

В.О. ХАРЧЕНКО,^{1,2} Д.О. ХАРЧЕНКО,¹ А.В. ДВОРНИЧЕНКО,² Б.О. ЛИСЕНКО,¹ С.В. КОХАН¹

¹ Інститут прикладної фізики НАН України

(Вул. Петропавлівська, 58, Суми 40000; e-mail: vasilii@ipfcentr.sumy.ua)

² Сумський державний університет

(Вул. Харківська, 116, Суми 40000)

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ МІКРОСТРУКТУРНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У СПЛАВАХ Fe–Cr–Al ПРИ НЕЙТРОННОМУ ОПРОМІНЕННІ

УДК 539.75

Проведено теоретичні дослідження впливу умов опромінення на еволюцію мікроструктури сплавів Fe–Cr–Al та статистичні властивості преципітатів α' -фази. У рамках лінійного аналізу на стійкість встановлено фазові діаграми, що визначають область параметрів реалізації процесів випадіння преципітатів при термічному відпалі та опроміненні. У рамках числового моделювання досліджено вплив опромінення на кінетику преципітатів та зміну їх статистичних характеристик. Показано, що підвищення температури опромінення приводить до тих самих ефектів, що й зниження інтенсивності пошкодження унаслідок конкуренції між балістичним перемішуванням, відповідальним за нестабільність однорідної конфігурації, і термодинамічною силою, що пригнічує таку нестабільність.

Ключові слова: фазове розшарування, преципітати вторинних фаз, нейтронне опромінення, числове моделювання.

1. Вступ

Упродовж останніх п'яти десятиліть сплави Fe–Cr–Al привертають увагу у різних галузях застосувань, включаючи їх використання в ядерній енергетиці. Ряд різних сплавів Fe–Cr–Al з різним вмістом хрому (Cr) і алюмінію (Al) були розроблені та піддані комплексній оцінці. Ці оцінки охоплювали такі аспекти, як сумісність паливної оболонки, вплив високих температур, старіння, радіаційні ефекти та інші характеристики [1].

Цитування: Харченко В.О., Харченко Д.О., Дворниченко А.В., Лисенко Б.О., Кохан С.В. Моделювання процесів мікроструктурних перетворень у сплавах Fe–Cr–Al при нейтронному опроміненні. *Укр. фіз. журн.* **70**, № 5, 317 (2025).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Детальний аналіз властивостей цих сплавів показав, що додавання Cr і Al є вирішальним для підвищення стійкості сплавів до окислення при високих температурах [2–4]. Це досягається шляхом утворення захисних суцільних шарів оксиду алюмінію на поверхні матеріалу [5, 6]. Контроль фізико-механічних властивостей цих сплавів вимагає збалансування відсоткового складу сплаву, зокрема вмісту Cr та Al. Цей баланс допомагає запобігти утворенню крихких фаз, таких як σ -FeCr або α' -Cr. Утворення α' -фази в сплавах Fe–Cr–Al, які використовуються як паливні оболонки, наприклад, у реакторах на легкій воді (при температурах <500 °C) може спричинити значне зміцнення та крихкість сплаву [7]. Зазначений механізм окрихчення спонукав зусилля для розробки сплавів, які зберігають стійкість до окислення сплавів Fe–Cr–Al з високим вмістом Cr (>18 мас.%, наприклад, Kanthal APMT, PM2000 тощо), але зі значно ниж-

чим вмістом Cr. Компенсацію зниженого вмісту Cr досягають підвищенням концентрації Al. Попередні дослідження радіаційних ефектів показали, що сплави Fe–Cr–Al мають схожу поведінку з іншими багатими на Cr феритними сплавами, тоді як додавання Al може спричинити зміну певних властивостей сплаву [8].

Дослідження модельних сплавів Fe–Cr–Al, підданих нейтронному опроміненню, здебільшого пов'язані з радіаційним зміцненням, викликаним α' -преципітатами та дислокаційними петлями, що зростають під час опромінення. Випадіння α' -преципітатів при опроміненні сплавів здебільшого пов'язане з радіаційно-прискореною дифузією атомів за рахунок балістичного перемішування. Експериментально було показано, що розмір преципітатів та їх концентрація залежать не тільки від вмісту легуючих Cr і Al, а й від умов опромінення (швидкості пошкоджень і температури) [9–12]. Було показано, що типовий розмір цих преципітатів становить близько 2–4 нм з відповідною густиною близько $(2-3) \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ при нейтронному опроміненні.

Разом з експериментальними дослідженнями мікроструктури та фізико-механічних властивостей сплавів Fe–Cr–Al широко використовуються різні методики теоретичного та числового моделювання для вивчення кінетики випадіння преципітатів. Результати розрахунків з перших принципів, моделювання методами молекулярної динаміки та Монте-Карло, представлені в роботі [13], показали, що основне джерело складності таких систем полягає в немонотонній залежності від концентрації Cr великої кількості величин і властивостей, що характеризують її термодинамічну поведінку. У роботах [14–17] було запропоновано комплексну стратегію для вивчення кінетики нанорозмірної α' -фази. Ця стратегія поєднує різні техніки, включаючи розрахунки з перших принципів, моделювання з використанням методики CALPHAD та експериментальні дослідження. Підхід CALPHAD, який спирається на енергії Гіббса [18], довів високу ефективність у встановленні фазових діаграм в умовах термодинамічної рівноваги. Він служить цінним інструментом для вибору компонентів, проектування композицій і оптимізації матеріалів для конкретних застосувань.

Недавній прогрес покращив розуміння зміни мікроструктури в системах Fe–Cr–Al. Тим не менш,

все ще залишаються відкриті питання щодо еволюції мікроструктури під впливом нейтронного опромінення. Комплексне дослідження стабільності α' -фази та процесів преципітації при опроміненні має враховувати еволюцію дефектної структури та ефекти балістичного перемішування атомів, індуковані опроміненням [19–31]. Такі процеси впливають на локальне перегрупування атомів легуючих елементів унаслідок посиленої опромінення дифузії.

У цій роботі ми зосередимо увагу на вивченні впливу температури опромінення та швидкості пошкоджень на еволюцію мікроструктури сплавів Fe–Cr–Al та статистичні властивості преципітатів α' -фази в умовах сталої дії опромінення. Наш підхід ґрунтується на використанні підходу фазового поля у поєднанні з методом CALPHAD [18] та теорією швидкостей реакцій для нерівноважних точкових дефектів [32] з урахуванням ефектів балістичного перемішування атомів [19, 23]. Цей комбінований підхід дозволить провести детальний аналіз еволюції мікроструктури сплаву, проаналізувати стабільність преципітатів α' -фази під дією опромінення та встановити вплив умов опромінення на їх статистичні характеристики. Крім того, такий підхід дозволить дослідити локальну реорганізацію точкових дефектів в опромінюваному сплаві.

Роботу організовано таким чином. У наступному розділі буде побудовано математичну модель для систем Fe–Cr–Al. Основні результати роботи зібрано у третьому розділі. Тут спершу в рамках аналізу на стійкість отримано фазові діаграми, що визначають область параметрів стійкості преципітатів α' -фази. Досліджено динаміку зміни мікроструктури сплаву та статистичних характеристик преципітатів при опроміненні за різних умов шляхом числового моделювання. Основні висновки роботи зібрано в останньому розділі.

