

На правах рукописи

Колотова Лада Николаевна

**Моделирование фазовых и структурных превращений в сплаве
уран-молибден под действием радиационных и термических
воздействий**

Специальность 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2018

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: **Стариков Сергей Валерьевич**
кандидат физико-математических наук
ФГБУН «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук»,
старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Липницкий Алексей Геннадьевич**
доктор физико-математических наук, профессор
ФГАОУ ВО «Белгородский государственный
национальный исследовательский университет»,
заведующий лабораторией

Красников Василий Сергеевич
кандидат физико-математических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Челябинский
государственный университет»,
доцент

Ведущая организация: Международная межправительственная организация
«Объединенный институт ядерных исследований»

Защита состоится 15 октября 2018 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.097.01 при ФГБУН «Институте физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина» Российской академии наук по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское шоссе, стр. 14.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИФВД РАН www.hppi.troitsk.ru.

Автореферат разослан _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Т.В. Валянская

Общая характеристика работы

Данная работа посвящена теоретическому анализу явлений, происходящих в сплаве U-Mo в условиях эксплуатации, а именно изучению фазовых переходов между различными метастабильными состояниями. В работе изучается структура метастабильных ОЦК-подобных фаз (γ^0 , γ) сплава U-Mo. Показано, что кристаллическая решетка γ -сплава U-Mo локально обладает тетрагональной симметрией, а кубическая симметрия проявляется только начиная с масштабов в нескольких нанометров. При этом атомистический механизм перехода между $\gamma^0 \rightarrow \gamma$ фазами сплава U-Mo можно рассматривать как антиферро-параэластик переход типа порядок-беспорядок. Также в работе рассматриваются процессы генерации дефектов и структурных превращений при облучении сплава U-Mo быстрыми тяжелыми ионами. Рассчитаны пороговые энерговыклады быстрых ионов, облучение которыми приводит к формированию дефектов в различных условиях. Показаны различные механизмы генерации дефектов: плавление с последующей кристаллизацией, переход $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$, образование дефектов без плавления.

Актуальность работы. Сплав U-Mo является одним из кандидатов на роль перспективного ядерного топлива для реакторов нового поколения на быстрых нейтронах. Данный сплав отличается высокими показателями плотности, теплопроводности, повышенной коррозионной стойкостью [1–5]. Несмотря на большой объем экспериментальных и теоретических исследований по фазовой диаграмме, структуре и кинетике фазовых переходов в системе U-Mo [8–12], интерес к исследованию свойств металлических топлива и оптимизации дизайна топливных структур (например, дисперсное топливо) сохраняется.

Другим важным аспектом работы является исследование генерации первичных радиационных дефектов в топливе. Механизм формирования и структура трека является предметом обсуждения с конца 50х годов прошлого века [6, 7]. При пролете быстрого тяжелого иона, в первую очередь происходит возбуждение/нагрев электронной подсистемы. Начальное состояние системы является двух-температурным и электронная температура может быть на несколько порядков выше, чем температура ионов. Таким образом, для правильного описания всех процессов необходимо прямое моделирование двух-температурной стадии (2Т стадии). В этой работе, формирование радиационного следа в сплаве уран-молибден исследуется методом прямого атомистического моделирования.

Цели работы.

- 1) Описание структуры γ -фазы U-Mo и перехода в различные метастабильные фазы.
- 2) Анализ механизмов фазовых превращений в сплаве U-Mo при термических

и радиационных воздействиях.

3) Исследование с помощью атомистической двух-температурной модели генерации первичных радиационных дефектов.

Научная новизна работы. С помощью атомистического моделирования проведено исследование структуры сплава урана с молибденом. Такое моделирование, несмотря на его высокую актуальность, выполнялось впервые. Это обусловлено тем, что только в 2013 году были разработаны межатомные потенциалы для описания указанных структур. В работе показано, что γ^0 -фаза, наблюдаемая в эксперименте, является объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) фазой с антипараллельным смещением центрального атома. Также высокотемпературная γ -фаза является ОЦК фазой лишь в среднем, а локально тождественна ОЦТ γ^0 -фазе. Выявлены различные механизмы генерации дефектов при облучении сплава U-Mo быстрыми тяжелыми ионами: плавление с последующей кристаллизацией, переход между кристаллическими фазами $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$, генерация дефектов без плавления. Также рассчитана зависимость порогового энерговклада генерации дефектов от температуры облучаемого сплава U-Mo.

Практическая ценность работы. В настоящее время наблюдается рост интереса к обоснованию эффективности и безопасности атомной энергетики. В частности, это привело к тому, что перед радиационным материаловедением была поставлена задача о создании методики точного прогнозирования поведения ядерного топлива в условиях эксплуатации и при фабрикации. Для такого прогнозирования необходима подробная информация о структуре вещества и его поведении под облучением. Особое значение данная задача имеет для топлива реакторов IV поколения на быстрых нейтронах. Наиболее перспективными кандидатами на роль такого топлива являются нитрид урана и сплавы урана с молибденом. Полученные в данной работе результаты могут являться входными данными в многомасштабные модели, описывающие эволюцию топлива в условиях эксплуатации.

Положения, выносимые на защиту.

1. Кристаллическая решетка γ -сплава U-Mo локально обладает тетрагональной симметрией, а кубическая симметрия проявляется только начиная с масштабов в нескольких нанометров.

2. Атомистический механизм перехода между $\gamma^0 \rightarrow \gamma$ фазами сплава U-Mo можно рассматривать как переход типа порядок-беспорядок и связан с потерей корреляции атомных смещений.

3. Выявлены различные механизмы генерации дефектов при облучении сплава U-Mo быстрыми тяжелыми ионами: плавление с последующей кристаллизацией, переход между кристаллическими фазами $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$, генерация дефектов без плавления.

4. Рассчитанная зависимость порогового энерговклада генерации дефектов от температуры облучаемого сплава U-Mo.

Степень достоверности полученных результатов. Результаты молекулярно-динамических расчетов находятся в согласии с известными экспериментальными данными, а также расчетными данными других авторов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались лично автором на конференциях: “European Materials Research Society (E-MRS) fall meeting” (Poland, 2017); “8th Intern. Conference on Multiscale Materials Modeling (MMM)” (France, 2016); “NuMat2016: The Nuclear Materials Conference” (France, 2016); “Международная конференция молодых специалистов, ученых и аспирантов по физике ядерных реакторов” (Тверь, 2016); “Международная молодежная научная конференция XLII Гагаринские чтения” (Москва, 2016); “VI Международная конференция Деформация и разрушение материалов и наноматериалов” (Москва, 2015); “9ая Международная научно-техническая конференция Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР” (Подольск, 2015); “Шестая Международная конференция Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов” (Москва, 2015); “Девятнадцатый междисциплинарный, международный симпозиум Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-19)” (п. Южный, 2016); “Научный семинар Физика радиационных повреждений материалов атомной техники” (Обнинск, 2016, 2015); “Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество” и “Уравнения состояния вещества” (п. Эльбрус, 2017, 2016, 2015); “Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов Физико-химия и технология неорганических материалов” (Москва, 2017, 2016, 2015, 2014); “Секция физики высокотемпературных процессов конференции МФТИ” (Москва, 2017, 2016, 2015, 2014); “Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием Инновации в материаловедении” (Москва, 2015); “Научная сессия НИЯУ МИФИ 2015, секция Перспективные методы анализа, моделирования, получения и обработки конструкционных и функциональных материалов энергонапряженной техники” (Москва, 2015); “XIII Курчатовская молодежная научная школа” (Москва, 2017, 2015); “XIV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14)” (Казань, 2014).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в реферируемых научных журналах, а также в сборниках и тезисах российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, на 122 страницах, включает 40 рисунков, 6 таблиц, библиографию из 120 наименований.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность, научная новизна и практическая значимость задач, решаемых в работе. Сформулированы цели работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. Кратко описываются основные структуры, которыми обладают различные кристаллические фазы сплавов урана. Также в первой главе рассмотрены фазовые и структурные переходы между различными метастабильными состояниями, происходящие в сплаве U-Mo в условиях эксплуатации в качестве топлива для ядерных реакторов. Глава 1 состоит из трех разделов.

