УДК 538.91

В. В. Светухин, П. Е. Львов, А. Е. Новоселов,
Г. П. Кобылянский, В. Н. Шишов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА НИОБИЕВЫХ ПРЕЦИПИТАТОВ В СПЛАВЕ ZR–1%NB ПРИ ОБЛУЧЕНИИ*

Предложена кинетическая модель роста преципитатов ниобия в циркониевых сплавах под облучением. Проведено описание экспериментальных данных по микроструктурным изменениям сплава Zr–1%Nb, облученного до 50 сна. Найдены кинетический коэффициент, характеризующий скорость зарождения мелкодисперсной фазы при облучении и коэффициент радиационно-ускоренной диффузии ниобия в альфа-цирконии.

Введение

Циркониевые сплавы широко используются в качестве оболочек твэлов и других элементов активной зоны атомных реакторов. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что причинами изменения свойств сплавов под облучением является взаимодействие радиационных точечных дефектов с исходной структурой сплавов и вызванные этим изменения структуры – образование дислокационных петель, радиационно-стимулированная преципитация и т.д. В настоящий момент в России быстро развивается моделирование поведения поглощенного водорода и образования гидридов в циркониевых сплавах, однако до сих пор отсутствуют работы по созданию математических моделей изменения фазового состава, связанного с перераспределением под облучением легирующих примесей в этих материалах. Данная задача является актуальной и важной для обоснования ресурсных возможностей конструкций из данного материала.

Установлено [1, 2], что облучение приводит к изменению количественного соотношения между атомами циркония и ниобия в выделениях фазы β-Nb. Основные структурные характеристики необлученного и облученного до повреждающих доз 50 сна сплава Zr–1%Nb приведены в таблице 1.

Таблица 1

Основные структурные характеристики необлученного и облученного при температуре 300–350 °С сплава Zr–1%Nb

Повреждающая доза, сна	Источник	Атомная доля Nb в матрице, %	Выделения		
			Вид, состав	Средний размер, нм	Концентрация, 10^{20} м$^{-3}$
1	2	3	4	5	6
0	[1]	0,5	Глобулы [Nb] ~ 80–85 %	48	0,5
	[2]	0,4–0,5	Глобулы [Nb] ~ 85–90 %	40–50	1–1,5
0,8	[2]	0,5	Мелкодисперсная фаза	–	–
			Глобулы [Nb] ~ 83 %	45–50	1,0

* Работа выполнена при поддержке грантов: РФФИ № 06-01-00568.

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6
15	[2]	< 0,2	Мелкодисперсная фаза	6–10	170
			Глобулы [Nb] ~ 50–60 %	52	0,8–1,0
50	[1]	< 0,1	Мелкодисперсная фаза	< 10	200
			Глобулы [Nb] ~ 48–55 %	58	0,58

Так, до облучения указанные выделения (преципитаты) содержали до 80–85 % атомов ниобия, а после облучения до высоких повреждающих доз доля атомов ниобия составляла уже 50–55 %. Более того, обнаружено снижение концентрации этого элемента в матрице твердого раствора. При исследовании распределения частиц β–Nb по размерам установлено, что в облученном сплаве их средний размер выше, чем в необлученном. Кроме того, образуются небольшие преципитаты (мелкодисперсная фаза) с размером менее 10 нм.

Целью данной работы является разработка физической модели для описания механизма роста ниобиевых преципитатов в сплаве Zr–1%Nb при облучении.

1. Кинетическая модель роста преципитатов

Сделаем приближение, что преципитаты ниобия в α-цирконии имеют сферическую форму. Для сферического преципитата с радиусом R, состоящего из x частиц ниобия и y частиц циркония, справедливо соотношение

$$R(x, y) = a(x + y)^{1/3},\ a = \left(\frac{3v_0}{4\pi z}\right)^{1/3}, \qquad (1)$$

где z – число атомов в элементарной ячейке; v_0 – объем элементарной ячейки.

