



UO₂核燃料中Xe气泡演化的相场模型与分析

王亚峰^{1,2}, 肖知华^{1,2}, 石三强^{1,2*}

1. 香港理工大学深圳研究院, 深圳 518000;

2. 香港理工大学机械工程系, 香港 999077

*联系人, E-mail: san.qiang.shi@polyu.edu.hk

收稿日期: 2019-03-07; 接受日期: 2019-05-07; 网络出版日期: 2019-08-29

国家自然科学基金(编号: 51672232)和香港研究资助局(编号: PolyU 152636/16E)资助项目

摘要 在UO₂核燃料中, 由于空位和Xe气体原子形成能较大, 导致其在核燃料基体中的热平衡浓度极低, 因此通过传统相场方法难以定量地研究UO₂中气泡的演化过程. 本文针对这一问题, 提出了一个定量的相场模型. 根据热力学理论以及KKS模型推导出系统的自由能密度方程. 利用该相场模型可以研究极低空位和Xe气体原子浓度下纳米尺度气泡生长演化过程. 本文分别研究了空位和Xe气体原子产生速率以及温度和温度梯度对气泡演化的影响. 研究发现在高温和高的空位以及Xe气体原子产生速率下气泡生长较快. 纳米尺度的气泡在向高温区移动过程中沿温度梯度方向被拉长. 同时模拟结果也证实了核燃料中心空洞的形成. 基于本模型的模拟结果与经典速率理论以及实验观察一致.

关键词 核燃料, 气泡演化, 定量相场模型, 温度梯度

PACS: 61.80.Az, 21.60.-n, 21.65.+f, 61.72.Ji, 31.15.Fx

1 引言

在核反应堆运行过程中, 核燃料的微观组织会发生演化, 形成例如空洞、气泡、位错以及析出相等晶体缺陷^[1-3]. 这些缺陷导致核燃料肿胀、脆化以及热导率的不均匀^[4]. 核电站能否高效、稳定地运行受到上述材料组织演化的影响, 能够准确地预测核燃料内部组织的演化规律有着至关重要的意义.

由于裂变产物中的惰性气体原子在UO₂基体中溶解度极低且易与空位结合形成气泡, 影响核燃料肿胀并加速核燃料的失效过程, 因此有必要研究核燃料中

气泡的演化过程. 已有大量的模型在预测核燃料中气泡的演化过程, 然而这些模型的推导都是基于大量的理想化条件, 例如假设所有气泡具有相同的尺寸且在核燃料中均匀分布, 气泡的生长被认为是虹吸效应作用, 以及假定系统处于准静态等, 这些理想化条件在一定程度上限制了这些模型的应用^[5]. 相场方法作为一种有效的介观尺度模拟方法被大量地用于分析预测材料中的组织演化^[6,7]. 近年来相场模型也被用来研究材料受辐照后微观组织的演化过程, 例如核燃料中气泡的演化^[5,8-10]、空洞的形成^[11,12]以及温度梯度下空洞的迁移^[13,14]. 这些相场模拟结果与实验结果在趋势

引用格式: 王亚峰, 肖知华, 石三强. UO₂核燃料中Xe气泡演化的相场模型与分析. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 114607

Wang Y F, Xiao Z H, Shi S Q. Xe gas bubbles evolution in UO₂ fuels—A phase field simulation (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 114607, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0072

上的一致性表明相场方法可以用来预测材料受辐照后微观组织形貌演化过程. 然而, 传统的相场模型在推导体系自由能过程中并没有严格基于热力学理论, 而是大多采用相场方法常用的多项式形式, 这样可以加快运算速度, 但只能处理 10^{-1} – 10^{-3} 原子百分比的空位或气体原子浓度, 远远高于实际情况, 因而只能用于定性分析.

本文中体系自由能推导是基于热力学理论, 严格使用体系熵与焓的概念, 并基于KKS理论^[15]建立相场模型. 在 UO_2 晶体中有多种由于高能粒子辐照产生的空位, 为了简化模型, 只考虑由一个U原子空位和两个O原子空位形成的三原子空位(理论模拟计算表明三原子空位形成能最低^[16]), 同时仅考虑Xe气体原子, Xe气体原子在 UO_2 基体中的扩散被认为是通过 UO_2 空位团辅助扩散. 空位及Xe气体原子的扩散采用Cahn-Hilliard方程^[17], 序参量演化使用Allen-Cahn方程^[18]. 此相场模型可以处理空位和气体原子平衡浓度达到 10^{-11} 的情况, 适当对模型参数的修改可以使其不仅限于 UO_2 核燃料和Xe气泡的研究. 目前的模型只用于 UO_2 单晶研究, 之后可以增加对 UO_2 多晶的描述并将本模型推广到气泡在多晶中的演化研究, 从而研究气泡在晶界上集聚、融合的现象. 本模型由于是定量的, 因此可以为燃料的性能分析提供如下数值分析结果: (1) 气泡大小、浓度分布随时间、温度、裂变产物产生速率的定量变化; (2) 温度梯度对气泡大小、浓度分布的定量影响; (3) 气泡大小、浓度分布对燃料热导率的定量影响; (4) 本模型可以较方便地加入应力应变对气泡大小、浓度分布的影响, 从而用于定量研究气泡大小、浓度分布与应力的相互作用.

2 相场模型

体系自由能密度包含了空位、Xe气体原子和气泡, 根据KKS模型, 体系自由能密度 f 可由以下方程描述:

$$f = (1 - h(\eta))f^m(c_v^m, c_g^m) + h(\eta)f^b(c_v^b, c_g^b) + wg(\eta) + \frac{\kappa^2}{2}|\nabla\eta|^2 \quad (1)$$

η 为序参量, 当在 UO_2 基体中时等于0, 在气泡中时等于1. $h(\eta) = \eta^3(6\eta^2 - 15\eta + 10)$ 是用来描述气泡自由能密度在