2. Модель

Розглядаючи потрійний сплав Fe–Cr–Al, ми маємо справу з атомовими та дефектними підсистемами, оперуючи атомними (молярними) концентраціями елементів і відповідною концентрацією точкових дефектів. Атомову підсистему описується молярними концентраціями складових сплаву стандартним чином: $x_\mu = N_\mu/N$, де N_μ , визначає кіль-

кість атомів μ -типу з $\mu = \{\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}\}$, N – загальна кількість атомів. Для атомової підсистеми використовуємо закон збереження маси $\sum_{\mu} x_{\mu} = 1$ і розглядаємо систему з постійним об'ємом. Для опису системи точкових дефектів, позначимо їх концентрацію як $c_d = N_d/N$, де N_d – кількість відповідних дефектів $d = \{i, v\}$ -типу (i/v означає міжвузли/вакансії).

Повний функціонал енергії Гіббса для розглянутої системи має стандартний вигляд:

$$\mathcal{G} = \frac{1}{V_m} \int_V [G_{\text{Fe-Cr-Al}}(\{x_{\mu}\}) + G_d(\{c_d\}) + G_{\nabla}(\{\nabla x_{\mu}\}, \{\nabla c_d\})] \text{dr}, \quad (1)$$

де V_m – молярний об'єм. Молярна енергія Гіббса атомної підсистеми $G_{\text{Fe-Cr-Al}}$ визначається з використанням методу CALPHAD:

$$G_{\text{Fe-Cr-Al}} = G_{\text{Fe-Cr-Al}}^{\text{ref}} + G_{\text{Fe-Cr-Al}}^{\text{id}} + G_{\text{Fe-Cr-Al}}^{\text{ex}}.$$

Тут $G_{\text{Fe-Cr-Al}}^{\text{ref}} = \sum_{\mu} G_{\mu}^0 x_{\mu}$ – енергія Гіббса, яка визначається потенціалами G_{μ}^0 з бази даних SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [18]. Доданок $G_{\text{Fe-Cr-Al}}^{\text{id}} = RT \sum_{\mu} x_{\mu} \ln x_{\mu}$ задає ентропійний внесок, пов'язаний з випадковим перемішуванням атомів, де R – універсальна газова стала, T – температура. Складова $G_{\text{Fe-Cr-Al}}^{\text{ex}} = \sum_{\mu \neq \nu} x_{\mu} x_{\nu} L_{\mu, \nu}$ визначається залежними від температури коефіцієнтами взаємодії $L_{\mu, \nu}$.

Енергію Гіббса G_d для підсистеми точкових дефектів $d = \{i, v\}$ можна записати таким чином: $G_d = \sum_{d=i, v} G_d^f + G_d^{\text{id}} + G_d^{\text{int}}$. Енергія утворення відповідного дефекту G_d^f у сплаві визначається через енергії утворення дефекту в чистих матеріалах $G_d^{f, \mu}$ і номінальні концентрації атомів у сплаві x_{μ}^0 як $G_d^f = \sum_{\mu} x_{\mu}^0 G_d^{f, \mu}$. Відповідний ентропійний внесок має вигляд $G_d^{\text{id}} = RT c_d \ln c_d$. Енергії взаємодії між дефектами та атомами G_d^{int} визначаються у такий спосіб $G_d^{\text{int}} = c_d \sum_{\mu} x_{\mu}^0 G_{d-\mu}^{\text{int}}$, де для енергій взаємодії дефект-атом використовуємо визначення [33]: $G_{d-\mu}^{\text{int}} = (G_{\text{coh}}^{\mu} + G_d^{f, \mu})/Z$; G_{coh}^{μ} – енергія когезії, Z – координаційне число.

Градентна складова G_{∇} у рівнянні (1) має вигляд:

$$G_{\nabla} = \sum_{\mu} \frac{\kappa_{\mu}}{2} (\nabla x_{\mu})^2 + \sum_d \frac{\kappa_d}{2} (\nabla c_d)^2, \quad (2)$$

де враховано $\kappa_{\text{Fe}} = \kappa_{\text{Cr}} = \kappa_{\text{Al}} = \kappa$, $\kappa = L_{\text{Fe, Cr}} a_0^2/6$ відповідно до підходу Хілліарда [34];

$a_0 = \sum_{\mu} a_0^{\mu} x_{\mu}^0$ – ефективна постійна ґратки, a_0^{μ} – постійні ґратки для чистих елементів. Для констант $\kappa_i = \kappa_v$ використаємо формалізм, розглянутий у роботах [35, 36], і зафіксуємо значенням $6,91 \cdot 10^{-9}$ Дж/м.

Враховуючи ефекти балістичного перемішування атомів, індуковані дією опромінюючих джерел [23, 37], динаміка атомової підсистеми описується таким рівнянням:

$$\partial_t x_{\mu} = \nabla \cdot \sum_{\nu} M_{\mu, \nu} \nabla \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta x_{\nu}} + \Gamma(\langle x_{\mu} \rangle_w - x_{\mu}). \quad (3)$$

Кінетичні коефіцієнти $M_{\mu, \nu}$ визначаються у стандартний спосіб [38, 39]:

$$\begin{aligned} M_{\text{Cr, Cr}} &= x_{\text{Cr}} [(1 - x_{\text{Cr}})^2 M_{\text{Cr}} + \\ &+ x_{\text{Cr}} x_{\text{Al}} M_{\text{Al}} + x_{\text{Cr}} x_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}}], \\ M_{\text{Al, Al}} &= x_{\text{Al}} [(1 - x_{\text{Al}})^2 M_{\text{Al}} + \\ &+ x_{\text{Al}} x_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}} + x_{\text{Al}} x_{\text{Cr}} M_{\text{Cr}}], \\ M_{\text{Cr, Al}} &= x_{\text{Cr}} x_{\text{Al}} [x_{\text{Fe}} M_{\text{Fe}} - \\ &- (1 - x_{\text{Cr}}) M_{\text{Cr}} - (1 - x_{\text{Al}}) M_{\text{Al}}], \end{aligned} \quad (4)$$

де M_{μ} – відповідні рухливості для чистих елементів, які визначаються стандартним чином: $M_{\mu} = D_{\mu}/RT$, де D_{μ} – коефіцієнт дифузії μ -атомів. Останній доданок у рівнянні (3) описує балістичне змішування атомів, спричинене опромінюванням, де середнє береться за розподілом ймовірностей $w(\mathbf{r})$ [23, 37]: $\langle x_{\mu} \rangle_w \equiv \int w(\mathbf{r} - \mathbf{r}') x_{\mu}(\mathbf{r}') \text{dr}'$, де $w(r) = (1/2\pi d^2) e^{-r/d_r}$ [37], d – середня відстань переміщення [37]. Частота атомного стрибка дорівнює $\Gamma = \mathcal{K}A$, де $\mathcal{K}$ – швидкість набору дози, обчислена відповідно до стандарту NRT [40], $A = 50$ для нейтронного опромінювання [41]. Накопичена доза опромінювання $\phi = \mathcal{K}t$.