Предположим, что изменение состава преципитатов возможно за счет двух процессов: а) диффузионное присоединение ниобия к преципитату из матрицы циркония; б) каскадное перемешивание атомов циркония из области, прилегающей к поверхности преципитата, с объемом преципитата.

Состояние преципитатов в системе может быть охарактеризовано с помощью функции распределения $C(x, y, t)$ преципитатов по числу атомов циркония y и ниобия x. Зная плотность распределения $C(x, y, t)$, можно получить общую плотность преципитатов C_P:

$$C_P(t) = \iint C(x, y, t)\, dxdy. \qquad (2)$$

В системе выполняется закон сохранения атомов ниобия, что позволяет записать выражение

$$C_{\mathrm{Nb}}^{tot} = C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha}(t) + \iint xC(x, y)\, dxdy, \qquad (3)$$

где C_{Nb}^{tot} – общая концентрация ниобия; $C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha}(t)$ – концентрация ниобия в матрице в момент времени t.

Среднее число атомов циркония $\langle y \rangle$ и ниобия $\langle x \rangle$ в преципитатах можно найти из соотношения

$$\langle y \rangle = \iint y\, C(x, y) dx dy, \tag{4}$$

$$\langle x \rangle = \iint x C(x, y)\, dx dy. \tag{5}$$

Изменение функции распределения во времени описывается с помощью уравнения Фоккера–Планка:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C(x,y,t) = -\frac{\partial}{\partial x}\{k_x(x,y,t)C(x,y,t)\} - \frac{\partial}{\partial y}\{k_y(x,y,t)C(x,y,t)\} + \\ + \frac{\partial^2}{2\partial x^2}\{D_x(x,y,t)C(x,y,t)\} + \frac{\partial^2}{2\partial y^2}\{D_y(x,y,t)C(x,y,t)\}. \end{aligned} \tag{6}$$

Для определения кинетических коэффициентов $k_x(x,y,t)$, $k_y(x,y,t)$, $D_x(x,y,t)$, $D_y(x,y,t)$ сделаем некоторые предположения относительно механизмов зарождения и роста преципитатов:

1. Если присоединение ниобия реализуется по диффузионному механизму, тогда для изменения количества атомов ниобия в преципитате может быть записано уравнение

$$\frac{dx}{dt} = 4\pi R(x,y) D_{\mathrm{Nb}} \left(C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha} - C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha e} \right) \equiv k_x(x,y,t). \tag{7}$$

Здесь D_{Nb} – коэффициент радиационно-ускоренной диффузии ниобия в цирконии; C_{Nb}^{α} – концентрация атомов ниобия в матрице альфа-циркония; $C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha e}$ – равновесная (соответствующая условиям облучения) концентрация атомов ниобия.

2. Предположим, что изменение количества циркония в преципитате происходит благодаря баллистическому перемешиванию атомов циркония из приповерхностного слоя преципитата с объемом преципитата. Тогда можно записать следующее приближенное выражение, характеризующее поток атомов циркония в объем преципитата и увеличение числа атомов циркония *y* в нем:

$$\frac{dy}{dt} = 4\pi R(x,y)^2 D_{mix} \frac{(C_{\mathrm{Zr}}^{\alpha}(R) - C_{\mathrm{Zr}}^{\beta}(x,y))}{l} \equiv k_y(x,y,t), \tag{8}$$

где D_{mix} – коэффициент каскадной диффузии циркония в преципитате ниобия; C_{Zr}^{β} – средняя концентрация атомов циркония в преципитате; $C_{\mathrm{Zr}}^{\alpha}(R)$ – концентрация циркония на границе с α-фазой. Под действием облучения происходит размывание границы преципитата за счет баллистического перемешивания, поэтому данная величина отлична от концентрации циркония в чистой альфа-фазе. Отметим также, что $C_{\mathrm{Zr}}^{\alpha}(R)$ имеет смысл предельной концентрации атомов в преципитате, т.к. рост преципитата прекращается, как