体系总自由能密度中所占比例的插值方程, 当位于 UO_2 基体与气泡之间的界面中时其值会从0–1平稳变化. $g(\eta) = 30\eta^2(\eta - 1)^2$ 是双势阱方程, 在 UO_2 基体($\eta = 0$)和气泡($\eta = 1$)中有两个极小值0, 仅当在界面中时($0 < \eta < 1$)才对体系自由能密度有贡献. f^m, f^b 分别是 UO_2 基体自由能密度和气泡自由能密度. $w = 3\alpha_i\gamma_s/\lambda$ 为双势阱的势垒高度, α_i 是跟界面厚度相关的常数, 在模拟中设置为2.2. λ 是界面厚度值的50%. $\gamma_s = 0.85 - 1.4 \times 10^{-4}(T - 273)$ 是界面能(单位是 J/m^2). T 是绝对温度. $\kappa = \sqrt{6\gamma_s\lambda/\alpha_i}$ 为梯度系数. 根据TEM实验观察^[19], 当气泡半径小于5 nm时, 气泡为固体状态, 因此 UO_2 基体和气泡的自由能密度根据统计热力学理论可分别由以下方程给出:

$$f^m = \frac{k_B T}{\Omega} \left[c_v^m \ln \frac{c_v^m}{c_{ve}^m} + c_g^m \ln \frac{c_g^m}{c_{ge}^m} + (1 - c_v^m - c_g^m) \ln \left(\frac{1 - c_v^m - c_g^m}{1 - c_{ve}^m - c_{ge}^m} \right) \right] \quad (2)$$

$$f^b = \frac{k_B T}{\Omega} \left[c_v^b \ln \frac{c_v^b}{c_{ve}^b} + (1 - c_v^b) \ln \frac{1 - c_v^b}{1 - c_{ve}^b} + (c_{gm}^b - c_g^b) \ln \frac{c_{gm}^b - c_g^b}{c_{gm}^b - c_{ge}^b} + c_g^b \ln \frac{c_g^b}{c_{ge}^b} \right] \quad (3)$$

k_B 是玻尔兹曼常数, Ω 为一个 UO_2 分子体积, c_v^m 和 c_g^m 分别是 UO_2 基体中空位和Xe气体原子浓度, $c_{ve}^m = \exp(-E_v^f/k_B T)$ 和 $c_{ge}^m = \exp(-E_g^f/k_B T)$ 分别是 UO_2 基体中空位和Xe气体原子热力学平衡浓度, 其中 E_v^f 和 E_g^f 分别是空位和Xe气体原子的在 UO_2 基体中的形成能. $c_{gm}^b = \Omega/b$ 是气泡中Xe气体原子的最大浓度, 其中 b 是范德瓦尔斯常数. c_{ve}^b 是空位在气泡中的平衡浓度, 其值应为1, 在模拟中为了计算的稳定性设置为0.99. c_{ge}^b 为Xe气体原子在气泡中的平衡浓度, 其值可以由范德瓦尔斯状态方程推出. 在极高压力条件下的范德瓦尔斯状态方程为

$$P_g(v - b) = k_B T, \quad (4)$$

其中, P_g 是气泡的内压力. 假设气泡为球形且半径为 r , 则 $v = 4\pi r^3/3n_g$, n_g 为气泡中的Xe气体原子个数. 把 v 代入式(4)可以得到

$$n_g = \frac{4\pi r^3 P_g}{3(k_B T + P_g b)} \quad (5)$$

此时气泡中一共有 $m=4\pi r^3/3\Omega$ 个空位, 因此气泡中气体原子浓度是

$$c_g = \frac{n_g}{m} = \frac{P_g \Omega}{k_B T + P_g b} \quad (6)$$

在纳米尺度下由于气泡体积较小, 其内部达到热力学平衡的速度较 UO_2 基体要快, 因此在研究气泡生长时假定气泡处于热力学平衡态. 当气泡处于热力学平衡状态时, 气泡内压力与表面张力以及外加应力场达到平衡, 因此有如下关系:

$$P_{ge} + \sigma = \frac{2\gamma_s}{r} \quad (7)$$

在没有外加应力场 ($\sigma=0$) 的条件下 $P_{ge}=2\gamma_s/r$, 可以得到

$$c_{ge}^b = \frac{\Omega}{rk_B T / 2\gamma_s + b} \quad (8)$$

c_{ge}^b 随温度 T 以及半径 r 变化趋势分别由图1(a)和(b)给出. 图中可以看出随着温度和半径的增加, c_{ge}^b 都呈下降趋势.

相场方法是将两相之间的界面处理为扩散型界面 (Diffuse Interface), 而不是陡峭界面 (Sharp Interface), 因此在相界面有限区域内同时有两相存在 (气泡相和基体相). 根据KKS模型, 空位和气体原子浓度可以写为

$$c_v = h(\eta)c_v^b + (1-h(\eta))c_v^m, \quad (9)$$

$$c_g = h(\eta)c_g^b + (1-h(\eta))c_g^m. \quad (10)$$

KKS模型假设在两相之间的界面区域内, 同一物质 (空位或气体原子) 在两相中的化学势相同, 可以写作如下等式:

$$\frac{\partial f^b(c_v^b, c_g^b)}{\partial c_v^b} = \frac{\partial f^m(c_v^m, c_g^m)}{\partial c_v^m}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial f^b(c_v^b, c_g^b)}{\partial c_g^b} = \frac{\partial f^m(c_v^m, c_g^m)}{\partial c_g^m}. \quad (12)$$

需要说明的是, 气泡外 (相界面区域外) 每一点的化学势一般情况下是不相同的, 即存在化学势梯度, 导致空位和气体原子的扩散. 描述空位和Xe气体原子

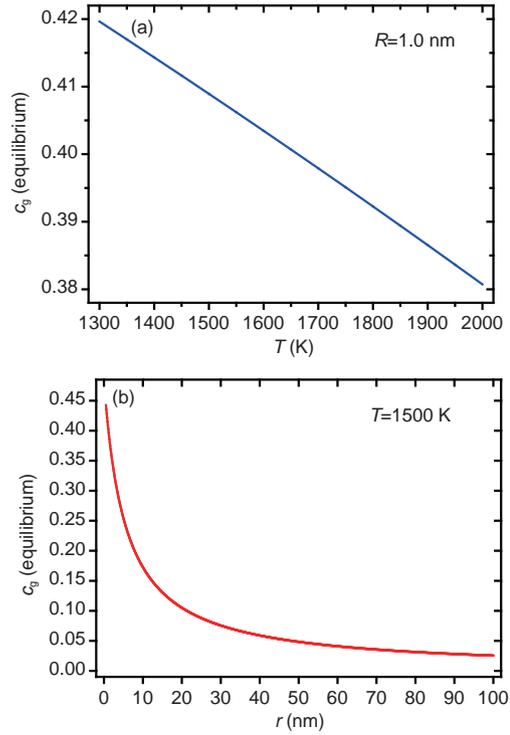


图1 (网络版彩图) 热力学平衡状态下气泡中气体原子浓度随温度(a)和气泡半径(b)变化趋势
Figure 1 (Color online) Gas atom equilibrium concentration in the gas bubble versus (a) temperature, (b) gas bubble radius.