Беручи до уваги закон збереження маси та визначаючи концентрацію заліза як основного: $x_{\text{Fe}} = 1 - x_{\text{Cr}} - x_{\text{Al}}$, еволюція атомної підсистеми дається двома рівняннями типу (3) для концентрацій хрому та алюмінію.

Рівняння еволюції нерівноважних точкових дефектів має такий вигляд:

$$\partial_t c_d = \nabla \cdot L_d \nabla \frac{\delta \mathcal{G}}{\delta c_d} + \mathcal{K} - D_d k_d^2 c_d - \alpha_r c_i c_v. \quad (5)$$

Тут перший доданок описує відповідний дифузійний потік з рухливістю $L_d = D_d c_d/RT$, визначену через відповідний коефіцієнт дифузії точкового

Параметри для моделювання

Параметр	Розмірність	Значення	Посилання
$a_{\text{Fe}}, a_{\text{Cr}}, a_{\text{Al}}$	нм	(0,286, 0,291, 0,405)	
G_{Fe}^0	Дж/моль	$1225,7 + 124,134T - 23,5143T \ln(T) - 0,439752 \cdot 10^{-2}T^2 - 0,589269 \cdot 10^{-7}T^3 + \frac{77358,5}{T}$	[18]
G_{Cr}^0	Дж/моль	$-8856,94 + 157,48T - 26,908T \ln(T) + 0,189435 \cdot 10^{-2}T^2 - 0,147721 \cdot 10^{-5}T^3 + \frac{139250}{T}$	[18]
G_{Al}^0	Дж/моль	$-1193,24 + 218,235446T - 38,5844296T \ln(T) + 0,018531982T^2 - 0,576227 \cdot 10^{-5}T^3 + \frac{74092}{T}$	[18]
$L_{\text{Fe}, \text{Cr}}$	Дж/моль	$20500 - 9,68T$	[18]
$L_{\text{Cr}, \text{Al}}$	Дж/моль	$-54900 + 10T$	[18]
$L_{\text{Fe}, \text{Al}}$	Дж/моль	$-122452,9 + 31,6455T$	[18]
$E_{i, \text{Fe}}^f$	еВ	3,52	[42]
$E_{v, \text{Fe}}^f$	еВ	1,4	[43]
$G_{\text{Fe}}^{\text{coh}}$	Дж/моль	413000	[44]
$E_{i, \text{Cr}}^f$	еВ	3,356	[45]
$E_{v, \text{Cr}}^f$	еВ	1,36	[46]
$G_{\text{Cr}}^{\text{coh}}$	Дж/моль	395000	[44]
D_{Fe}	$\text{м}^2/\text{с}$	$2,8 \cdot 10^{-4} \exp(-251000/RT)$	[16]
D_{Cr}	$\text{м}^2/\text{с}$	$3,7 \cdot 10^{-3} \exp(-267000/RT)$	[16]
D_{Al}	$\text{м}^2/\text{с}$	$5,2 \cdot 10^{-4} \exp(-246000/RT)$	[16]
D_v	$\text{м}^2/\text{с}$	$3,84 \cdot 10^{-4} \exp(-300000/RT)$	[35]
D_i	$\text{м}^2/\text{с}$	$2,05 \cdot 10^{-4} \exp(-280000/RT)$	[35]
ρ_N	$\text{м}^2/\text{с}$	10^{14}	[47]

дефекту D_d ; k_d – швидкість поглинання вакансій і міжвузлові атоми стоками (дислокаціями, петлями, межами зерен, тощо); швидкість рекомбінації дефектів $\alpha_r \approx 4\pi r_{iv} D_i / \Omega_0$ визначається радіусом рекомбінації дефекту r_{iv} і атомним об'ємом Ω_0 [33]. Для спрощення опису динаміки точкових дефектів у ролі стоків для вакансій і міжвузлових атомів будемо розглядати лише густину дислокаційної сітки ρ_N : $k_d^2 = Z_N^d \rho_N$, де $Z_N^d \approx \frac{\ln(1/\rho_N^{1/2} r_0)}{\ln(2/\rho_N^{1/2} r_0) - \gamma}$, $r_0 = 2b$; b – модуль вектора Бюргерса, γ – константа Ейлера [32].

3. Результати

При проведенні теоретичних досліджень впливу умов опромінення на еволюцію мікроструктури та зміну статистичних властивостей преципітатів α' -фази спершу необхідно провести моделювання щодо випадіння преципітатів у сплаві при термічній

обробці. Отримана мікроструктура буде використана як мішень для моделювання впливу опромінення. Основні параметри моделювання зібрані в таблиці. Для подальшого дослідження зручно використати знерозмірення системи, шляхом введення безрозмірного часу $t' = t\ell^2/D_{\text{Al}}$ та безрозмірної відстані $\mathbf{r}' = \mathbf{r}/\ell$, $\ell = a_0$. Для середньої відстані балістичних переміщень покладемо $d = a_0$.

3.1. Діаграми стійкості

З метою встановлення значень основних параметрів, що зводяться до температури опромінення T та інтенсивності пошкодження $\mathcal{K}$, коли можливим стає випадіння преципітатів хрому застосуємо методику аналізу на стійкість однорідних стаціонарних станів до неоднорідних збурень. На цьому етапі нехтуємо внеском дефектної підсистеми та проведемо аналіз атомної системи, що описується рівняннями (3). Для цього розглянемо збуре-

ння $\delta x_\mu = x_\mu - x_\mu^0$ та будемо шукати його розв'язок у вигляді $\delta x_\mu \propto \exp(\lambda t + ikr)$. Підставляючи його в рівняння (3), одержуємо залежність показника стійкості λ від хвильового числа k . Аналіз одержаних залежностей $\lambda(k)$ дозволяє встановити умови реалізації процесів фазового розшарування: у випадку $\lambda_{1,2}(k) < 0 \forall k$ відбувається гомогенізація системи (реалізація твердого розчину); у випадку $\lambda_1(k) > 0$ або $\lambda_2(k) > 0$ при $k \in (0, k_c)$ упродовж еволюції системи будуть відбуватися процеси фазового розшарування. Змінюючи концентрацію хрому та температуру відпалу ми отримали фазову діаграму для сплавів з різною концентрацією алюмінію, подану на рис. 1. Тут штрихові криві відповідають процесам термічної обробки ($K = 0$); суцільні криві відповідають опромінюваним системам $K = 10^{-6}$ з.н.а./с. Типові залежності показника стійкості в області фазового розшарування та в області твердого розчину подано на рис. 2.

З рис. 1 бачимо, що збільшення концентрації алюмінію розширює інтервал значень концентрації хрому, коли можливим є випадіння преципітатів α' -фази (всередині обмеженої області). Крім того, алюміній індукує процеси фазового розшарування при підвищених температурах, які реалізуються за умови підвищених концентрацій хрому в сплавах Fe–Cr–Al. Балістичне перемішування атомів, індуковане опроміненням, приводить до обмеження області реалізації процесів випадіння преципітатів α' -фази при низьких температурах. Тут балістичний потік призводить до структурного безладу і як результат до розчинення можливо існуючих преципітатів у відпаленому сплаві при низьких температурах.