только $C_{\mathrm{Zr}}^{\beta} = C_{\mathrm{Zr}}^{\alpha}(R)$. Зависимость $C_{\mathrm{Zr}}^{\alpha}(R)$ от радиуса преципитата будем определять из известных соотношений для концентрации частиц под искривленной поверхностью [3]:

$$C_{\mathrm{Zr}}^{\alpha}(R) = C_{\mathrm{Zr}}^{\infty} \exp\left(-\frac{2 \ \sigma \ v_0}{R \ kT} \right), \tag{9}$$

где параметр C_{Zr}^{∞} соответствует равновесной концентрации циркония вблизи плоской границы раздела «α-цирконий – β-ниобий» в соответствующих условиях облучения; σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Анализ экспериментальных данных таблицы 1 позволяет оценить параметры уравнения (8): $C_{\mathrm{Zr}}^{\infty} = 0{,}59$ ат% и $\sigma \approx 0{,}95$ Дж/м^2.

Следует отметить, что значение коэффициента поверхностного натяжения $\sigma \approx 0{,}95$ Дж/м^2 соответствует по порядку величины реальным значениям коэффициента поверхностного натяжения [3, 4]. Так, для чистого β-ниобия коэффициент поверхностного натяжения лежит в диапазоне 2,1–2,8 Дж/м^2, а для циркония – 1,8–2,0 Дж/м^2 [4]. Выражение (8) не учитывает зависимость коэффициента поверхностного натяжения преципитатов от их состава.

3. Параметры $D_x(x, y, t)$ и $D_y(x, y, t)$ определяются из соотношений

$$D_x(x, y) = 4\pi R D_{\mathrm{Nb}} \left(C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha} + C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha e} \right),$$

$$D_y(x, y) = 4\pi R^2 D_{mix} \frac{(C_{\mathrm{Zr}}^{\alpha}(R) + C_{\mathrm{Zr}}^{\beta}(x, y))}{l}. \tag{10}$$

4. Будем считать, что скорость зарождения ниобиевых преципитатов пропорциональна степени пересыщения по концентрации ниобия и плотности нейтронного потока:

$$\frac{dC_1}{dt} = G(C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha} - C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha e}), \tag{11}$$

где C_1 – концентрация центров зарождения, сформированных под облучением (концентрация «мелких» преципитатов); константа G пропорциональна плотности нейтронного потока.

5. Будем полагать, что преципитаты, существовавшие до облучения, испытывают рост за счет присоединения циркония и ниобия, при этом полная концентрация преципитатов $C_2 \approx 0{,}5 \cdot 10^{20}$ м$^{-3}$ не изменяется и определяется технологией производства сплава и штатными режимами термообработки.

В соответствии с данным приближением уравнение (2) можно переписать в виде $C_P(t) = C_1(t) + C_2$.

Если предположить, что преципитаты испытывают независимый друг от друга рост, то уравнение Фоккера–Планка (5) можно отдельно применять для описания «крупных» и «мелких» преципитатов. В макроскопическом приближении можно получить выражения, описывающие увеличение среднего числа частиц ниобия и циркония в «больших» и «маленьких» преципитатах:

$$\frac{dx_1}{dt} = 4\pi R(x_1, y_1) D_{Nb} \left(C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha} - C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha e} \right),$$

$$\frac{dy_1}{dt} = \frac{4\pi R^2(x_1, y_1)}{l} D_{mix} \left(C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha}(R(x_1, y_1)) - C_{\mathrm{Zr}}^{\beta}(x_1, y_1) \right),$$

$$\frac{dx_2}{dt} = 4\pi R(x_2, y_2) D_{Nb} \left(C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha} - C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha e} \right), \qquad (12)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = \frac{4\pi R^2(x_2, y_2)}{l} D_{mix} \left(C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha}(R(x_2, y_2)) - C_{\mathrm{Zr}}^{\beta}(x_2, y_2) \right).$$

Здесь введены следующие обозначения x_1 и y_1 – среднее количество атомов ниобия и циркония в преципитатах, образовавшихся под облучением (мелкодисперсная фаза); x_2 и y_2 – среднее количество атомов ниобия и циркония в преципитатах, существовавших до облучения. Средние значения x_1, y_1, x_2, y_2 определяются с помощью соотношений (4)–(5).