扩散的Cahn-Hilliard方程以及描述界面迁移的Allen-Cahn方程可以写为

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_v \nabla \frac{\delta F}{\delta c_v} \right), \quad (13)$$

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_g \nabla \frac{\delta F}{\delta c_g} \right), \quad (14)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = -L \frac{\delta F}{\delta \eta}, \quad (15)$$

其中, $F = \int_V f dV$ 为体系的总自由能, L 为界面迁移速率. M_v 和 M_g 分别是空位和Xe气体原子的迁移速度, 可以由以下公式求得

$$M_v = D_{v0}^m \exp(-E_v^m / k_B T) / k_B T, \quad (16)$$

$$M_g = D_{g0}^m \exp(-E_g^m / k_B T) / k_B T, \quad (17)$$

式中, E_v^m 和 E_g^m 分别是空位和Xe气体原子的迁移能. 模拟中所使用的参数如表1所示.

表1 模拟中所用参数值

Table 1 Values of the parameters used in the simulation

参数	值
E_v^f	3.27 eV
E_g^f	3.27 eV
E_v^m	2.4 eV
E_g^m	2.4 eV
D_{v0}^m	$2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
D_{g0}^m	$2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$
b	$0.085 \text{ nm}^3/\text{atom}$
Ω	$0.041 \text{ nm}^3/\text{molecule}$

3 结果与讨论

3.1 边界条件对单个气泡生长影响

首先研究单个气泡的生长过程. 将一个圆形气泡放置于模拟区域中央, 所用模拟区域为 $32 \text{ nm} \times 32 \text{ nm}$ 的正方形, 该区域被划分为 64×64 个网格, 因此每个网格实际长度为 0.5 nm . 时间步长 Δt 设置为 $2 \times 10^{-7} \text{ s}$, 总的模拟时长为 40 s .

在模拟中使用周期性边界条件, 首先将边界处的空位和气体原子浓度分别设定为 2.0×10^{-5} 和 1.0×10^{-5} , 用来模拟高裂变速率下空位和Xe气体原子产生速率. 然后研究不同边界条件即不同裂变速率对单个气泡生长过程的影响, 保持模拟温度为 1500 K , 在此温度下 UO_2 基体中的空位和Xe气体原子热力学平衡浓度均为 1.034×10^{-11} , 所用圆形气泡初始半径设置为 0.264 nm .

图2(a)和(b)是气泡生长过程中在 $0, 20$ 以及 40 s 时的空位和Xe气体原子浓度在 x 方向的分布图. 可以看出空位和Xe气体原子浓度都呈现出从边界往中央的递减趋势, 并且在气泡与 UO_2 基体的界面附近达到最低值. 自边界扩散至中央的空位以及Xe气体原子被气泡吸收导致气泡生长. 图2(c)给出了气泡半径随时间的变化过程, 其半径在 40 s 内由 0.264 nm 增加至 1.181 nm , 平均生长速率为 0.0229 nm/s . 从图2(c)中注意到气泡的生长不是一个渐变的过程, 这是由于在定义气泡体积时以序参量 η 的值作为参考, 当序参量 η 的值大于 0.6 时则认为该网格在气泡内, 而在模拟过程中会出现某个时刻气泡周围多个网格的序参量值从小于

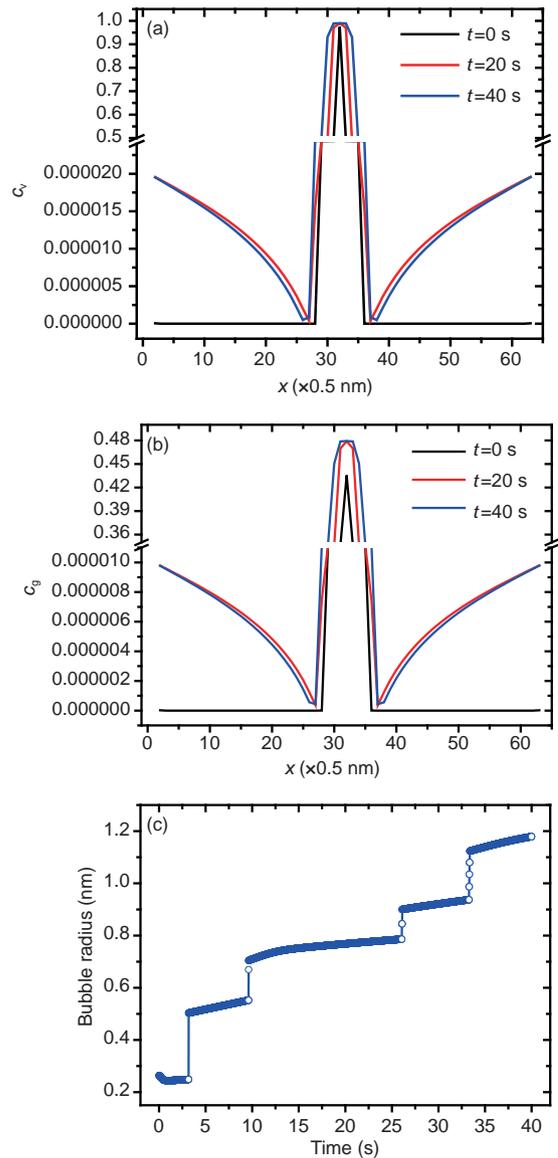


图2 (网络版彩图)空位(a)以及气体原子(b)浓度变化过程, (c)是气泡半径随时间变化过程

Figure 2 (Color online) Vacancy concentration (a) and gas atom concentration (b) at three times. (c) Bubble radius versus time.

0.6 变为大于 0.6 , 导致在某时刻气泡体积迅速增大, 因此半径在某些时刻呈现跳跃式增大.

图3是空位、Xe气体原子浓度以及序参量 η 在 0 s 以及 40 s 时的轮廓图. 气泡在生长过程中保持形状不变, 经过不断吸收自边界扩散来的空位和Xe气体原子后迅速长大, 并且气泡中的Xe气体原子浓度不断增加, 在经过 40 s 后由初始的 0.44 逼近最大值 0.482 .