В **разделе 1.1** приведено краткое описание структур сплавов урана с Mo, Nb и некоторыми другими элементами. При закалке из кубической γ -фазы образуются по мере уменьшения содержания легирующего элемента следующие метастабильные гомогенные фазы: объемно-центрированная кубическая (ОЦК) γ -фаза; псевдокубическая γ^s -фаза; объемно-центрированная тетрагональная (ОЦТ) γ^0 -фаза; моноклинная α''_b -фаза; ромбическая α'_b -фаза; и ромбическая α'_a [8–12]. Рассматриваются две основные гипотезы о причинах удвоения периода вдоль одной из осей в γ^s и γ^0 фазах: частичное упорядочение компонентов сплава при размещении атомов [8, 9]. или смещение атома из центра кубической псевдоячейки ячейки типа γ урана [9, 10].

В **разделе 1.2** описывается процесс формирования слоистой структуры сплава U-Mo, которая состоит из чередования слоёв α -фазы чистого урана и соединения U_2Mo (γ' -фаза) и является термодинамически стабильной при температуре вблизи комнатной [13–16]. Также рассматривается обратный процесс гомогенизации сплава из-за облучения вещества осколками деления в условиях эксплуатации ядерного топлива [15].

В **разделе 1.3** обсуждаются результаты исследований формирования радиационных дефектов при облучении вещества быстрыми тяжелыми ионами (БТИ). Кратко дается обзор существующих теоретических моделей для описания двух-температурного состояния вещества. Такое состояние образуется на короткое время при прохождении БТИ через материал. В результате происходит нагрев, в первую очередь, электронной подсистемы, поэтому температура электронов может на несколько порядков выше температуры ионов. Также описывается роль облучения БТИ в процессе стабилизации гомогенной кубической γ фазы урана при эксплуатации и фабрикации ядерного топлива [13–16].

Вторая глава посвящена свойствам γ^0 -фазы сплава U-Mo: структуре данной фазы, анизотропии γ^0 -фазы и упорядочению атомов молибдена.

В **разделе 2.1** описываются методы исследования структуры сплава U-Mo.

В данной работе для исследования структуры сплава был использован метод молекулярно-динамического (МД) моделирования при конечной температуре. Взаимодействие между атомами было описано многочастичным потенциалом с угловой зависимостью (ADP от Angular Dependent Potential) [17].

Для ADP потенциала полная энергия U задается следующей формулой:

$$U = \sum_{i>j} \varphi_{\alpha\beta}(r_{ij}) + \sum_i F_{\alpha}(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,k} (\mu_i^k)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,k,l} (\lambda_i^{kl})^2 - \frac{1}{6} \sum_i \nu_i^2, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_i &= \sum_{j \neq i} \rho_{\beta}(r_{ij}), & \mu_i^k &= \sum_{j \neq i} u_{\alpha\beta}(r_{ij}) r_{ij}^k, \\ \lambda_i^{kl} &= \sum_{j \neq i} w_{\alpha\beta}(r_{ij}) r_{ij}^k r_{ij}^l, & \nu_i &= \sum_k \lambda_i^{kk}. \end{aligned} \quad (2)$$

Первое слагаемое в уравнении (1) представляет парное взаимодействие между атомами с парным потенциалом φ . Второе слагаемое F - энергия погружения, являющаяся функцией полной электронной плотности $\bar{\rho}$. Первые два слагаемых в уравнении (1) дают основной вклад в энергию системы. Дополнительные члены μ и λ описывают нецентральные взаимодействия между дипольными векторами и квадрупольными тензорами.

Все расчеты проводились с использованием открытого кода LAMMPS [18]. Использовалось два метода построения структуры сплава U-Mo. В первом случае, сплав получается путем охлаждения и кристаллизации расплава в NVE-ансамбле с последующей деформацией расчетной ячейки для получения нулевых компонентов тензора напряжения по всем осям в NPT-ансамбле. Второй метод заключается в задании координат атомов, релаксации их положений путем минимизации энергии системы и последующем молекулярно-динамическом расчете в NPT-ансамбле при комнатной температуре. Расчеты проводились в ячейках с размерами от $5a_0 \times 5a_0 \times 5a_0$ до $40a_0 \times 20a_0 \times 20a_0$ вдоль осей x, y, z соответственно ($a_0 = 3.45 \text{ \AA}$ - параметр решетки). Температура сплава принимает значения от $T=300 \text{ K}$ до $T=600 \text{ K}$. Концентрация Mo в сплаве меняется от 0 до 35 атомных процентов.

В **разделе 2.2** описана структура сплава U-Mo. Для анализа структуры рассчитывались парно-корреляционная функция $g(r)$ (ПКФ) и угловая функция распределения (УР). Из приведенных зависимостей $g(r)$ хорошо видно (рис. 1), что расположение атомов в урановой подсистеме отличается от расположения

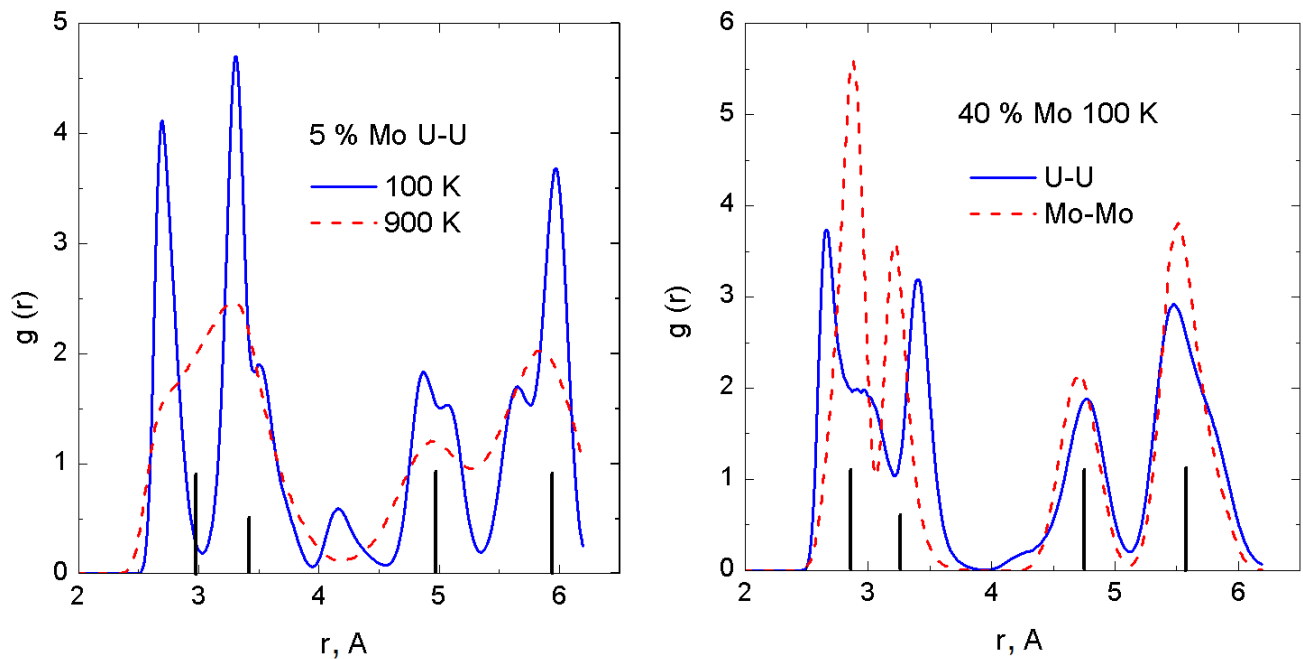


Рис. 1: Парно-корреляционные функций различных сплавов U-Mo: U-5at.%Mo (слева) и U-40at.%Mo (справа). Две зависимости $g_{U-U}(r)$ при $T = 100$ К (γ^0 -фаза) и $T = 900$ К (γ -фаза) для сплава U-5at.%Mo. $g_{U-U}(r)$ и $g_{Mo-Mo}(r)$ для сплава U-40at.%Mo при $T = 100$ К. Черные вертикальные линии – ПКФ для идеальной ОЦК решетки.

