. No. 1. P. 189–198.
8. *Estrin Y., Lücke K.* Theory of vacancy – controlled grain boundary motion // *Acta Metall.* 1982. V. 30. No. 5. P. 983–998.
9. *Saetre T.O.* On the theory of normal grain growth in two dimensions // *Acta Materialia.* 2002. V. 50. P. 1539–1546.
10. *Hillert M.* On the theory of normal and abnormal grain growth // *Acta Metall.* 1965. V. 13. No. 3. P. 227–238.
11. *Bourgeois L., Dehaut Ph., Lemaignan C., Fredric J.P.* Pore migration in  $\text{UO}_2$  and grain growth kinetics // *J. Nucl. Mat.* 2001. V. 295. P. 73–82.

*BAKHTEEV Oleg Alexandrovich* (JSC "Academician A.A. Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials", Moscow, Russian Federation)

*LYSIKOV Alexander Vladimirovich* (JSC "Academician A.A. Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials", Moscow, Russian Federation)  
E-mail: lysikov@bochvar.ru

*MIKHEEV Evgeniy Nikolaevich* (JSC "Academician A.A. Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials", Moscow, Russian Federation)