Для детального аналізу конкуренції термічної та балістичного потоків на зміну мікроструктури сплавів Fe–Cr–Al при опроміненні розглянемо діаграму $K(T)$, подану на рис. 3. Область фазового розшарування обмежена максимальним значенням швидкості дефектоутворення K_c та мінімальним T_{c1} і максимальним T_{c2} значеннями температури опромінення. Видно, що збільшення швидкості пошкодження при фіксованій температурі опромінення або зменшення температури при фіксованій швидкості набору дози приводить до гомогенізації сплаву. У таких випадках вирішальну роль у процесах мікроструктурних перетворень відіграють ефекти балістичного перемішування.

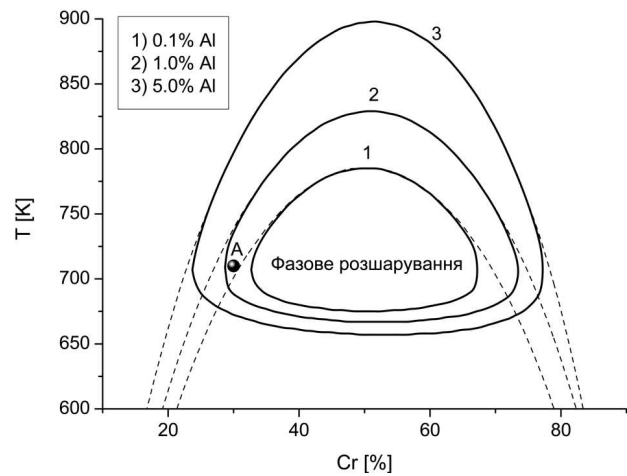


Рис. 1. Фазова діаграма для сплавів Fe–Cr–Al для різних значень концентрації алюмінію: штрихові криві відповідають неопромінюваним системам; суцільні криві – опромінюваним системам при $K = 10^{-6}$ з.н.а./с

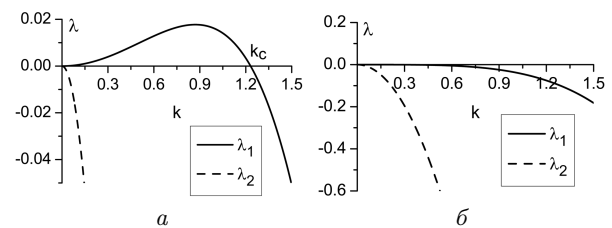


Рис. 2. Типові залежності показника стійкості: в області фазового розшарування (а); в області твердого розчину (б)

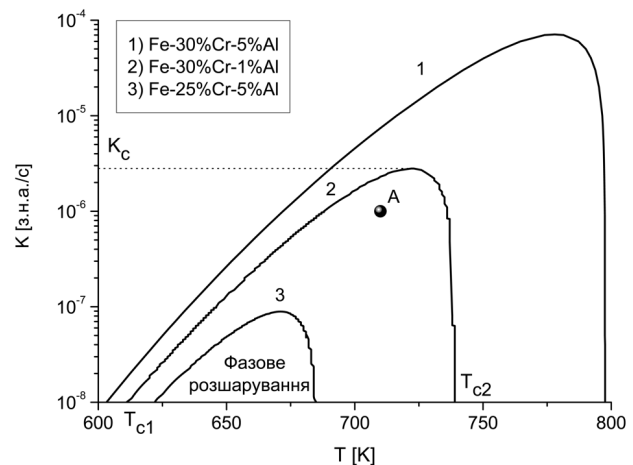


Рис. 3. Фазова діаграма для різних сплавів Fe–Cr–Al

Порівнюючи отримані залежності $K(T)$ для сплавів з різною концентрацією легуючих елементів, маємо, що зменшення концентрації як хрому, так

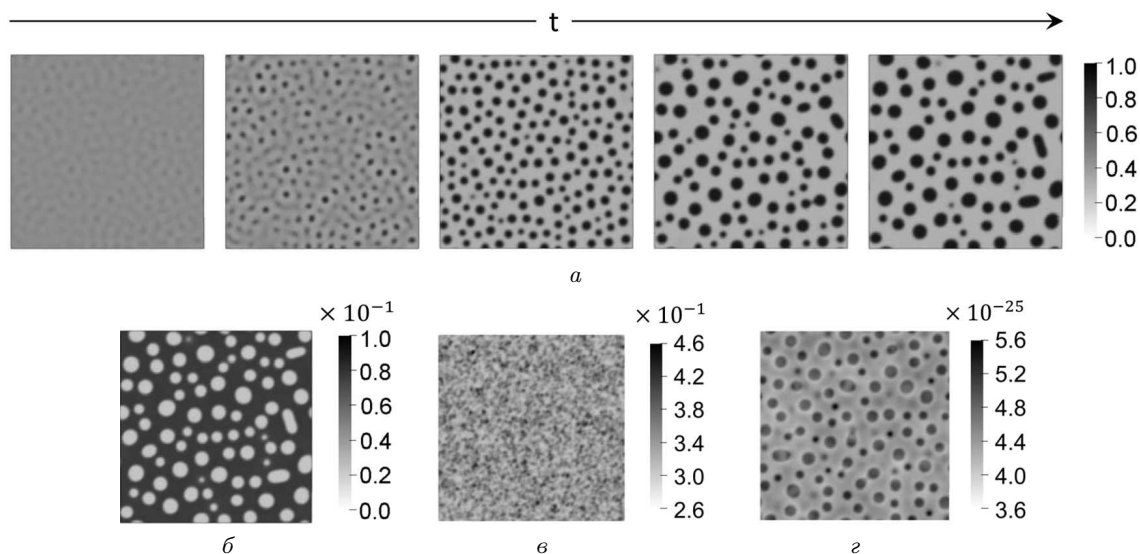


Рис. 4. Ілюстрації еволюції поля концентрації хрому у сплаві Fe-30%Cr-5%Al (а); розподіл концентрації алюмінію (б); розподіл концентрації вакансій (в); розподіл концентрації міжвузлів у відпаленому зразку (г)

і алюмінію зменшує максимальне значення швидкості пошкоджень K_c та звужує інтервал температур, коли можливими стають процеси випадіння преципітатів α' -фази.

3.2. Числове моделювання

Для аналізу динаміки випадіння преципітатів α' -фази будемо розв'язувати чисельно рівняння (3)–(5) на двовимірній кубічній ґратці лінійного розміру $L = N\Delta x$ з $N = 128$ вузлами та періодичними граничними умовами. Інтегрування за координатами будемо проводити з безрозмірним кроком $\Delta x' = 1$ використовуючи спектральний метод Фур'є [48–50]. Інтегрування за часом t' проводиться з кроком $\Delta t' = 10^{-3}$.

Спочатку сформуємо мішень – відпалений сплав зі встановленою мікроструктурою. У ролі модельної системи на підставі проведеного аналізу на стійкість розглянемо сплав Fe-30%Cr-5%Al, який будемо піддавати термічній обробці при температурі $T = 710$ К (точка А на рис. 1, 3). Початкові конфігурації для концентрації легуючих елементів та точкових дефектів виберемо такі: $\langle x_\mu(0) \rangle = x_\mu^0$, $\langle c_d(0) \rangle = c_d^{eq}$; $\langle (x_\mu(0) - x_\mu^0)^2 \rangle = 10^{-3}x_\mu^0$, $\langle (c_d(0) - c_d^{eq})^2 \rangle = 10^{-3}c_d^{eq}$, де c_d^{eq} – рівноважна концентрація точкових дефектів.