атомов в идеальной ОЦК решетке. Частично это объясняется тем, что формирующаяся γ^0 -фаза имеет слабо тетрагональную решетку (отношение периодов $c/a \approx 0,96$) вместо кубической. Также в сформированной фазе существуют эффекты, модулирующие удвоение периода вдоль осей a и b .

Как уже было сказано ранее, в литературе описывается два явления обуславливающих удвоение периода в γ^0 фазе: упорядоченное замещение атомов урана и легирующего элемента; и малое смещение атомов в центре кубической псевдоячейки типа γ урана. В МД расчетах изменение числа максимумов ПКФ в сравнении с ОЦК-решеткой соответствует изменению ячейки с кубической на тетрагональную и смещению центрального атома базисной ячейки в направлении $[001]$ на $0,55$ Å. При этом, такое смещение антипараллельно в 2 других направлениях. На рисунке 2 показано расположение атомов в сплаве в двух соседних атомных слоях. Локальное расположение атомов урана можно рассматривать как ОЦК решетку, у которой атомы в центре базисной ячейки попеременно смещены вдоль направления $[001]$. Это приводит к формированию структуры, близкой у ОЦТ-типу с небольшим отличием в параметрах решетки вдоль разных направлений ($a = b > c$). Подобное смещение центральных атомов аналогично антиферромагнитному упорядочению магнитных моментов. Из анализа ПКФ для подсистемы молибдена можно заключить, что локальное расположение атомов молибдена гораздо ближе к ОЦК решетке, чем это свой-

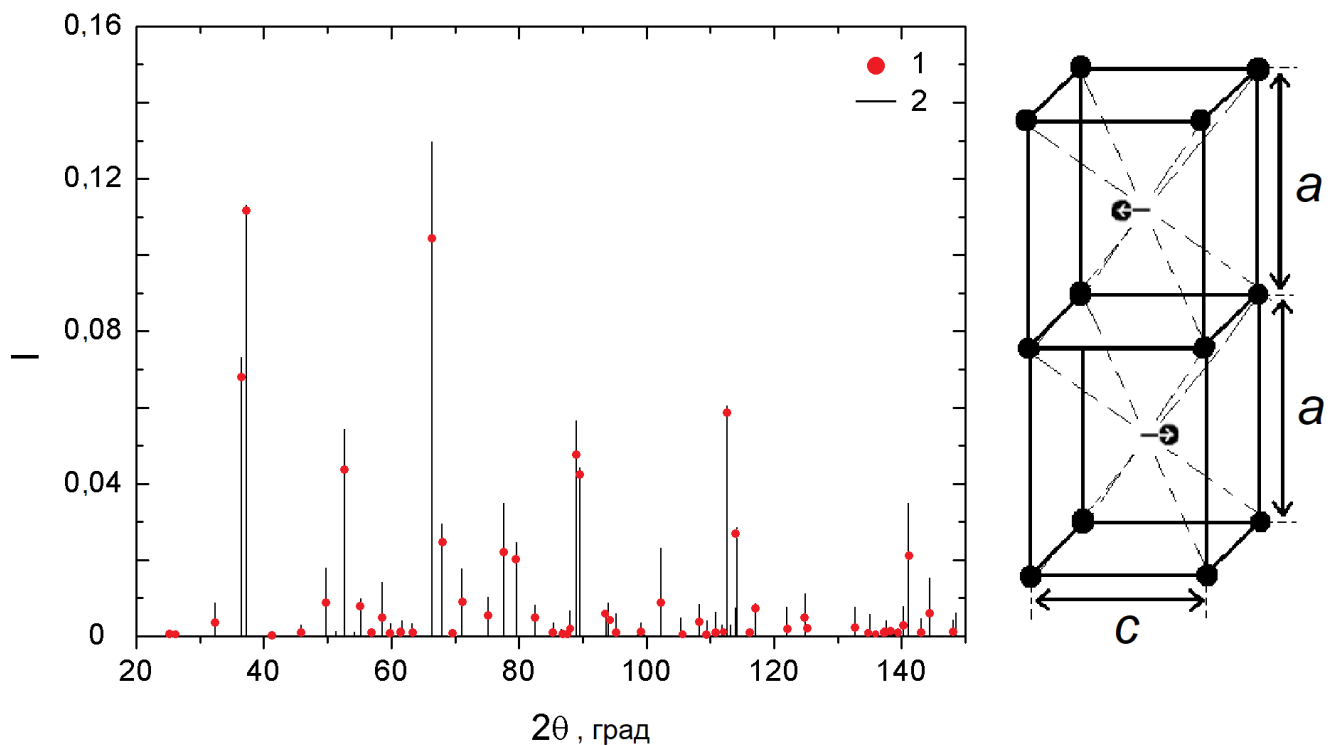


Рис. 2: Рентгенограмма для γ^0 -фазы: вертикальные черные линии — рассчитанные данные для U-15ат.%Мо при $T = 290$ К; красные точки — экспериментальные данные [10] для U-16.6ат.%Nb-5.6ат.%Zr сплава (слева). Справа приведена структура γ^0 -фазы.

ственно атомам урана (рис. 1). Таким образом, наличие молибдена в системе препятствует смещению центральных атомов урана.

Также был произведен расчет рентгенограмм для γ^0 -фазы (рис. 2) при МД моделировании с помощью дополнительного пакета [19] доступного в LAMMPS. Результаты расчета для сплава U-15ат.%Мо сравниваются с экспериментальными данными для γ^0 -фазы сплава U-16.6ат.%Nb-5.6ат.%Zr из [10]. Для корректного сравнения экспериментальных данных с результатами расчета учтено различие параметров решетки для сплава U-16.6ат.%Nb-5.6ат.%Zr и сплава U-15ат.%Мо. Далее, веса экспериментальных пиков были умножены на кратность соответствующей плоскости отражения, так как в работе [10] исследовался монокристалл. С учетом данных двух типов поправок, результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В **разделе 2.3** приведены рассчитанные значения параметров кристаллической решетки сплава уран-молибден $a = b$ и c для различных концентраций молибдена (рис. 3). Полученные значения согласуются с экспериментальными данными при большом содержании молибдена и подтверждают анизотропию решетки при малых концентрациях молибдена, а также ее отсутствие при концентрации молибдена, большей чем 20-25 атомных процентов [20, 21]. Таким образом в данной работе подтверждена гипотеза о причине анизотропии γ^0 фа-

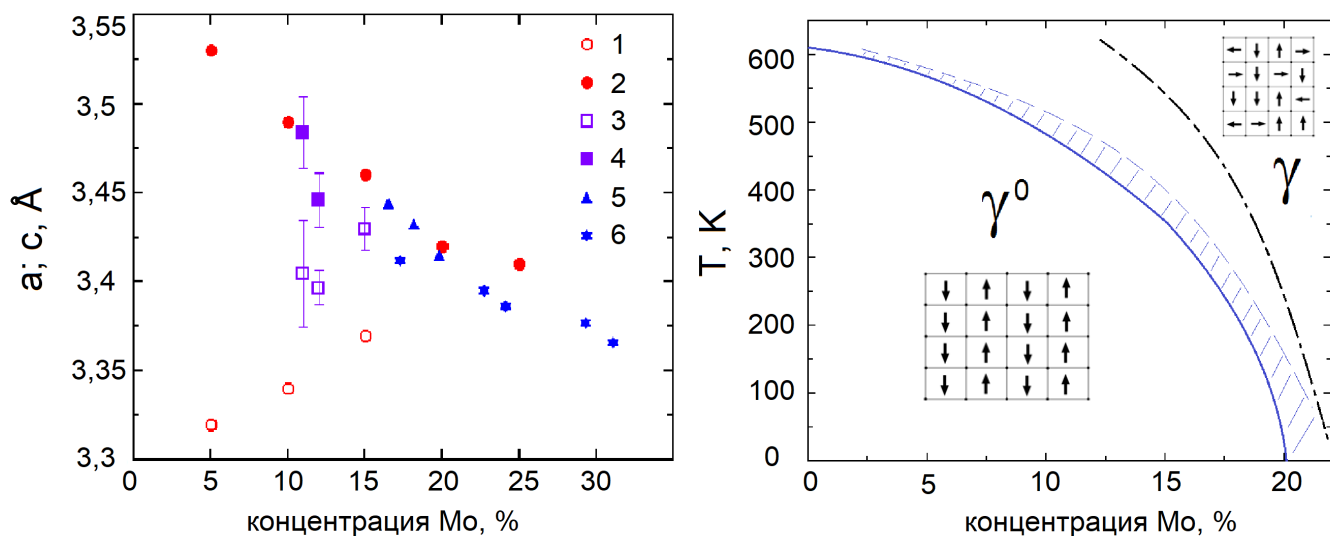


Рис. 3: Зависимость параметров решетки γ^0 -фазы от процентного содержания молибдена для комнатной температуры: 1 и 2 - данная работа; 3 и 4 - значения из [20]; 5 и 6 - значения из [20, 21]. Заполненные и пустые символы обозначают a и c , соответственно (слева). Справа приведены рассчитанные области стабильности на T - x диаграмме для различных структур: γ^0 -фазы и γ -фазы. Заштрихованная область - оценка области стабильности γ^s -фазы. Черная линия - линия фазового перехода между γ^0 и γ в сплаве U-Nb [22].