接着改变边界条件, 将边界处的空位和Xe气体原

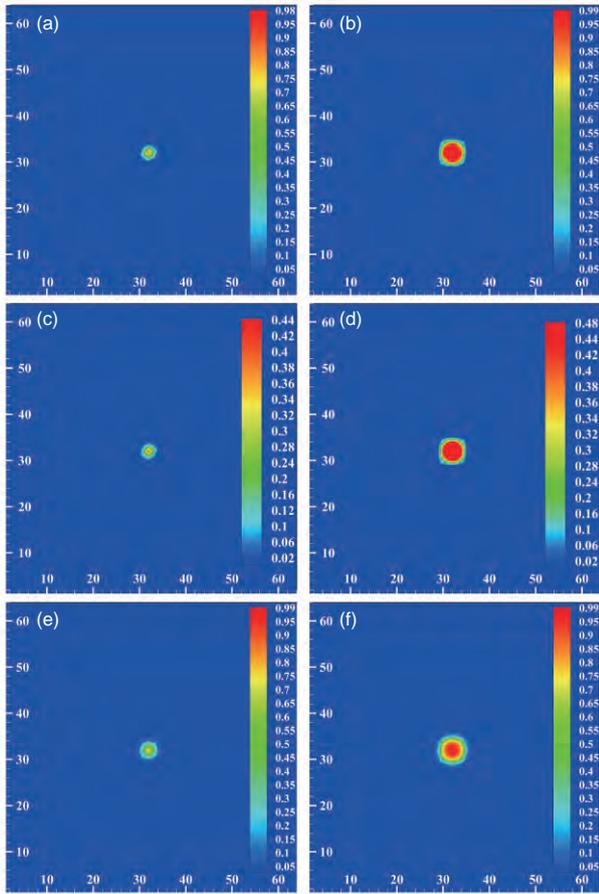


图3 (网络版彩图)空位浓度、Xe气体原子浓度、序参量在0 s和40 s的轮廓图。(a) 0 s的空位浓度;(b) 40 s的空位浓度;(c) 0 s的Xe气体原子浓度;(d) 40 s的Xe气体原子浓度;(e) 0 s的序参量;(f) 40 s的序参量

Figure 3 (Color online) Contours of c_v , c_g , η at 0 and 40 s, respectively. (a) c_v at 0 s; (b) c_v at 40 s; (c) c_g at 0 s; (d) c_g at 40 s; (e) η at 0 s; (f) η at 40 s.

子浓度设定为 2.0×10^{-8} 和 1.0×10^{-8} , 保持温度和气泡初始半径不变, 模拟低裂变速率下气泡生长过程。

从图4(a)和(b)中可以看出, 空位和Xe气体原子浓度从边界处向中心递减, 并且在气泡与 UO_2 基体界面处到达最低, 这与使用较高边界浓度得到的结果一致。在经过40 s后, 气泡中的空位浓度基本保持不变, 而Xe气体原子浓度从初始的0.44降至0.4, 表明有Xe气体原子从气泡中逸出。图4(c)给出了气泡半径随时间变化的趋势, 在初始2 s内, 气泡急剧收缩, 这是由于初始条件下(UO_2 基体中空位和Xe气体原子浓度均为 1.034×10^{-11})气泡中Xe气体原子浓度较高而 UO_2 基体中浓度极低, 从而出现Xe气体原子逸出的现象, 一定

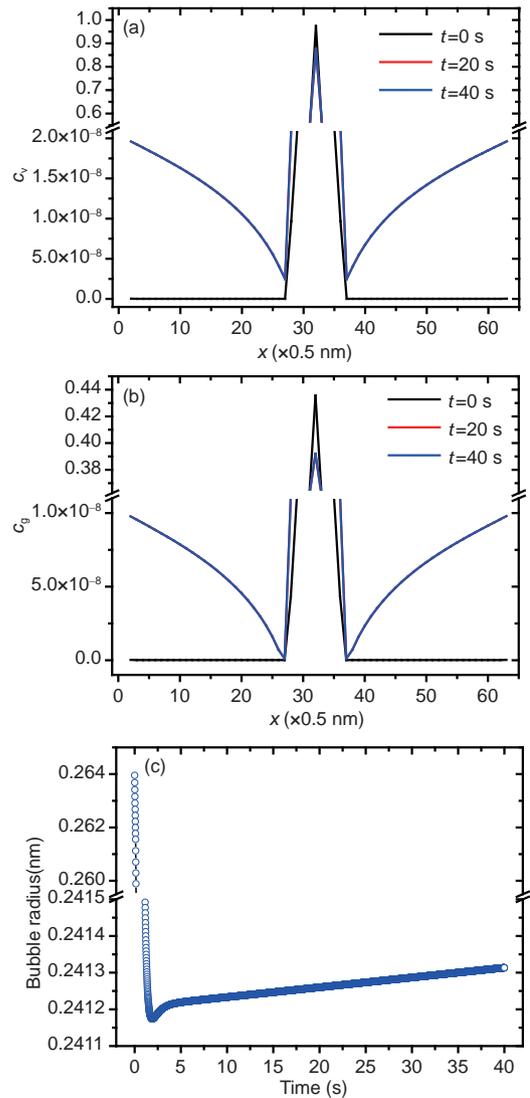


图4 (网络版彩图)低裂变速率下空位(a)以及气体原子(b)浓度的变化过程, (c)是气泡半径随时间变化关系

Figure 4 (Color online) Vacancy concentration (a) and gas atom concentration (b) at three times. (c) Bubble radius versus time.

时间后随着边界处的空位和Xe气体原子扩散至气泡周围并进入气泡, 气泡尺寸又恢复稳定增长。

由上述结果可以发现, 边界条件(或裂变产物产生速率)对气泡的生长有很大影响。保持其他参数不变的条件进一步设置不同边界条件来研究其对气泡生长速率的影响。图5给出了温度在1500 K条件下气泡在40 s内的平均生长速率与边界处空位浓度的关系。边界处Xe气体原子浓度设置为空位浓度的50%。图中点表示模拟结果, 线表示对模拟结果进行拟合, 可以看

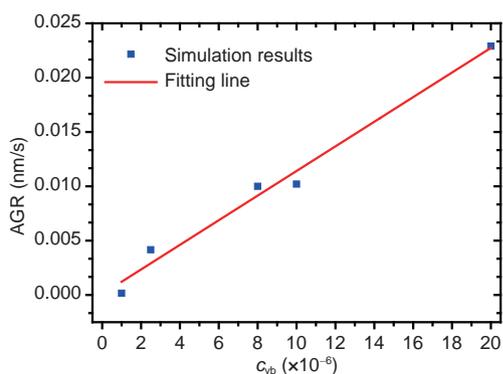


图5 (网络版彩图)气泡平均生长率与边界空位浓度关系. 边界处Xe气体原子浓度设置为空位浓度的50%.

Figure 5 (Color online) Average gas bubble growth rate (AGR) versus vacancy concentration at the boundaries. Xe concentration at the boundaries was set at 50% of vacancy concentration.

出气泡生长速率与边界空位浓度呈现线性关系. 这个结果与经典的速率理论(Rate Theory)一致. 速率理论曾给出以下气泡生长速率^[20,21]:

$$dR/dt = D_v^m C_{vb} / R, \quad (18)$$

式中, C_{vb} 是边界处空位浓度, R 是气泡半径. 由此可以看出气泡生长速率与空位扩散系数、边界空位浓度成正比关系而与气泡半径成反比关系. 虽然扩散系数与温度有关系, 但是模拟中温度保持不变, 因此可以忽略扩散系数的影响, 同时由于40 s内气泡半径变化很小, 因此可以近似认为气泡半径不变, 因此气泡生长速率只与边界处的空位浓度相关.