Типовий сценарій фазового розпаду під час термічної обробки твердого розчину Fe-30%Cr-5%Al

показано на рис. 4, а. Тут наведено просторовий розподіл локальної концентрації хрому у відтинках сірого кольору від 0 (білий) до 1 (чорний). Видно, що процеси взаємодії та термічної дифузії приводять до формування великої кількості доменів, збагачених на концентрацію хрому після критичного часу t_c залежно від умов термічної обробки та складу сплаву, як обговорювалося в роботі [17]. Ці домени зростають у розмірах та на пізніх часах відпалу їх кількість зменшується за рахунок того, що малі виділення (з розміром, меншим від критичного) розчиняються. При цьому великі преципітати забирають матеріал з матриці і продовжують збільшуватися у розмірах за сценарієм дозрівання Оствальда.

На рис. 4, б, в, г наведено розподіли локальної концентрації алюмінію рівноважних вакансій та рівноважних міжвузлових атомів у відпаленому зразку. Видно, що алюміній однорідно розчиняється в матриці заліза. Рівноважні вакансії квазіоднорідно розподілені по всьому сплаву, тоді як міжвузлові атоми здебільшого зосереджені в невеликих преципітатах і у великих поблизу межі поділу фаз.

Отримані розподіли концентрацій легуючих елементів та точкових дефектів виберемо як мішень відпаленого сплаву для дослідження впливу температури опромінення T та швидкості генерації дефектів K на еволюцію мікроструктури та стати-

стичні характеристики існуючих преципітатів α' -фази. Еволюцію поля концентрації хрому та алюмінію у сплаві Fe-30%Cr-5%Al протягом опромінення при швидкості набору дози $\mathcal{K} = 10^{-6}$ з.н.а./с подано на рис. 5.

Видно, що з накопиченням дози опромінення ϕ середній розмір преципітатів збільшується, тоді як їх кількість зменшується. Цей ефект пов'язаний з прискореним поглинанням існуючими преципітатами розчинених атомів хрому з матриці. При цьому розподіл алюмінію у сплаві залишається однорідним в матриці заліза.

Типову еволюцію просторових розподілів нерівноважних вакансій та міжвузлових атомів у сплаві Fe-30%Cr-5%Al при нейтронному опроміненні подано на рис. 6. Видно, що з накопиченням дози опромінення вакансії зосереджуються здебільшого на межі поділу фаз, тоді як міжвузлові атоми здебільшого сконцентровано всередині преципітатів хрому.

Далі сконцентруємо увагу на дослідженні впливу температури опромінення та швидкості пошкодження на динаміку та статистичні властивості преципітатів α' -фази. Як основні статистичні характеристики будемо розглядати кількість преципітатів N_p , їх середній лінійний розмір $\langle R_p \rangle = N_p^{-1} \sum R_p$, та розподіл преципітатів за розмірами $f(R^*)$, $R^* = R_p / \langle R_p \rangle$. Для ідентифікації наявності преципітатів будемо використовувати поріг концентрації хрому $x_{Cr}^c = 0,5$ за умови $x_{Cr}(\mathbf{r}) > x_{Cr}^c$. Лінійний розмір преципітатів R_p будемо асоціювати з радіусом кола ідентичної площі. При цьому отримане безрозмірне значення радіусів преципітатів R'_p виміряне в одиницях $\Delta x'$ може бути переведено в розмірні одиниці з використанням зв'язку $R_p = R'_p \ell$. Для розрахунку радіусів та кількості преципітатів будемо використовувати підхід перколюючого кластера з урахуванням періодичних граничних умов. Еволюцію середнього розміру преципітатів $\langle R_p \rangle$ та кількості преципітатів N_p від дози опромінення ϕ подано на рис. 7, рис. 8, відповідно, для відпаленого сплаву Fe-30%Cr-5%Al при різних умовах опромінення. Тип кривих для різних умов опромінення ідентичний на обох рисунках.

З отриманих результатів випливає, що у відпаленому сплаві було приблизно 80 преципітатів із середнім розміром $\sim 2,8$ нм. Розглянемо спочатку випадок опромінення при $\mathcal{K} = 10^{-6}$ з.н.а./с та $T = 710$ K, поданий суцільними кривими

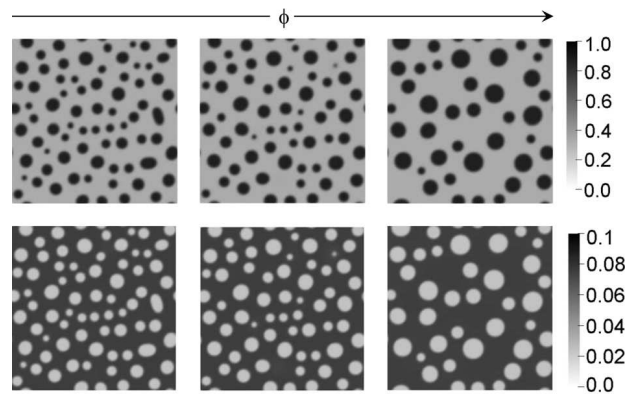


Рис. 5. Еволюція поля концентрації хрому (зверху) та алюмінію (знизу) у сплаві Fe-30%Cr-5%Al протягом опромінення при швидкості набору дози $\mathcal{K} = 10^{-6}$ з.н.а./с та температурі $T = 710$ K

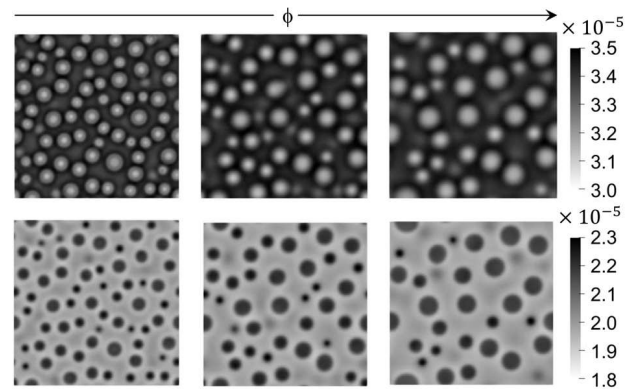


Рис. 6. Типова еволюція просторових розподілів нерівноважних вакансій (зверху) та міжвузлових атомів (знизу) у сплаві Fe-30%Cr-5%Al протягом опромінення при швидкості набору дози $\mathcal{K} = 10^{-6}$ з.н.а./с та температурі $T = 710$ K

ми на рис. 7, 8. Видно, що опромінення до дози $\phi \sim 10^{-2}$ з.н.а. суттєво не впливає ні на кількість преципітатів, ні на їх середній розмір. З подальшим накопиченням дози опромінення кількість преципітатів поступово зменшується, тоді як їх середній розмір збільшується. Після цього перехідного режиму з подальшим накопиченням дози опромінення спостерігається певна універсальна динаміка обох цих величин: $\langle R_p \rangle(\phi) \propto \phi^a$ та $N_p(\phi) \propto \exp(-t/t_c)$. При цьому параметри a та t_c залежать від умов опромінення. Збільшення температури опромінення до 740 K прискорює процеси мікроструктурних змін за рахунок збільшення впливу термічної дифузії (пор. суцільну та пунктирну криві на рис. 7, 8). Анало-