зы как о наличии смещений атомов, высказанная в работе [10].

В **разделе 2.4** показано наличие частичного ближнего упорядочения атомов Mo в γ^0 -фазе сплава U-Mo. Абсолютно случайному распределению атомов соответствовало бы $P_{MoMo}/n_{Mo} = 1$, где P_{MoMo} - отношение среднего числа атомов Mo, расположенных вблизи атома того же типа в пределах первых двух координационных сфер к 14 (ОЦК фазе соответствует 14 соседей в первых двух координационных сферах). Доля атомов молибдена в сплаве рассчитывается по формуле $n_{Mo} = N_{Mo}/(N_{Mo} + N_U)$. Невыполнение этого соотношения свидетельствует о частичном ближнем упорядочении. Косвенным подтверждением ближнего упорядочения является также вид кривой энтальпии смешения [23, 24].

Третья глава посвящена свойствам и особенностям высокотемпературной γ -фазы сплава U-Mo.

В **разделе 3.1** описаны особенности структуры γ -фазы сплава U-Mo. При больших концентрациях молибдена анизотропия системы исчезает, и весь сплав в среднем соответствует ОЦК-решетке. Однако даже когда решетка становится в среднем кубической, локальное окружение атомов урана образует базисную ячейку со смещенным центральным атомом (рис. 1). Величина этого смещения не зависит таких условий как температура и концентрация молибдена. Последнее может быть интерпретировано как формирование 4 U-U псевдосвязей, очень похожих на такие же псевдосвязи в орторомбическом α -U, который является стабильным при комнатной температуре. Длина этих "связей" примерно 2.7 Å, что довольно близко к оценкам (2.87 – 2.91 Å) полученным из экспериментальных

данных рентенограмм [10, 11].

При нагревании γ^0 фазы происходит череда фазовых переходов (время жизни структуры каждой фазы вне зоны стабильности составляет 1-5 пс) $\gamma^0 \rightarrow \gamma^s \rightarrow \gamma$ (рис. 3). Сначала тетрагональная структура переходит в кубическую и упорядоченное смещение центрального атома сохраняется в некотором температурном диапазоне. Такая промежуточная фаза с кубической решеткой называется γ^s -фазой. γ^s -фаза может быть интерпретирована как ОЦК с удвоенной постоянной решетки из-за периодического смещения центрального атома в элементарной ячейке.

Одним из наиболее важным выводов в данной работе является то, что γ -фаза обладает квази-объемно-центрированной кубической решеткой (квази-ОЦК). Локальные позиции атомов в γ -фазе соответствуют γ^s -фазе, но ориентации смещений центрального атома становятся неупорядоченными. Существует аналогия между $\gamma^0 \rightarrow \gamma$ переходом, изучаемым в данной работе, и переходами сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик или сегнетоэластик \rightarrow параэластик [25]. При низком уровне беспорядка (соответствует небольшим значениям температуры или концентрации молибдена), в системе существует дальний порядок в направлениях смещения атомов ("направлениях анизотропии"), и происходит образование γ^0 -фазы. При высоком уровне беспорядка, дальний порядок "направлений анизотропии" разрушается и происходит образование γ -фазы с квази-ОЦК структурой.

Более того, еще одной из особенностей данной структуры является большой ангармонизм колебаний атомов решетки. Для сплавов с большим содержанием урана, значение среднеквадратичного смещения атомов при температуре плавления составляет около 0,72 Å. Это соответствует 20 процентам от параметра решетки. Такие амплитуды колебаний атомов значительно больше, чем значения полученные для ОЦК металлов из критерия Линдемана.

В **разделе 3.2** дано описание механических свойства сплава U-Mo. Механический гистерезис γ^0 фазы еще одна особенность [26, 27], наблюдаемая при атомистическом моделировании (рис. 4). При комнатной температуре и концентрации молибдена около 14-16 атомных процентов сплав обладает ОЦТ структурой с соотношением c/a около 0,98. Решетка близка к кубической, но смещения атомов строго антипараллельны друг другу в соседних элементарных ячейках. При приложении одноосного напряжения вдоль оси c сплав переходит в γ фазу с кубической решеткой и неупорядоченными смещениями центрального атома. При обратной деформации происходит переход в γ^0 , но структура не полностью возвращается в изначальное состояние. Напряжения в системе немного отличаются от начальных значений.

Еще одной особенностью сплава U-Mo является изменение модуля упруго-

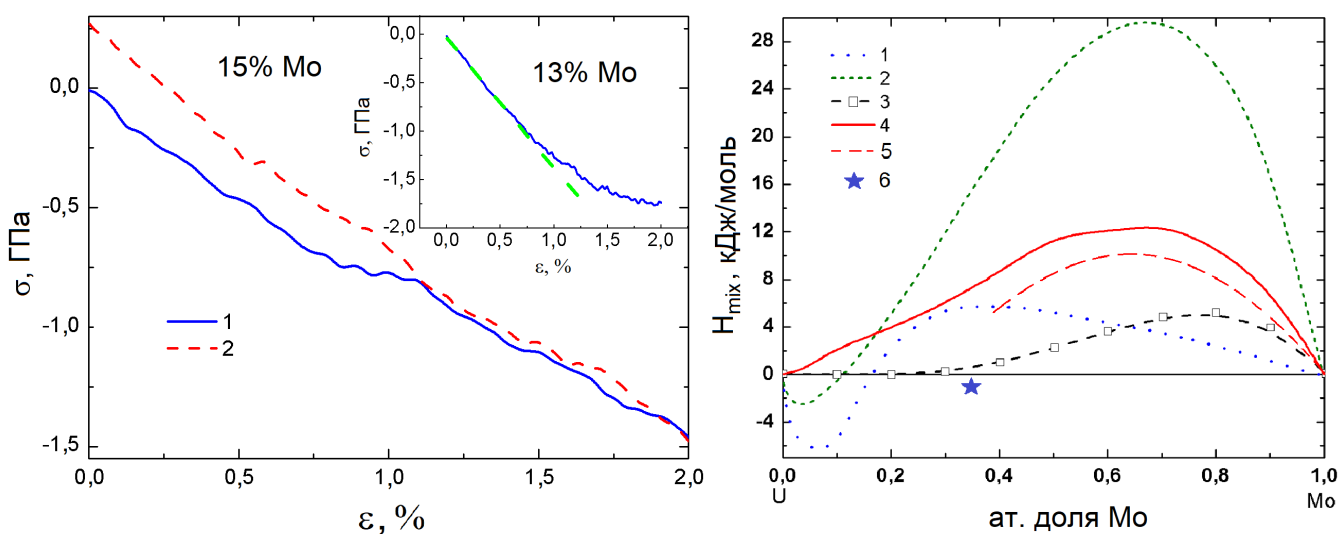


Рис. 4: Зависимость давления от величины деформации сплава урана с 15 процентами молибдена. 1 - растяжение, 2 - сжатие (слева). $20\alpha_0 \times 20\alpha_0 \times 20\alpha_0$. На вставке показана зависимость давления от величины деформации сплава урана с 13 процентами молибдена. Справа приведена энтальпия смешения для γ - сплава U-Mo: 1 — экспериментальные данные при $T = 1100$ К [23]; 2 — термодинамический расчет [23]; 3 — CALPHAD расчет для ОЦК фазы [24, 28]; 4 — атомистический расчет с ADP-потенциалом при $T = 800$ К; 5 — атомистический расчет с ADP-потенциалом при $T = 0$ К; 6 — энтальпия образования U_2Mo .