3.2 温度对单个气泡生长的影响

UO₂基体中的空位和Xe气体原子平衡浓度受温度影响, 同时其扩散速度也与温度相关, 因此有必要研究温度变化对气泡生长的影响. 保持其他模拟参数不变, 仅改变模拟区域温度, 气泡初始半径设置为0.264 nm, 空位和Xe气体原子在边界处的浓度分别为 5.0×10^{-5} 和 1.0×10^{-5} .

图6(a)和(b)分别给出了气泡生长速率与温度的关系, 以及UO₂基体中空位扩散系数与温度的关系, Xe气体原子和空位在UO₂基体中扩散系数随温度变化趋势相同. 图6(c)为UO₂基体中空位和Xe气体原子在不同温度下的平衡浓度变化趋势, 在温度较低时(<1400 K)平衡浓度极低且随着温度增加几乎没有变化, 当温度高于1500 K时, 平衡浓度迅速增加与图6(a)中气泡生长

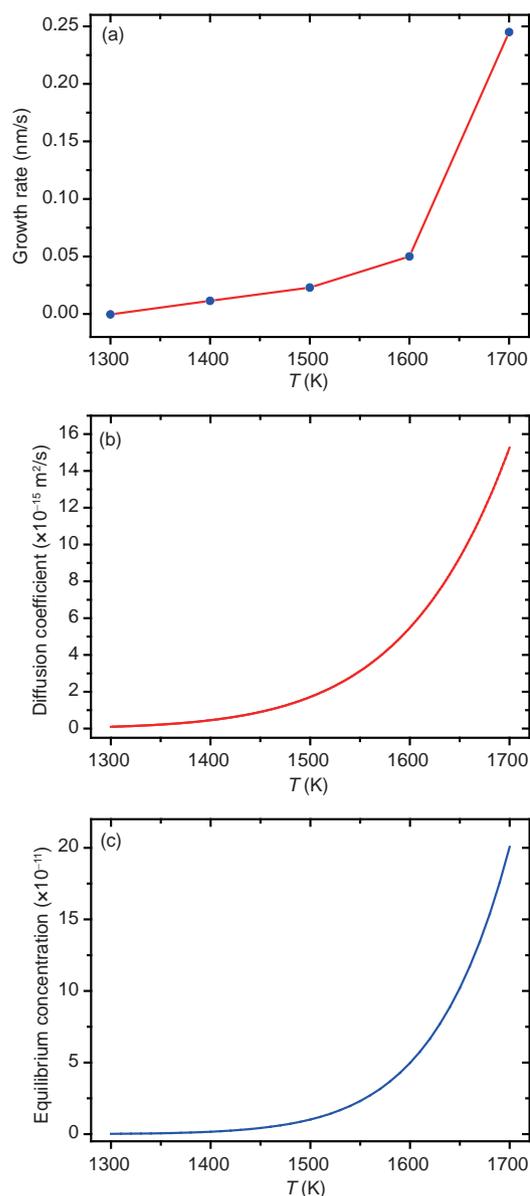


图6 (网络版彩图)(a)气泡平均生长率与温度的关系, (b)空位扩散系数与温度的关系, (c)基体中空位以及Xe气体原子平衡浓度与温度的关系

Figure 6 (Color online) (a) Average gas bubble growth rate versus temperature; (b) diffusion coefficient versus temperature; (c) equilibrium vacancy and Xe gas atom concentration in the matrix versus temperature.

速率变化趋势一致. 气泡在较低温度(1300–1400 K)时, 几乎不生长, 而当温度高于1500 K时气泡生长速率远大于1300 K时生长速率. 对比1700和1500 K时气泡生长速率发现, 1700 K时气泡生长速率急剧上升, 此时UO₂基体中空位和Xe气体原子浓度是1500 K时的20

倍. 气泡生长速率与温度的关系和 UO_2 基体中空位平衡浓度与温度的变化一致, 说明 UO_2 基体中的空位与Xe气体原子平衡浓度对气泡的生长有很大影响. 同时, 在高温条件下, Xe气体原子和空位的扩散系数也呈现指数型增长, 气泡的生长速率与空位的扩散速度关系满足式(18).

3.3 裂变速率对气泡演化的影响

在3.1节中我们发现边界条件对单个气泡生长有影响, 因此有必要模拟真实核裂变速率即 UO_2 基体中

空位和Xe气体原子产生速率对多个气泡演化的影响. 我们把模拟区域面积扩展至 $128\text{ nm} \times 128\text{ nm}$, 包含 256×256 个网格, 其中随机放置60个不同初始尺寸的气泡(气泡密度约为 $2 \times 10^{23}\text{ m}^{-3}$)^[22,23]. 气泡的初始尺寸满足正态分布. 模拟温度为 1500 K , 基体内每个格点的空位和Xe气体原子产生速率分别被设置为 1.0×10^{-3} , $5.0 \times 10^{-4}\text{ at\%/s}$ (对应的裂变速率约为 $1.1 \times 10^{24}\text{ atoms m}^{-3}\text{ s}^{-1}$).