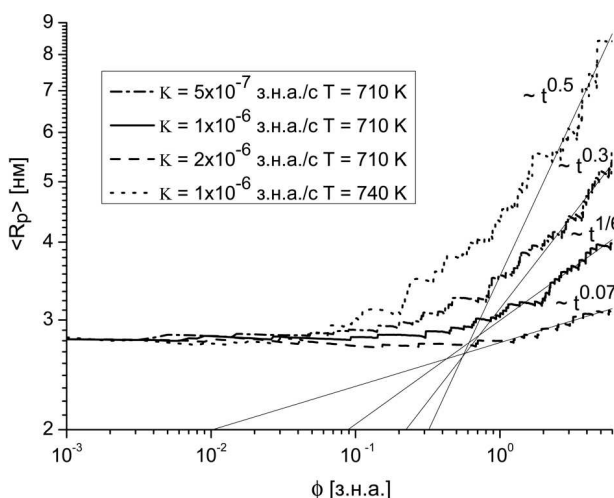


Рис. 7. Еволюція середнього розміру преципітатів $\langle R_p \rangle$ від дози опромінення ϕ для відпаленого сплаву Fe-30%Cr-5%Al при різних умовах опромінення

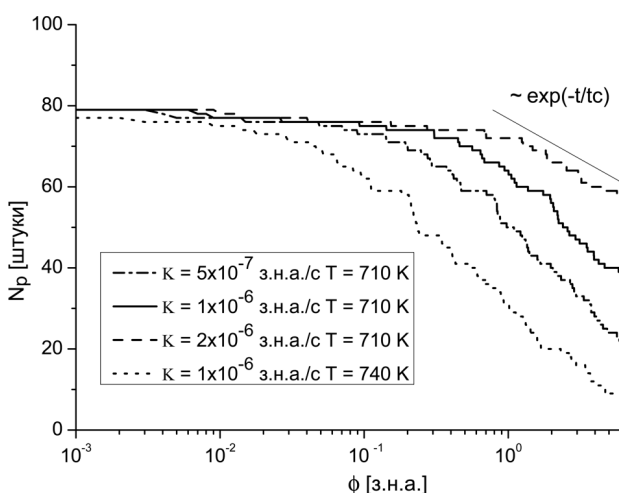


Рис. 8. Еволюція кількості преципітатів N_p від дози опромінення ϕ для відпаленого сплаву Fe-30%Cr-5%Al при різних умовах опромінення

гічний ефект спостерігається при зниженні швидкості набору дози до $5 \cdot 10^{-7}$ з.н.а./с (пор. суцільну та штрих-пунктирну криві на рис. 7, 8). Збільшення швидкості набору дози до $2 \cdot 10^{-6}$ з.н.а./с навпаки уповільнює процеси взаємодії преципітатів, що є результатом домінантної балістичної дифузії (пор. суцільну та штрихову криві на рис. 7, 8). Таким чином, конкуренція термічного та радіаційно-стимульованого балістичного потоків контролює динаміку мікроструктурних змін та статистичні

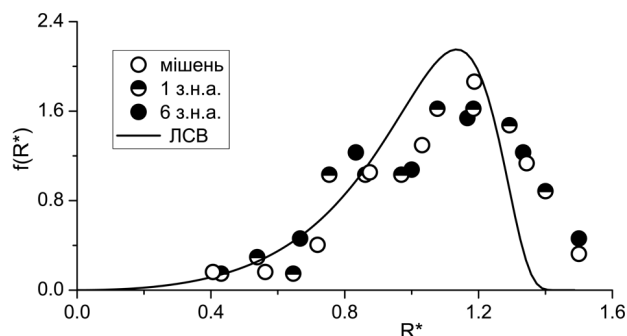


Рис. 9. Розподіли преципітатів за розмірами $f(R^*)$ для відпаленого сплаву Fe-30%Cr-5%Al та опромінюваного при $T = 710$ К, $\kappa = 10^{-6}$ з.н.а./с при різних дозах опромінення ϕ

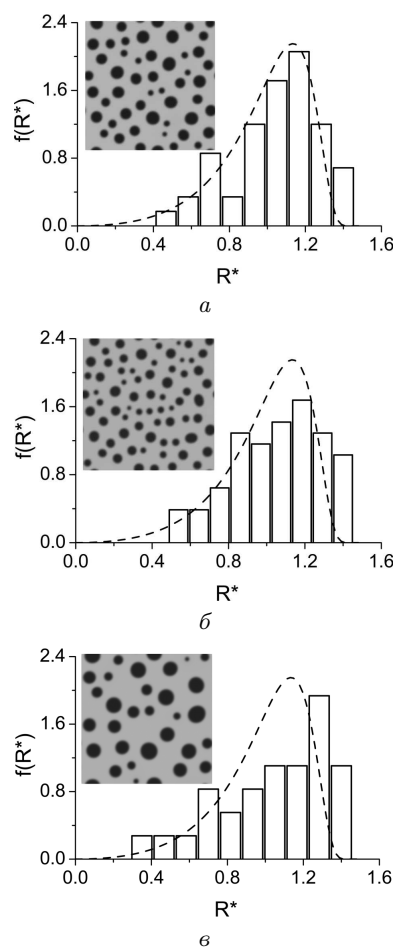


Рис. 10. Розподіли преципітатів за розмірами $f(R^*)$ для опроміненого при дозі опромінення $\phi = 6$ з.н.а. сплаву Fe-30%Cr-5%Al при: а – $T = 710$ К, $\kappa = 5 \cdot 10^{-7}$ з.н.а./с; б – $T = 710$ К, $\kappa = 2 \cdot 10^{-6}$ з.н.а./с; в – $T = 740$ К, $\kappa = 10^{-6}$ з.н.а./с.

властивості преципітатів: збільшення температури опромінення або зменшення швидкості набору дози приводить до збільшення середнього розміру преципітатів та зменшення їх кількості.

Наприкінці розділу проаналізуємо вплив дози опромінення, та умов опромінення на розподіл преципітатів α' -фази за розмірами. На рис. 9 наведено результати щодо розподілів преципітатів за розмірами $f(R^*)$ для відпаленого сплаву Fe-30%Cr-5%Al та опромінюваного при $T = 710$ K, $K = 10^{-6}$ з.н.а./с при різних накопичених дозах опромінення ϕ .

Видно, що розподіл $f(R^*)$ залишається універсальним при збільшенні накопиченої дози. Отримані числові дані досить не погано узгоджуються із розподілом Ліфшиця–Сльозова–Вагнера (ЛСВ) [51, 52], поданим суцільною кривою. Відмінність полягає в тому, що отримані розподіли преципітатів α' -фази в результаті моделювання є ширшими за ЛСВ та зміщені в бік великих R^* . Цей ефект може бути пов'язаний із вибором порога концентрації хрому x_{Cr}^c , для визначення розмірів преципітатів.