сти при деформации сплава с 13 атомными процентами молибдена (вставка на рис. 4). Модуль упругости C_{11} уменьшается больше чем в три раза от 135 ± 5 ГПа при деформации 0 - 0,6 процента до 40 ГПа при деформации 1,3 - 2 процента. Причиной уменьшения модуля упругости, вероятно, является частичный переход из γ^0 в γ при деформации.

В **разделе 3.3** приведены результаты исследования нетипичной зависимости энтальпия смешения сплава U-Mo от концентрации молибдена. В данной работе энтальпия смешения сплава U-Mo рассчитана с помощью МД моделирования при температуре 800 К. Энтальпия смешения определяется по следующей формуле: $H_{mix}(U_{1-x}Mo_x) = H(U_{1-x}Mo_x) - (1-x)H(U) - xH(Mo)$, где $H(U)$ и $H(Mo)$, $H(U_{1-x}Mo_x)$ - внутренняя энергия γ -сплава U-Mo при нулевом давлении и 800 К, x - атомная доля молибдена в сплаве. Полученная кривая энтальпии смешения сплава U-Mo представлена на рис. 4 вместе с имеющимися экспериментальными данными и теоретическими расчетами. Используемый ADP потенциал частично описывает необычную зависимость энтальпии смешения от состава сплава - воспроизводится сильная асимметрия этой зависимости, но не достигаются отрицательные значения. Также в данной работе была рассчитана энтальпия образования γ -сплава при $T=0$ К и значение энтальпии образования U_2Mo . Из приведенных данных видно, что моделируемая γ фаза (или γ^0 фаза) действительно должна распадаться на смесь U_2Mo и α -фазы, так как это более

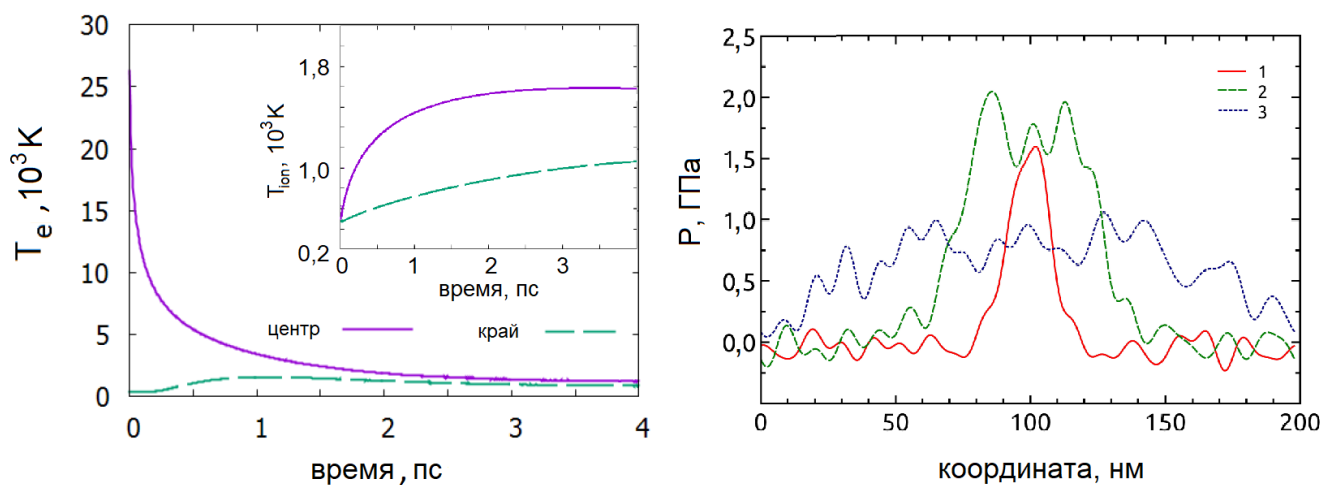


Рис. 5: Зависимость температуры электронов и ионов (на вставке) от времени в центре и на границе расчетной ячейки (слева). Справа показаны профили давления вдоль радиального направления к оси трека (100 нм соответствует оси трека). Показаны различные моменты времени: 1 - 200 фс; 2 - 10 пс; 3 - 25 пс. Результаты моделирования при $S = 28$ кэВ/нм. Начальная температура ионов равна 600 К.

энергетически выгодно при малой температуре.

В **Четвертой главе** приведено описание механизмов формирования радиационных дефектов в сплаве U-Mo при облучении БТИ.

В **разделе 4.1** приведены детали моделирования процесса облучения сплава U-Mo БТИ. Для расчетов использовалась двухтемпературная модель [29–32]. В этом подходе электронная подсистема рассматривается как сплошная среда со своей температурой T_e , ее эволюция описывается с помощью уравнения теплопроводности. Ионная подсистема моделируется на основе молекулярной динамики. Взаимодействие этих двух подсистем осуществлялось через электрон-ионное взаимодействие, играющее роль термостата для ионной подсистемы.

В **разделе 4.2** приведено описание механизмов формирования радиационных дефектов в γ -фазе сплава U-Mo. В данной работе рассматривается формирование структурных дефектов за счет передачи энергии в электронную подсистему и последующих релаксационных процессов, приводящих к нагреву ионной подсистемы вблизи центра трека. Временная эволюция температуры ионов и электронов представлена на рис. 5 при энерговкладе $S = 29$ кэВ/нм. Изохорный нагрев вещества в области термической вспышки приводит к возникновению больших напряжений (рис. 5). В результате генерируется волна сжатия. Вероятно, такие волны не вызывают существенных структурных изменений вдали от трека, тем не менее, эти волны могут влиять на образование дефектов в области трека [33, 34].

Также результаты моделирования показывают, что образование дефектов может происходить без плавления и последующей кристаллизации. Точечные де-

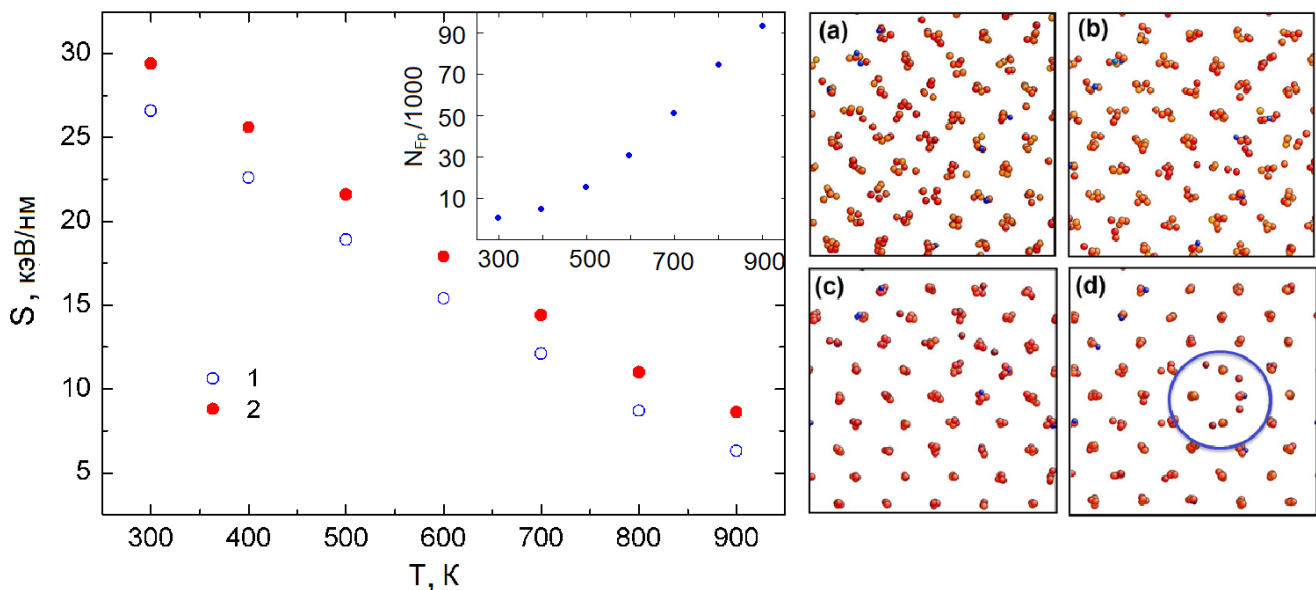


Рис. 6: Пороговые энерговклады БТИ для (1) образования дефектов и (2) плавления при различных температурах (слева). На вставке показана зависимость числа пар Френкеля, образующихся в результате распада одного актинида, от температуры T . Справа приведен процесс образования радиационных дефектов при моделировании. Различные моменты времени показаны: (a) - 200 фс; (b) - 10 пс; (c) - 30 пс; (d) - 50 пс (черный круг отмечает сформировавшийся кластер из двух междоузельных атомов). Результаты моделирования при $S = 27$ кэВ/нм. Красные и синие атомы обозначают атомы урана и молибдена, соответственно