图7(a)和(b)为Xe气体原子浓度在0和12 s两个时刻的分布图, 图7(c)和(d)为空位浓度在0和12 s两个时

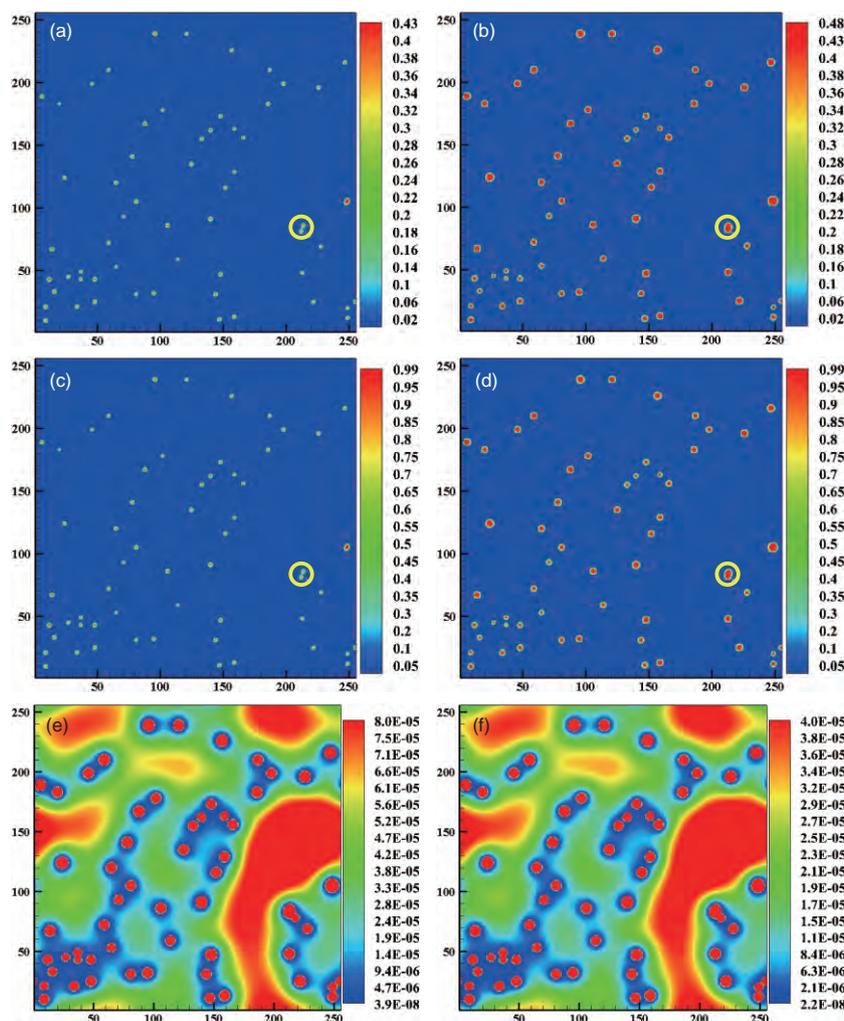


图7 (网络版彩图) 空位和气体原子浓度的轮廓图. (a), (b)为Xe气体原子浓度在0 s和12 s时的轮廓图, (c), (d)为空位浓度在0 s和12 s时的轮廓图; (e)表示12 s时空位浓度在 3.9×10^{-8} – 8.0×10^{-5} 之间的分布图; (f)表示12 s时Xe气体原子浓度在 2.2×10^{-8} – 4.0×10^{-5} 之间的分布图

Figure 7 (Color online) Contour of vacancy and gas atom concentration. (a), (b) Contour of gas atom concentration at 0 s and 12 s; (c), (d) contour of vacancy concentration at 0 s and 12 s, (e) the contour of vacancy concentration within a range from 3.9×10^{-8} to 8.0×10^{-5} at time of 12 s, (f) the contour of Xe gas atom concentration within a range from 2.2×10^{-8} to 4.0×10^{-5} at time of 12 s.

刻的分布图. 为了更进一步分析气泡周围的空位及Xe气体原子浓度分布, 分别截取空位浓度在 3.9×10^{-8} – 8.0×10^{-5} 之间的分布图(图7(e))和Xe气体原子浓度在 2.2×10^{-8} – 4.0×10^{-5} 之间的分布图(图7(f)). 由于空位和Xe气体原子产生速率较高, 气泡生长速率较快. 在气泡生长过程中, 距离较近的气泡会发生合并, 如图7中圆圈所示. 从图7(e)和(f)发现, 在靠近气泡的周围出现空位和Xe气体原子贫瘠现象, 且气泡的间距越远, 空位和Xe气体原子浓度越高, 这和图2(a), (b)气泡界面附近空位和Xe气体原子浓度最低的现象一致. 由于空位和Xe气体原子产生速率一定, 在气泡密度较高的区域单个气泡能够吸收的Xe气体原子和空位较少, 因此半径和生长速率相对于气泡密度较低的区域要小, 同时位于气泡密度较低区域的气泡中Xe气体原子浓度相对较高.

图8给出了气泡平均半径随时间的变化趋势, 气泡平均半径在12 s内从1.375 nm增长至2.353 nm, 大致遵从线性关系. 从图9发现气泡尺寸分布经过一段时间后, 逐渐呈现双峰的形式, 这与气泡初始的分布区域相关, 气泡密度较高的区域气泡生长较慢, 而气泡密度较低区域由于有更多的空位和Xe气体原子, 因此生长速度较快, 使得不同区域的气泡尺寸差异增大(气泡尺寸分布方差 σ 增大). 针对图9中出现的气泡尺寸分布呈现双峰形式, 我们进行了多次不同的随机模拟试验, 结果均出现了气泡尺寸分布呈现双峰的现象. 实验中也曾观察到类似的现象^[24].

图10给出了气泡平均生长速率与空位产生速率的关系(假设Xe气体原子产生速率为空位产生速率的一半). 模拟结果以圆点表示, 实线为拟合结果, 可以看出

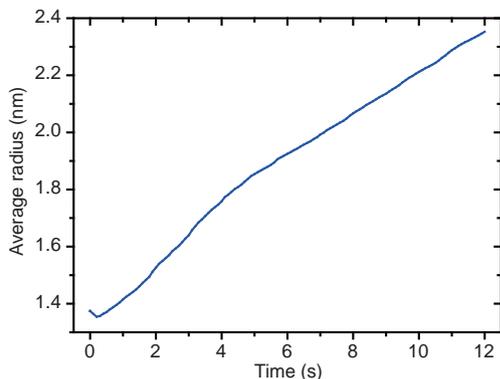


图8 (网络版彩图)气泡平均半径随时间变化关系
Figure 8 (Color online) Average radius of gas bubbles versus time.

气泡生长速率与空位产生速率呈线性关系.

3.4 温度梯度对气泡演化的影响

在核电站运行过程中, UO_2 核燃料中产生的裂变

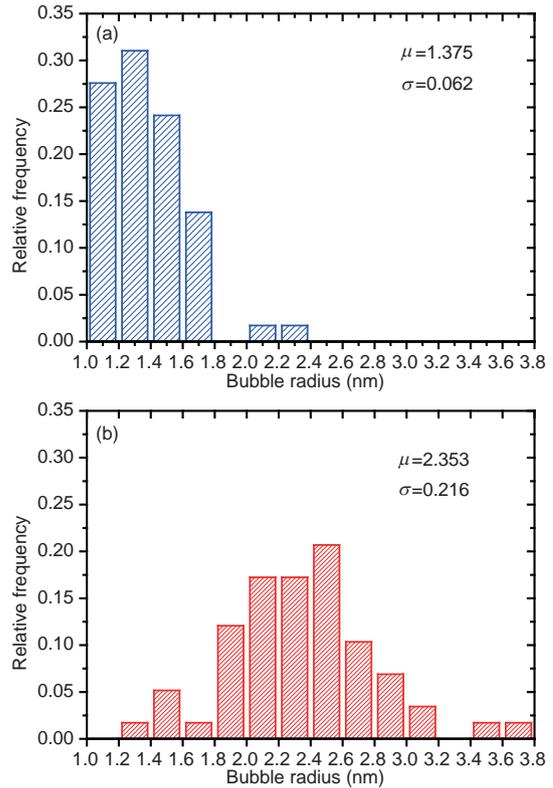


图9 (网络版彩图)气泡尺寸分布. (a) 0 s初始时刻气泡尺寸分布; (b) 12 s后气泡尺寸分布
Figure 9 (Color online) Gas bubble radius distribution. (a) Size distribution at 0 s; (b) size distribution at 12 s.