Ілюстрації просторового розподілу концентрації хрому та відповідні розподіли преципітатів за розмірами при різних умовах опромінення подано на рис. 10. Штрихові криві відповідають розподілу ЛСВ. З отриманих результатів випливає, що при малих значеннях швидкості дефектоутворення (рис. 10, а) числовий розподіл майже ідеально співпадає з розподілом ЛСВ, що є результатом домінантної термічної дифузії у зміні мікроструктури матеріалу. Збільшення швидкості набору дози приводить до ефектів, розглянутих на рис. 9: збільшення кількості преципітатів із розмірами вище за середній (рис. 10, б). Тут в результаті домінантного балістичного опромінення відбувається дрібнення преципітатів (середній розмір стає меншим, як показано на рис. 7). Підвищення температури опромінення суттєво прискорює процеси мікроструктурних перетворень (див. обговорення результатів на рис. 7, 8). В результаті кількість преципітатів суттєво зменшується і отриманий розподіл відрізняється від ЛСВ розподілу (рис. 10, в). Таким чином, умови опромінення унаслідок конкуренції термічної дифузії та балістичного перемішування визначають не лише динаміку мікроструктурних перетворень, а й статистичні властивості преципітатів α' -фази.

4. Висновки

У цій роботі ми провели теоретичні дослідження впливу температури опромінення та швидкості пошкоджень на еволюцію мікроструктури сплавів Fe–Cr–Al та статистичні властивості преципітатів α' -фази в умовах сталої дії опромінення.

У рамках лінійного аналізу на стійкість встановлено фазові діаграми, які ілюструють область значень параметрів системи випадіння преципітатів хрому. Показано, що додавання алюмінію збільшує критичну температуру стійкості преципітатів та розширює інтервал концентрації хрому для реалізації процесів фазового розпарування. Встановлено, що балістичне перемішування, індуковане опроміненням, обмежує область параметрів стійкості преципітатів на малих температурах.

Використовуючи підходи числового моделювання проаналізовано вплив умов опромінення на еволюцію преципітатів хрому, які були в неопромінюваній системі, та їх статистичні характеристики. Показано, що конкуренція термічної дифузії та балістичного перемішування контролює мікроструктуру сплаву впродовж опромінення. Виявлено, що збільшення температури опромінення приводить до таких самих ефектів, як і зменшення швидкості дефектоутворення: прискорення динаміки фазового розпаду, збільшення середнього розміру преципітатів та зменшення їх кількості. Цей ефект пояснюється конкуренцією між балістичним перемішуванням, відповідальним за нестабільність однорідної конфігурації, і термодинамічною силою, що пригнічує таку нестабільність.

Отримані в роботі результати щодо впливу умов опромінення та статистичних характеристик преципітатів α' -фази узгоджуються з результатами попередніх досліджень [35, 36, 47].

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України, грант № 0124U000551.

1. J.F. Collins, F.C. Robertshaw. Advanced long-life reactor fuel cladding and structural materials development. *Sixth Annu. Rep. – High Temp. Mater. Programs Part A – GEMP* **475A**, 143 (1967).
2. P. Wang, Y. Qiao, W. Qi, S. Du, Z. Liu, F. Meng, X. Zhang, K. Wang, Q. Li, Z. Yao *et al.* Preparation and properties study of Cr on Fe–Cr–Al cladding materials. *Frontiers in Materials* **8**, 621086 (2021).
3. B.A. Pint, K.A. Terrani, M.P. Brady, T. Cheng, J.R. Keiser. High temperature oxidation of fuel cladding candidate

- materials in steam-hydrogen environments. *J. Nucl. Mater.* **440**, 420 (2013).
4. S.E. Sadique, A.H. Mollah, M.S. Islam, M.M. Ali, M.H.H. Megat, S. Basri. High-temperature oxidation behavior of iron–chromium–aluminum alloys. *Oxidation of Metals* **54**, 385 (2000).
5. E.A. Gulbransen, K.F. Andrew. Oxidation Studies on the iron–chromium–aluminum heater alloys. *J. Electrochem. Soc.* **106**, 294 (1959).
6. K.A. Unocic, Y. Yamamoto, B.A. Pint. Effect of Al and Cr content on air and steam oxidation of Fe–Cr–Al alloys and commercial APMT alloy. *Oxidation of Metals* **87**, 431 (2017).
7. S.A. Briggs, P.D. Edmondson, K.C. Littrell, Y. Yamamoto, R.H. Howard, C.R. Daily *et al.* A combined APT and SANS investigation of α' phase precipitation in neutron-irradiated model Fe–Cr–Al alloys. *Acta Materialia* **129**, 217 (2017).
8. K.G. Field, S.A. Briggs. *Radiation Effects in Fe–Cr–Al Alloys for Nuclear Power Applications* (Elsevier, 2020).
9. S.S. Brenner, M.K. Miller, W.A. Soffa. Spinodal decomposition of iron-32 at.% chromium at 470 °C. *Scripta Metallurgica* **16**, 831 (1982).
10. S. Novy, P. Pareige, C. Pareige. Atomic scale analysis and phase separation understanding in a thermally aged Fe–20 at.% Cr alloy. *J. Nucl. Mater.* **384**, 96 (2009).
11. X. Xu, J. Odqvist, M.H. Colliander, M. Thuvander, A. Steuwer, J.E. Westraadt, S. King, P. Hedström. Structural characterization of phase separation in Fe–Cr: a current comparison of experimental methods. *Metallurgical and Materials Transactions A* **47**, 5942 (2016).
12. Z. Yang, Z. Wang, C. Xia, M. Ouyang, J. Peng, H. Zhang, X. Xiao. Aluminum suppression of α' precipitate in model Fe–Cr–Al alloys during long-term aging at 475 °C. *Mater. Sci. Engineer.: A* **772**, 138714 (2020).
13. L. Malerba, A. Caro, J. Wallenius. Multiscale modeling of radiation damage and phase transformations: The challenge of FeCr alloys. *J. Nucl. Mater.* **382**, 112 (2008).
14. K. Chang, F. Meng, F. Ge, G. Zhao, S. Du, F. Huang. Theory-guided bottom-up design of the Fe–Cr–Al alloys as accident tolerant fuel cladding materials. *J. Nucl. Mater.* **516**, 63 (2019).
15. S. Chen, Y. Li, S. Shi, S. Jin *et al.* Quantitative phase-field simulation of composition partition and separation kinetics of nanoscale phase in Fe–Cr–Al alloy. *J. Nanomaterials* **2019**, (2019).
16. J. Lee, K. Park, K. Chang. Effect of al concentration on the microstructural evolution of Fe–Cr–Al systems: A phase-field approach. *Metals* **11**, 4 (2020).
17. L. Wu, J. Qin, V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko, O.B. Lysenko. Phase field modeling microstructural evolution of Fe–Cr–Al systems at thermal treatment. *Frontiers in Energy Research* **11**, 1088742 (2023).
18. A.T. Dinsdale. SGTE data for pure elements. *Calphad* **15**, 317 (1991).
19. G. Martin. Phase stability under irradiation: Ballistic effects. *Phys. Rev. B* **30**, 1424 (1984).
20. V.G. Vaks, V.V. Kamyshenko. On the theory of open systems: Statistical thermodynamics and decomposition type phase transitions for the model of an alloy under irradiation. *Phys. Lett. A* **177**, 269 (1993).
21. S. Matsumura, Y. Tanaka, S. Müller, C. Abromeit. Formation of precipitates in an ordering alloy and their dissolution under irradiation. *J. Nucl. Mater.* **239**, 42 (1996).
22. C. Abromeit, H. Wollenberger, S. Matsumura, C. Kinoshita. Stability of ordered phases under irradiation. *J. Nucl. Mater.* **276**, 104 (2000).
23. R.A. Enrique, P. Bellon. Compositional patterning in systems driven by competing dynamics of different length scale. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2885 (2000).
24. R.A. Enrique, P. Bellon. Compositional patterning in immiscible alloys driven by irradiation. *Phys. Rev. B* **63**, 134111 (2001).
25. R.A. Enrique, K. Nordlund, R.S. Averback, P. Bellon. Simulations of dynamical stabilization of Ag–Cu nanocomposites by ion-beam processing. *J. Appl. Phys.* **93**, 2917 (2003).
26. R.A. Enrique, P. Bellon. Nonequilibrium fluctuations, effective temperature, and effective interactions driven by irradiation of alloys. *Phys. Rev. B* **70**, 224106 (2004).
27. D.O. Kharchenko, V.O. Kharchenko, I.O. Lysenko. Pattern selection processes and noise induced pattern-forming transitions in periodic systems with transient dynamics. *Open Physics* **9**, 698 (2011).
28. D.O. Kharchenko, V.O. Kharchenko. Modeling phase decomposition and patterning in binary alloy systems subjected to neutron irradiation. *Radiation Effects and Defects in Solids* **171**, 819 (2016).
29. D.O. Kharchenko, V.O. Kharchenko, Y.M. Ovcharenko, O.B. Lysenko, I.A. Shuda, L. Wu, R. Pan. Phase field modelling voids nucleation and growth in binary systems. *Cond. Matter Phys.* **21**, 1 (2018).
30. R. Averback, P. Bellon, S.J. Dillon. Phase evolution in driven alloys: An overview on compositional patterning. *J. Nucl. Mater.* **553**, 153015 (2021).
31. D.O. Kharchenko, A. Dvornichenko. Phase separation in binary systems with internal multiplicative noise. *Physica A: Stat. Mech. Appl.* **387**, 5342 (2008).
32. S.I. Golubov, A. Barashev, R.E. Stoller. Radiation Damage Theory. In: *Comprehensive Nuclear Materials*. Edited by R.J.M. Konings (Elsevier, 2012).
33. G.S. Was. *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys* (Springer, 2017).
34. J.E. Hilliard. In *Phase Transformations*. Edited by H.I. Aronson (American Society for Metals, Metals Park, 1970).
35. Z. Yan, S. Shi, Y. Li, J. Chen, S. Maqbool. Vacancy and interstitial atom evolution with the separation of the nanoscale phase in Fe–Cr alloys: Phase-field simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 3611 (2020).