фекты формируются спонтанно без предварительных структурных изменений (рис. 6). Одной из возможных причин этого эффекта может быть небольшая энергия образования пар Френкеля в сплаве U-Mo [35]. В свою очередь такая небольшая энергия образования дефектов объясняется тем, что γ -фаза обладает структурой квази-ОЦК [36]. Величины пороговых энерговкладов, приводящих к образованию дефектов на 2-3 кэВ/нм меньше пороговых энерговкладов, приводящих к плавлению (рис. 6). Большее число дефектов генерируется при плавлении и последующей кристаллизации. Так как структурные изменения в сплаве происходят при определенной температуре, начальная температура сплава также влияет на процесс образования дефектов в дополнение к энерговкладу. Таким образом, пороговый энерговклад от БТИ для образования дефектов при облучении уменьшается от 27 кэВ/нм до 6 кэВ/нм при увеличении начальной температуры сплава от 300 К - 900 К (рис. 6) для сплава урана с 5 атомными процентами молибдена.

Уменьшение порогового энерговклада от БТИ для образования дефектов при облучении при увеличении начальной температуры сплава хорошо согласуется с теоретической моделью, предложенной в работе [37]:

$$S_{th} = \frac{c\rho\pi a^2(0)(T_m - T_{init})}{g}. \quad (3)$$

где, c - теплоемкость облучаемого вещества, ρ - его плотность, $a(0)$ - радиус трека в момент времени $t=0$, g - доля энергии, передающейся от электронов к ионам. T_m и T_{init} - температура плавления и начальная температура сплава соответственно. Экспериментальные значения пороговых энерговкладов БТИ для большого числа веществ из различных работ [38] были нанесены на график зависимости порогового энерговклада S_{th} от $c\rho(T_m - T_{init})$ вместе с полученными из расчетов данными для сплава U-Mo (рис. 7). Все данные можно разбить на две группы - металлы с большими пороговыми энерговкладами (около 30 кэВ/нм) при комнатной температуре (к этой группе также можно отнести U_3Si , близкий по свойствам к металлическому топливу, и полупроводник InP обладающий большой теплопроводностью) и диэлектрики, полупроводники с энерговкладами меньше 30 кэВ/нм при комнатной температуре. Для первой группы веществ доля энергии, которая идет на нагрев ионной подсистемы, g составляет 2,5 процента, а для второй группы $g \approx 24$ процента. Разница на порядок в значениях g для неметаллов и металлов объясняется высокой теплопроводностью последних - большая часть энергии в электронной подсистеме успевает рассеяться по объему вещества до передачи в ионную подсистему. При этом, значения пороговых энерговкладов, полученные для сплава U-Mo в данной работе, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для других металлов.

Результаты моделирования позволяют также оценить полное число созданных радиационных дефектов в процессе моделирования N вдоль линии трека:

$$\begin{aligned} N_{Fp}(T) &= \int_0^{L(T)} \frac{N_{Fp}}{dz} dz = \int_0^{L(T)} N_0(S - S_{tr}(T)) dz = \\ &= N_0(E_0 - E(S_{tr}(T))) - N_0 S_{tr}(T) L(T), \end{aligned} \quad (4)$$

где $N_0 \approx 1 \text{ кэВ}^{-1}$, $L(T)$ - расстояние, которое пролетает осколок деления до момента уменьшения энерговклада до порогового значения $S = S_{tr}(T)$. Для расчета значений S для осколков деления (Xe и Zr) и изменения S вдоль их путей использовался код SRIM [39].

Зависимость полного числа первичных радиационных дефектов, образующихся в результате распада одного актинида, от температуры T показана на вставке на рис. 6. При увеличении температуры от 500 К до 900 К число пар Френкеля возрастает практически на порядок. Следует отметить, что это число первичных радиационных дефектов образовалось только на стадии термического пика. Сравнимое число первичных радиационных дефектов образуется в

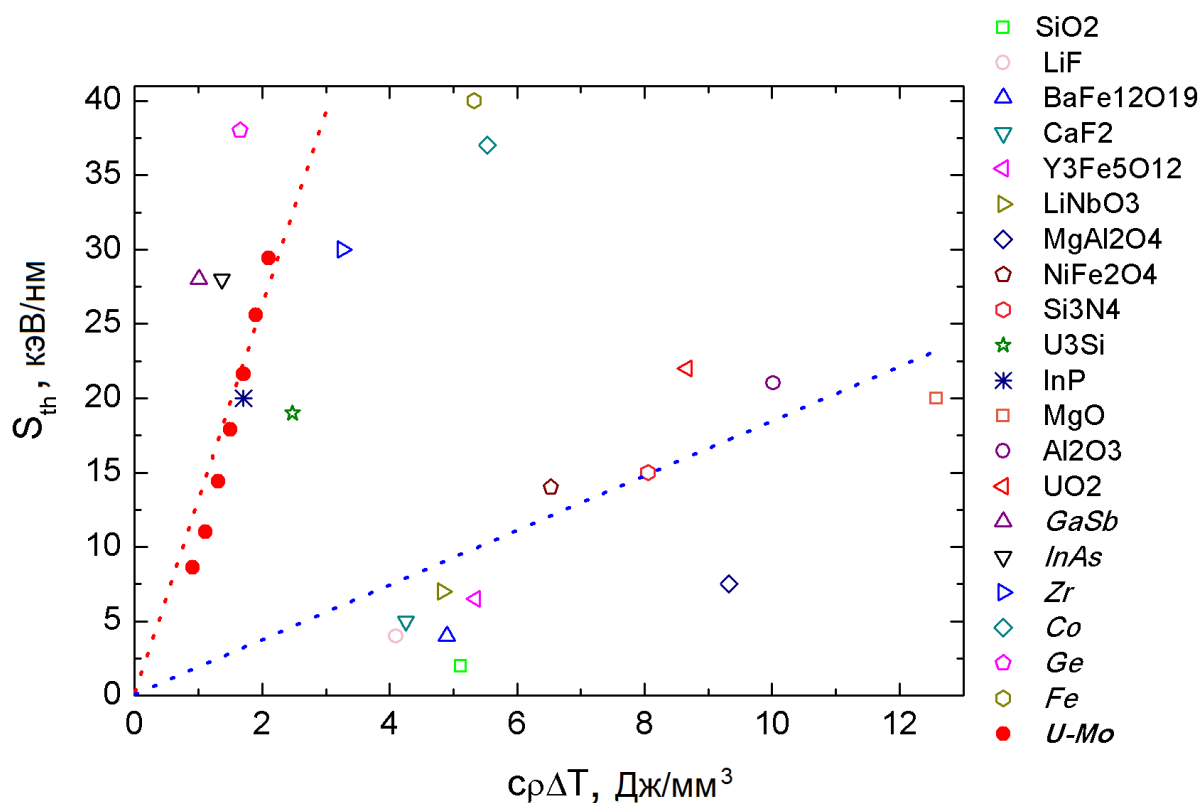


Рис. 7: Пороговые энергоклады БТИ для различных веществ в зависимости от $c\rho(T_m - T_{init})$. Результаты данной работы показаны красными кружками.