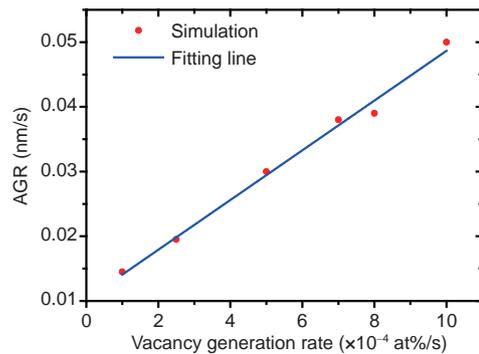


图10 (网络版彩图)气泡平均生长速率与空位产生速率关系. Xe气体原子产生速率为空位产生速率的一半
Figure 10 (Color online) Average growth rate of gas bubbles versus vacancy generation rate. Xe generation rate was set at 50% of vacancy generation rate.

产物及缺陷会改变燃料的密度分布, 而核燃料密度的不均匀分布以及气泡较低的热导率使其内部产生了较高的温度梯度^[25]. 温度梯度导致热量流动的同时也能引起热扩散及物质流动, 从而引起气泡迁移. 根据气泡尺寸的不同, 气泡移动机理也有所不同, 小尺度(纳米尺度)时主要为体扩散和面扩散, 大尺度(微米尺度)是主要为气相迁移^[26]. 本文中气泡尺寸为纳米级别, 因此主要考虑体扩散机制.

为了研究气泡在温度梯度下的移动过程, 使用 $400\text{ nm} \times 200\text{ nm}$ 的模拟区域, 其中包含 80×40 个网格, 因此每个网格实际长度为 5 nm . 根据文献[27]的推导, 在式(14)和(15)中加入气泡迁移项:

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = \nabla \left(M_v \nabla \frac{\delta F}{\delta c_v} \right) - \nabla (V_b c_v), \quad (19)$$

$$\frac{\partial c_g}{\partial t} = \nabla \left(M_g \nabla \frac{\delta F}{\delta c_g} \right) - \nabla (V_b c_g), \quad (20)$$

式中, $V_b = \frac{M_b Q_v^*}{T} \left(\frac{dT}{dx} \right)$ 为气泡移动速度, M_b 气泡移动迁移速度, 此处视为空位和Xe气体原子迁移速度, $Q_v^* = 4.0\text{ eV}$ 是空位扩散过程中的输运热, 在模拟中将Xe原子扩散输运热设为与空位扩散输运热相同.

图11使用一维温度场, 即温度从模拟区域的中心沿x方向向两侧递减, 在y方向保持不变, 温度梯度为 $1\text{ K}/\mu\text{m}$. 两个半径为 6.1 nm 的圆形气泡初始位置分别为 $(\Delta x=10, \Delta y=10)$, $(\Delta x=70, \Delta y=10)$. 由于气泡的前后面移动速度不一致, 气泡的前面位于高温区相对于气泡的后面移动速度较快, 因此气泡在移动过程中沿x方向(温度梯度方向)被拉伸, y方向被压缩. 经过76 s后两个气泡在模拟区域的中心(最高温度区)相遇并结合, 最终在中心形成了一个较大气泡, 这与实验中^[26,28]在使用后的 UO_2 核燃料在中心区(最高温度区)观察到较大孔洞结果一致.

4 结论

本文提出了一个定量的相场模型用于研究气泡在 UO_2 核燃料中的演化过程. 本模型基于热力学理论建立体系化学自由能, 并利用范德瓦尔斯状态方程计算气泡中Xe气体原子浓度. 模拟使用了真实的时间和空

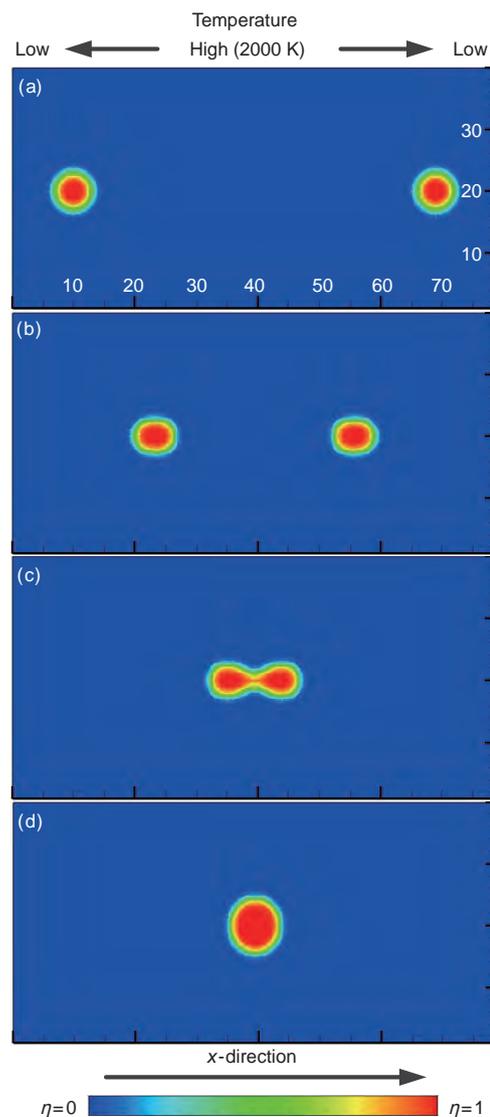


图 11 (网络版彩图)气泡在模拟区域中的位置. (a) 0 s; (b) 40 s; (c) 76 s; (d) 85 s

Figure 11 (Color online) The gas bubble position in the simulation cell. (a) 0 s; (b) 40 s; (c) 76 s; (d) 85 s.

间参数, 同时采用了实验数据, 提高了模拟结果的可信度. 模拟结果表明我们的模型可以用来处理空位和气体原子浓度处于极低条件下的气泡演化过程.

在单泡演化的研究中发现, 边界条件(或裂变产物产生速率)和温度对气泡的生长速率有很大影响, 模拟结果与经典速率理论一致. 温度对气泡生长的影响在温度高于 1500 K 时比较明显. 针对多个气泡的研究表明, 气泡平均生长速率与空位和Xe原子产生速率成线性关系, 气泡分布密度较高的区域气泡生长缓慢, 导致

气泡尺寸差异性增大. 温度梯度的出现使得气泡向温度高的区域移动, 纳米尺度的气泡在向高温区移动过程中形状发生改变, 并且在核燃料的高温区形成较大孔洞. 模拟结果与实验观察以及理论分析结果一致.