Систему уравнений (11)–(12) следует решать совместно с уравнением, определяющим закон сохранения числа атомов ниобия (6), которое с учетом выше сделанных замечаний можно записать в виде

$$C_{\mathrm{Nb}}^{tot} = C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha}(t) + x_1(t) C_1(t) + x_2(t) C_2 . \qquad (13)$$

Начальные условия для величин, характеризующих малые преципитаты, могут быть выбраны в виде $x_1(0) = 0$, $y_1(0) = 0$, $C_1(0) = 0$. Начальные условия для величин x_2, y_2, C_2 могут быть определены из таблицы 1 по значениям параметров до облучения.

2. Результаты моделирования

Поскольку мономеры ниобия после облучения в матрице сплава Zr–1%Nb не обнаруживаются с помощью имеющегося экспериментального оборудования, то значение $C_{\mathrm{Nb}}^{\alpha e}$ следует положить равным нулю. Решая систему из уравнений (11)–(13) и находя параметры модели, можно с хорошей точностью описать средние значения из таблицы 1. Результаты расчета структурных характеристик сплава Zr–1%Nb представлены в таблице 2.

При расчетах были определены коэффициенты диффузии ниобия, циркония и коэффициента, определяющего генерацию центров зарождения, значения этих параметров приведены в таблице 3. Коэффициент диффузии D_{mix} определен исходя из предположения, что характерная длина каскада l = 8 нм. Из сравнения результатов расчета коэффициентов диффузии циркония и ниобия под облучением следует, что основной причиной структурных изменений в сплаве Zr–1%Nb под облучением является радиационно-ускоренная диффузия ниобия циркония.

Таблица 2

Результаты расчета микроструктурных характеристик сплава Zr–1%Nb после дозы облучения в 50 сна

Вид выделений	Средний размер, нм	Концентрация, 10^{20} м$^{-3}$	Содержание ниобия в преципитатах, %
Мелкодисперсная фаза	7,6	2440	83
Крупные преципитаты	58,0	0,50	50

Таблица 3

Расчетные значения коэффициентов, определяющих зарождение и рост преципитатов в сплаве Zr–1%Nb. Значения термических коэффициентов диффузии ниобия в α-Zr (D^{α}_{Nb}) и циркония в β-Nb (D^{β}_{Zr})

D_{Nb}, см^2/с	D^{α}_{Nb}, см^2/с [5]	D_{mix}, см^2/с	D^{β}_{Zr}, см^2/с [5]	G, с$^{-1}$
$5{,}7\cdot10^{-17}$	$3{,}8\cdot10^{-18}$	$1{,}4\cdot10^{-19}$	$3\cdot10^{-22} - 1\cdot10^{-20}$ (в зависимости от состава сплава)	$3{,}1\cdot10^{-10}$

Расчет поведения структурных характеристик сплава Zr–1%Nb в зависимости от повреждающей дозы приведен на рисунках 1–3. Как видно из рисунков, образование концентрации мелкодисперсной фазы происходит быстрее, чем рост крупных преципитатов. Завершение образования преципитатов мелкодисперсной фазы происходит уже при дозе 4–5 сна, затем происходит рост этих преципитатов вплоть до дозы 10 сна. Затем рост преципитатов прекращается, т.к. возможность роста в соответствии с уравнениями (6)–(8) оказывается полностью исчерпанной. Крупные преципитаты (существовавшие до облучения) продолжают свой рост в течение всего времени облучения.