столкновительных каскадах, но число таких дефектов слабо зависит от температуры [40].

В **разделе 4.3** обсуждается чувствительность двух-температурной модели по отношению к параметрам расчета. В дополнение к основному расчету в данной работе (с параметрами теоретически полученными из первопринципных расчетов плотности электронных состояний и Функции Элиашберга [41] для чистого урана), был выполнен расчет с другим набором параметров (на основе рассчитанных в работе [42] характеристик электронной подсистемы для вольфрама ($4f^{14}5d^46s^2$) и никеля ($3d^84s^2$), которые имеют схожие с ураном ($5f^36d^17s^2$) внешние электронные оболочки. Результаты обоих расчетов хорошо согласуются между собой. Также был проварьирован коэффициент термодиффузии электронов D_e и исследована зависимость порогового энергоклада S от этого параметра. Изменение коэффициента термодиффузии электронов D_e на 10-15 процентов приводит к изменению порогового энергоклада S на 14-18 процентов.

В **разделе 4.4** приведено описание механизмов формирования радиационных дефектов в α -фазе сплава U-Mo. Показано, что термически активируемый переход $\alpha \rightarrow \gamma$ может приводить к образованию дефектов так же как и плавление решетки, которое обсуждалось выше. Следует отметить, что данный переход

требует относительно небольшого порогового энерговклада около 16 кэВ/нм в МД расчетах при температуре $T = 300$ К. Это процесс может играть важную роль в понимании гомогенизации слоистой структуры из орторомбического α -U и тетрагональной γ' -фазы U_2Mo . Даже небольшие энерговклады приводят как минимум к временным фазовым переходам в γ -фазу вдоль всей траектории осколка деления в сплаве U–Mo.

В заключении представлены основные выводы диссертации.

Основные результаты и выводы работы

В данной работе было выполнено моделирование фазовых и структурных превращений в сплаве уран-молибден под действием радиационных и термических воздействий.

1. Показано, что при небольших концентрациях молибдена более стабильной является ОЦТ γ^0 . Такая структура наблюдается в расчетах и для чистого урана. Показано, что γ^0 -фаза, наблюдаемая в эксперименте, является ОЦТ фазой с антипараллельным смещением центрального атома. Результаты расчетов параметров ОЦТ решетки $a = b > c$ согласуются с экспериментальными данными и подтверждают тетрагональную структуру сплава при малых концентрациях молибдена. По мере увеличения концентрации молибдена происходит фазовый переход к кубической структуре, однако этот переход осуществляется не за счет изменения положений атомов урана, а за счет накопления центров стабилизации кубической решетки, которыми являются атомы молибдена. При увеличении температуры происходит фазовый переход сначала в ОЦК фазу с удвоенной постоянной решетки γ^s , а затем в квази-ОЦК γ -фазу. γ^s -фаза обладает ОЦК решеткой с антипараллельным смещением центрального атома. Структура γ^0 -фазы позволяет объяснить несколько необычных свойств сплава уран-молибден: анизотропию решетки сплава при низкой температуре, маленькую энергию образования междоузельных атомов в γ -фазе, уменьшение электрического сопротивления при нагревании для некоторых сплавов уран-молибден. Более того описанные особенности фаз сплава уран-молибден могут быть причиной необычной зависимости энтальпии смешения от концентрации молибдена.

2. Показано, что структура γ -фазы является квази-кубической со смещением центрального атома, но эти смещения различны в различных элементарных ячейках. Поэтому высокотемпературная γ -фаза начинает обладать кубической симметрией только на расстояниях свыше нескольких межатомных расстояний или при усреднении по времени. Температура перехода $\gamma^0 \rightarrow \gamma^s \rightarrow \gamma$ зависит от концентрации молибдена. Стоит отметить, что переход в высокотемпературную фазу весьма похож на переход антиферромагнетик-парамагнетик, но связан с потерей корреляции направлений атомных смещений в базисных ячейках.

3. В работе рассмотрены различные механизмы структурных превращений при облучении сплава уран-молибден. Показано, что не только плавление и последующая кристаллизация системы, но и другие фазовые переходы 1 рода могут быть причиной образования дефектов при облучении. В частности, фазовый переход между двумя кристаллическими фазами сплава уран-молибден ($\alpha \rightarrow \gamma$) в процессе облучения высокоэнергетическими ионами приводит к образованию точечных дефектов после стадии релаксации обратного перехода. Более того,

результаты моделирования показывают, что генерация точечных дефектов может происходить без какого-либо фазового перехода. Возможная причина этого явления - небольшая энергия образования пары Френкеля в γ -фазе сплава уран-молибден. Также распространение волн сжатия может влиять на образование дефектов в области трека, так как они создают сильные локальные возмущения.

4. В работе рассчитаны пороговые энергоклады БТИ, облучение которыми приводит к формированию дефектов в различных условиях. Пороговые энергоклады БТИ облучение которыми приводит к формированию дефектов уменьшаются от 27 кэВ/нм до 6 кэВ/нм при увеличении начальной температуры сплава урана с 5 атомными процентами молибдена от 300 К до 900 К. Данный эффект важен для понимания поведения ядерного топлива в условиях эксплуатации, так как увеличение температуры топлива может сильно увеличить число первичных радиационных дефектов.

Публикации автора по теме диссертации

Материалы диссертации опубликованы в шести статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК, а также в статьях в сборниках научных трудов и в тезисах докладов российских и международных конференций. В реферируемых журналах:

1. *Starikov S.V., Kolotova L.N., Kuksin A.Yu., Smirnova D.E., Tseplyaev V.I.* Atomistic simulation of cubic and tetragonal phases of U-Mo alloy: Structure and thermodynamic properties // *Journal of Nuclear Materials*. — 2018. — Vol. 499. — Pp. 451-463

2. *Kolotova L.N., Starikov S.V.* Atomistic simulation of defect formation and structure transitions in U-Mo alloys in swift heavy ion irradiation // *Journal of Nuclear Materials*. — 2017. — Vol. 495. — Pp. 111-117

3. *Kolotova L.N., Starikov S.V.* Atomistic simulation of defects formation and structure transitions in U-Mo alloys at swift heavy ion irradiation // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2017. — Vol. 781. — P. 012008

4. *Starikov S.V., Kolotova L.N.* Features of cubic and tetragonal structures of U-Mo alloys: Atomistic simulation // *Scripta Mater*. — 2016. — Vol. 113. — Pp. 27-30.

5. *Колотова Л.Н., Старииков С.В.* Исследование структур сплава U-Mo методом атомистического моделирования // *Физика металлов и металловедение*. — 2016. — Т. 117. No 5. — С. 506-512.

6. *Kolotova L.N., Kuksin A.Yu., Smirnova D.E., Starikov S.V. and Tseplyaev V.I.* Features of structure and phase transitions in pure uranium and U-Mo alloys:

atomistic simulation // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2016. — Vol.774. P. — 012036.