36. L. Liang, Z.G. Mei, Y.S. Kim, M. Anitescu, A.M. Yacout. Three-dimensional phase-field simulations of intragranular gas bubble evolution in irradiated U-Mo fuel. *Comput. Mater. Sci.* **145**, 86 (2018).
37. G. Demange, L. Lunéville, V. Pontikis, D. Simeone. Prediction of irradiation induced microstructures using a multi-scale method coupling atomistic and phase field modeling: Application to the AgCu model alloy. *J. Appl. Phys.* **121**, 125108 (2017).
38. C. Huang, M.O. de La Cruz, B.W. Swift. Phase separation of ternary mixtures: Symmetric polymer blends. *Macromolecules* **28**, 7996 (1995).
39. K. Wu, J. Morral, Y. Wang. A phase field study of microstructural changes due to the Kirkendall effect in two-phase diffusion couples. *Acta Materialia* **49**, 3401 (2001).
40. M. Norgett, M. Robinson, I.M. Torrens. A proposed method of calculating displacement dose rates. *Nuclear Engineering and Design* **33**, 50 (1975).
41. J.H. Ke, E.R. Reese, E.A. Marquis, G.R. Odette, D. Morgan. Flux effects in precipitation under irradiation – Simulation of Fe–Cr alloys. *Acta Materialia* **164**, 586 (2019).
42. D. Terentyev, P. Olsson, T. Klaver, L. Malerba. On the migration and trapping of single self-interstitial atoms in dilute and concentrated Fe–Cr alloys: Atomistic study and comparison with resistivity recovery experiments. *Computat. Mater. Sci.* **43**, 1183 (2008).
43. S. Kim, W. Buyers. Vacancy formation energy in iron by positron annihilation. *J. Phys F: Metal Phys.* **8**, L103 (1978).
44. C. Kittel, P. McEuen. Introduction to solid state physics. (John Wiley & Sons, 2018).
45. D. Terentyev, S. Hafez Haghighat, R. Schaublin. Strengthening due to Cr-rich precipitates in Fe–Cr alloys: Effect of temperature and precipitate composition. *J. Appl. Phys.* **107**, 061806 (2010).
46. V. Ogorodnikov, A. Rakitskii, Y.I. Rogovoi. Calculation of the vacancy formation energy of metals. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram. (Engl. Transl.); (United States)* **27**, 55 (1988).
47. K.G. Field, X. Hu, K.C. Littrell, Y. Yamamoto, L.L. Snead. Radiation tolerance of neutron-irradiated model Fe–Cr–Al alloys. *J. Nucl. Mater.* **465**, 746 (2015).
48. L.Q. Chen, J. Shen. Applications of semi-implicit Fourier-spectral method to phase field equations. *Computer Physics Communications* **108**, 147 (1998).
49. C. Canuto, M. Hussaini, A. Quarteroni, A.Z. Thomas. *Spectral Methods in Fluid Dynamics* (Springer-Verlag, 1988).
50. S.B. Biner. *Programming Phase-Field Modeling* (Springer, 2017).
51. I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov. *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
52. C. Wagner. Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (Ostwald-Reifung). *Z. Elektrochem.* **65**, 581 (1961).

Received 29.05.24

V.O. Kharchenko, D.O. Kharchenko,
A.V. Dvornichenko, B.O. Lysenko, S.V. Kokhan

SIMULATION OF MICROSTRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN Fe–Cr–Al ALLOYS UNDER NEUTRON IRRADIATION

Theoretical studies of the influence of irradiation conditions on the microstructure evolution in Fe–Cr–Al alloys and the statistical properties of α' -phase precipitates have been carried out. In the framework of the stability analysis, phase diagrams that describe the range of parameters for the implementation of the precipitation processes during thermal annealing and irradiation are determined. Numerical simulation is applied to study the influence of the irradiation on the kinetics of precipitates and the changes in their statistical characteristics. It is shown that the temperature growth at the irradiation leads to the same effects as a damage rate reduction owing to the competition between the ballistic mixing, which is responsible for the instability of homogeneous configuration, and the thermodynamic force that suppresses such an instability.

Keywords: phase separation, secondary phase precipitates, neutron irradiation, numerical simulation.