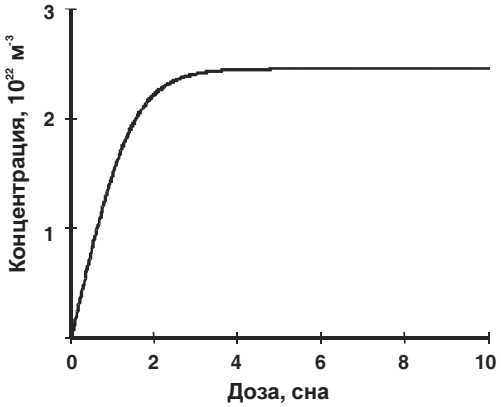

Рис. 1 Поведение концентрации преципитатов мелкодисперсной фазы в сплаве Zr–1%Nb в зависимости от повреждающей дозы

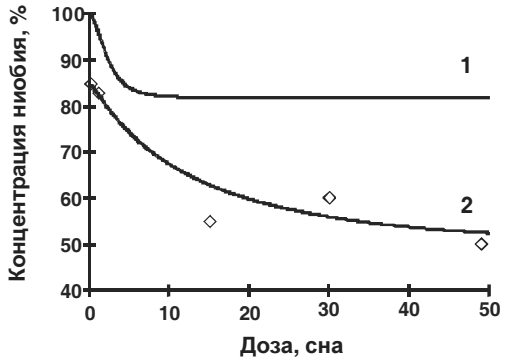

Рис. 2 Зависимость концентрации ниобия в преципитатах в сплаве Zr–1%Nb в зависимости от повреждающей дозы: 1 – мелкодисперсная фаза; 2 – крупные преципитаты (сплошные линии – расчет; точки – эксперимент [1, 2])

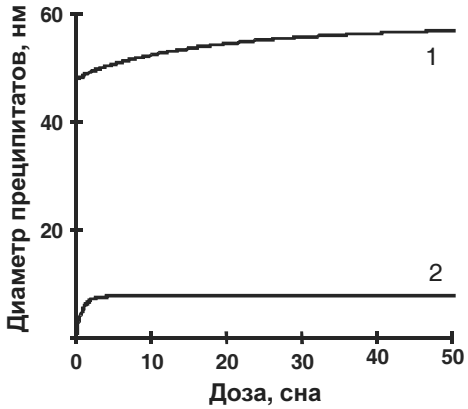

Рис. 3 Расчетная зависимость размера преципитатов в сплаве Zr–1%Nb от повреждающей дозы: 1 – крупные преципитаты; 2 – мелкодисперсная фаза

Заключение

На основании представленных выше результатов можно заключить, что процесс микроструктурных изменений в сплаве Zr–1%Nb под действием облучения состоит из двух стадий:

1. На первой стадии (дозы до 10 сна) происходит зарождение и рост преципитатов мелкодисперсной фазы. Одновременно происходит рост крупных преципитатов (существовавших до облучения). На второй стадии (дозы более 10 сна) рост мелких преципитатов прекращается, наблюдается только рост крупных преципитатов.

2. Основной причиной зарождения и роста преципитатов мелкодисперсной фазы является радиационно-ускоренная диффузия ниобия в матрице. Процесс введения циркония из матрицы в малые преципитаты ограничивается поверхностным натяжением.

3. Основной причиной роста крупных преципитатов является радиационно-стимулированное введение циркония из матрицы в преципитаты. Введение циркония в преципитаты осуществляется благодаря баллистическому перемешиванию на границе преципитата.

Список литературы

1. **Кобылянский Г. П., Новоселов А. Е., Островский и др.** // Сборник трудов НИИАР. – Димитровград, 2003. – Вып. 2. – С. 46–57.
2. **Shishov V. N., Peregud M. M., Nikulina A. V. [et al.]** // 14 International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP. – 2006. – V. 1467. – P. 666–685 ; 14th ASTM International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry. – Stockholm, 2004. – June 13–17.
3. **Кошкин В. М., Слезов В. В.** // Письма в ЖТФ. – 2004. – V. 30. – № 9. – С. 38–43.
4. **Магомедов М. Н.** // ФТТ. – 2004. – V. 46. – № 5. – С. 924–937.
5. **Murch G. E., Bruff C. M.** // Diffusion in Solid Metals and Alloys / Landolt-Börnstein. New Series. – Group III. – V. 26. – Berlin: Springer-Verlag, 1990.