Список литературы

- [1] *VV Kalashnikov, VV Titova, G Ia Sergeev*. Uranium-molybdenum alloys in reactor construction // *At. Energy*. — 1959. — Vol. 5, no. 4. — Pp. 1315–1325.
- [2] *Landa A, Söderlind P, Turchi PEA*. Density-functional study of U–Mo and U–Zr alloys // *J. Nucl. Mater.* — 2011. — Vol. 414, no. 2. — Pp. 132–137.
- [3] *Kim Yeon Soo, Hofman GL*. Fission product induced swelling of U–Mo alloy fuel // *J. Nucl. Mater.* — 2011. — Vol. 419, no. 1. — Pp. 291–301.
- [4] *AV Vatulin, AV Morozov, VB Suprun*. Radiation resistance of high-density uranium-molybdenum dispersion fuel for nuclear research reactors / // *At. Energy*. — 2006. — Vol. 100, no. 1. — Pp. 37–46.
- [5] *J Rest, Yeon Soo Kim, GL Hofman U-Mo*. U-Mo Fuels Handbook (Argonne National Laboratory, ANL-09/31): Tech. rep.: 2009.
- [6] *Young DA*. Etching of radiation damage in lithium fluoride // *Nature*. — 1958. — Vol. 182.
- [7] *Silk ECH, Barnes RS*. Examination of fission fragment tracks with an electron microscope // *Philos. Mag.* — 1959. — Vol. 4, no. 44. — Pp. 970–972.
- [8] *Tangri K, Williams GI*. Metastable phases in the uranium molybdenum system and their origin // *J. Nucl. Mater.* — 1961. — Vol. 4, no. 2. — Pp. 226–233.
- [9] *Howlett BW*. A study of the shear transformations from the gamma-phase in uranium-molybdenum alloys containing 6.0–12.5 at% molybdenum // *J. Nucl. Mater.* — 1970. — Vol. 35, no. 3. — Pp. 278–292.
- [10] *Yakel Harry L*. Crystal structures of transition phases formed in U – 16.60 at.%Nb – 5.64 at. %Zr alloys // *J. Nucl. Mater.* — 1969. — Vol. 33, no. 3. — Pp. 296–295.
- [11] *Chebotarev N. T., Utkina O. N*. Crystal structure of γ^S phase in U-Mo, U-Re and U-Nb alloys // *At. Energy*. — 1980. — Vol. 48, no. 2. — Pp. 76–80.
- [12] *O. S. Ivanov, T. A. Badaeva, R. M. Sofronova*. Phase diagrams and phase transitions in uranium alloys. — Nauka, Moscow, 1972.

- [13] *S Neogy, MT Saify, SK Jha.* Ageing characteristics of the metastable gamma phase in U-9 wt.% Mo alloy: experimental observations and thermodynamic validation // *Philos. Mag.* — 2015. — Vol. 95, no. 26. — Pp. 2866–2884.
- [14] *Zhijie Xu, Vineet Joshi, Shenyang Hu.* Modeling the homogenization kinetics of as-cast U-10wt% Mo alloys // *J. Nucl. Mater.* — 2016. — Vol. 471. — Pp. 154–164.
- [15] *ST Konobeevskii, NF Pravdyuk, KP Dubrovin.* An investigation of structural changes caused by neutron irradiation of a uranium molybdenum alloy // *J. Nucl. Energy, Part B.* — 1959. — Vol. 9, no. 1. — Pp. 75–89.
- [16] *Hofman Gerard L, Meyer Mitchell K, Ray Allison E.* Design of high density gamma-phase uranium alloys for LEU dispersion fuel applications // *Proc. Int. Reduced Enrichment for Research and Test Reactors Conf. Sao Paulo, Brazil, 18–20 October 1998.* — 1998.
- [17] *SV Starikov, LN Kolotova, A Yu Kuksin.* Atomistic simulation of cubic and tetragonal phases of U-Mo alloy: structure and thermodynamic properties // *Journal of nuclear materials.* — 2018.
- [18] *Plimpton S. J.* Fast Parellel Alogarithms // *J. Comp. Phys.* — 1995. — Vol. 117. — P. 1.
- [19] *Coleman S P, Spearot D E, Capolungo L.* Virtual diffraction analysis of Ni symmetric tilt grain boundaries // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* — 2013. — Vol. 21, no. 5. — P. 055020.
- [20] *I. Tkach, N.-T.H. Kim-Ngan, S. Mašková.* Characterization of cubic γ -phase uranium molybdenum alloys synthesized by ultrafast cooling // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2012. — sep. — Vol. 534. — Pp. 101–109.
- [21] *V.P. Sinha, P.V. Hegde, G.J. Prasad.* Phase transformation of metastable cubic γ -phase in U-Mo alloys // *Journal of Alloys and Compounds.* — 2010. — sep. — Vol. 506, no. 1. — Pp. 253–262.
- [22] *RE Hackenberg, DW Brown, AJ Clarke.* U-Nb Aging Final Report // *Report LA-14327, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM.* — 2007.
- [23] *Vamberskiy Yu.V., Udovskiy A.L., Ivanov O.S.* Experimental determination and calculation of excess thermodynamic functions of molybdenum solid solutions in gamma-uranium // *Journal of Nuclear Materials.* — 1973. — mar. — Vol. 46, no. 2. — Pp. 192–206.

- [24] *Landa A., Söderlind P., Turchi P.E.A.* Density-functional study of bcc U-Mo, Np-Mo, Pu-Mo, and Am-Mo alloys // *Journal of Nuclear Materials*. — 2013. — mar. — Vol. 434, no. 1-3. — Pp. 31–37.
- [25] *Aizu K.* Possible species of “ferroelastic” crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals // *J. Phys. Soc. Japan*. — 1969. — Vol. 27. — P. 387.
- [26] *Starikov SV, Kolotova LN.* Features of cubic and tetragonal structures of U–Mo alloys: Atomistic simulation // *Scr. Mater.* — 2016. — Vol. 113. — Pp. 27–30.
- [27] *Amanda S Wu, Donald W Brown, Bjørn Clausen.* The influence of impurities on the crystal structure and mechanical properties of additive manufactured U–14at.% Nb // *Scripta Materialia*. — 2017. — Vol. 130. — Pp. 59–63.
- [28] *X. Zhang, Y.F. Cui, G.L. Xu.* Thermodynamic assessment of the U-Mo-Al system // *Journal of Nuclear Materials*. — 2010. — jul. — Vol. 402, no. 1. — Pp. 15–24.
- [29] *Rutherford AM, Duffy DM.* The effect of electron–ion interactions on radiation damage simulations // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2007. — Vol. 19, no. 49. — P. 496201.
- [30] *Duffy DM, Rutherford AM.* Including the effects of electronic stopping and electron–ion interactions in radiation damage simulations // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2006. — Vol. 19, no. 1. — P. 016207.
- [31] *GE Norman, SV Starikov, VV Stegailov.* Atomistic Modeling of Warm Dense Matter in the Two-Temperature State / // *Contrib. Plasma Phys.* — 2013. — Vol. 53, no. 2. — Pp. 129–139.
- [32] *Pisarev VV, Starikov SV.* Atomistic simulation of ion track formation in UO₂ // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2014. — Vol. 26, no. 47. — P. 475401.
- [33] *Goldansky V I, Lantsburg E Ya, Yampolsky P A.* Hydrodynamic effect during fission fragments passing through condensed matter // *JETP Lett.* — 1975. — Vol. 21. — Pp. 365–367.
- [34] *Bitensky IS, Parilis ES.* Shock wave mechanism for cluster emission and organic molecule desorption under heavy ion bombardment // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 1987. — Vol. 31, no. 11. — P. 1015.

- [35] *Smirnova D.E., Kuksin A.Yu., Starikov S.V.* Investigation of point defects diffusion in bcc uranium and U-Mo alloys // *J. Nucl. Mater.* — 2015. — mar. — Vol. 458. — Pp. 304–311.
- [36] *LN Kolotova, A Yu Kuksin, DE Smirnova.* Features of structure and phase transitions in pure uranium and U–Mo alloys: atomistic simulation // *Journal of Physics: Conference Series / IOP Publishing.* — 2016. — Vol. 774. — P. 012036.
- [37] *Szenes GPRB.* General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions // *Physical Review B.* — 1995. — Vol. 51, no. 13. — P. 8026.
- [38] *N Itoh, DM Duffy, S Khakshouri.* Making tracks: electronic excitation roles in forming swift heavy ion tracks // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2009. — Vol. 21, no. 47. — P. 474205.
- [39] *Biersack Jochen P, Haggmark LG.* A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets // *Nuclear Instruments and Methods.* — 1980. — Vol. 174, no. 1-2. — Pp. 257–269.
- [40] *Starikov SV.* Atomistic simulation of the process of defect formation in uranium dioxide during fission fragments flying through // *High Temperature.* — 2015. — Vol. 53, no. 1. — Pp. 55–61.
- [41] *Zi Li, Cong Wang, Jize Zhao.* Theoretical study on electron–phonon coupling factor and electron–ion nonequilibrium process in uranium // *Physics of Plasmas.* — 2017. — Vol. 24, no. 2. — P. 022703.
- [42] *Lin Zhibin, Zhigilei Leonid V, Celli Vittorio.* Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium // *Physical Review B.* — 2008. — Vol. 77, no. 7. — P. 075133.