参考文献

- 1 Garcia P, Martin G, Sabathier C, et al. Nucleation and growth of intragranular defect and insoluble atom clusters in nuclear oxide fuels. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2012, 277: 98–108
- 2 Martin G, Garcia P, Sabathier C, et al. Irradiation-induced heterogeneous nucleation in uranium dioxide. *Phys Lett A*, 2010, 374: 3038–3041
- 3 Sabathier C, Vincent L, Garcia P, et al. *In situ* TEM study of temperature-induced fission product precipitation in UO₂. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2008, 266: 3027–3032
- 4 Roostaii B, Kazeminejad H, Khakshournia S. Influence of porosity formation on irradiated UO₂ fuel thermal conductivity at high burnup. *J Nucl Mater*, 2016, 479: 374–381
- 5 Hu S Y, Henager Jr. C H, Heinisch H L, et al. Phase-field modeling of gas bubbles and thermal conductivity evolution in nuclear fuels. *J Nucl Mater*, 2009, 392: 292–300
- 6 Chen L Q. Phase-field models for microstructure evolution. *Annu Rev Mater Res*, 2002, 32: 113–140
- 7 Moelans N, Blanpain B, Wollants P. An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. *Calphad*, 2008, 32: 268–294
- 8 Hu S Y, Burkes D, Lavender C A, et al. Effect of grain morphology on gas bubble swelling in UMo fuels—A 3D microstructure dependent Booth model. *J Nucl Mater*, 2016, 480: 323–331
- 9 Hu S Y, Burkes D E, Lavender C A, et al. Formation mechanism of gas bubble superlattice in UMo metal fuels: Phase-field modeling investigation. *J Nucl Mater*, 2016, 479: 202–215
- 10 Li Y L, Hu S Y, Montgomery R, et al. Phase-field simulations of intragranular fission gas bubble evolution in UO₂ under post-irradiation thermal annealing. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2013, 303: 62–67
- 11 Xiao Z H, Semenov A A, Woo C H, et al. Single void dynamics in phase field modeling. *J Nucl Mater*, 2013, 439: 25–32
- 12 Hu S Y, Henager Jr. C H. Phase-field modeling of void lattice formation under irradiation. *J Nucl Mater*, 2009, 394: 155–159
- 13 Zhang L Z, Tonks M R, Millett P C, et al. Phase-field modeling of temperature gradient driven pore migration coupling with thermal conduction. *Comput Mater Sci*, 2012, 56: 161–165
- 14 Vance I W, Millett P C. Phase-field simulations of pore migration and morphology change in thermal gradients. *J Nucl Mater*, 2017, 490: 299–304
- 15 Kim S G, Kim W T, Suzuki T. Phase-field model for binary alloys. *Phys Rev E*, 1999, 60: 7186–7197
- 16 Andersson D A, Uberuaga B P, Nerikar P V, et al. U and Xe transport in UO_{2±x}: Density functional theory calculations. *Phys Rev B*, 2011, 84: 054105
- 17 Cahn J W, Hilliard J E. Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J Chem Phys*, 1958, 28: 258–267
- 18 Cahn J W. On spinodal decomposition. *Acta Metall*, 1961, 9: 795–801
- 19 Nogita K, Une K. High resolution TEM observation and density estimation of Xe bubbles in high burnup UO₂ fuels. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 1998, 141: 481–486
- 20 Veshchunov M S. On the theory of fission gas bubble evolution in irradiated UO₂ fuel. *J Nucl Mater*, 2000, 277: 67–81
- 21 Bullough R, Eyre B L, Krishan K. Cascade damage effects on the swelling of irradiated materials. *Proc R Soc A-Math Phys Eng Sci*, 1975, 346: 81–102
- 22 Cornell R M. An electron microscope examination of matrix fission-gas bubbles in irradiated uranium dioxide. *J Nucl Mater*, 1971, 38: 319–328
- 23 Kashibe S, Une K, Nogita K. Formation and growth of intragranular fission gas bubbles in UO₂ fuels with burnup of 6–83 GWd/t. *J Nucl Mater*, 1993, 206: 22–34
- 24 Michel A, Sabathier C, Carlot G, et al. An *in situ* TEM study of the evolution of Xe bubble populations in UO₂. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B*, 2012, 272: 218–221
- 25 Tonks M R, Liu X Y, Andersson D, et al. Development of a multiscale thermal conductivity model for fission gas in UO₂. *J Nucl Mater*, 2016, 469: 89–98

- 26 Sens P F. The kinetics of pore movement in UO_2 fuel rods. *J Nucl Mater*, 1972, 43: 293–307
- 27 Olander D R. Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements. Technical Report. Berkeley: California University. Department of Nuclear Engineering. Energy Research and Development Administration, 1976. 237–243
- 28 Novascone S, Medvedev P, Peterson J W, et al. Modeling porosity migration in LWR and fast reactor MOX fuel using the finite element method. *J Nucl Mater*, 2018, 508: 226–236

Xe gas bubbles evolution in UO_2 fuels—A phase field simulation

WANG YaFeng^{1,2}, XIAO ZhiHua^{1,2} & SHI SanQiang^{1,2*}

¹ *The Hong Kong Polytechnic University Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518000, China;*

² *Department of Mechanical Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China*

Owing to the large formation energy of vacancies and inert gas atoms (Xe and Kr) in nuclear fuel (UO_2), the thermodynamic equilibrium concentrations of these species are extremely low in the UO_2 matrix, which makes it extremely difficult to conduct quantitative study of gas bubbles evolution by phase-field method (PFM). In this study, a more physics based quantitative phase-field model has been proposed. The free energy density of the system was derived according to the principles of thermodynamics and KKS model, the UO_2 tri-vacancy, Xe gas atoms and gas bubbles were considered in the system. This model enables one to study the gas bubble growth with extremely low concentrations of vacancy and Xe gas atom in the UO_2 matrix. The influence of temperature, vacancy and Xe gas atom generation rates on single and multi-gas bubbles evolution were studied. At high temperature and with high generation rates of vacancies and Xe gas atoms, the gas bubbles had higher growth rate. In addition, the effect of temperature gradient on gas bubble migration was also studied by adding a temperature gradient term in the Cahn-Hillard equations. The gas bubble preferred to migrate to high temperature area. Their shape changed from initial circular shape to a prolate shape along the direction of temperature gradient, which is consistent with the experimental results. The simulation results confirmed the formation of center cavity in the nuclear fuel pellet. The simulation results are consistent with the classical rate theory and experimental observations.

nuclear fuel, gas bubble evolution, quantitative phase field, temperature gradient

PACS: 61.80.Az, 21.60.-n, 21.65.+f, 61.72.Ji, 31.15.Fx

doi: 10.1360/SSPMA-2019-0072