

Міністерство освіти і науки України  
Державний заклад «Південноукраїнський національний  
педагогічний університет імені К. Д. Ушинського»  
Фізико-математичний факультет

Гохман Олександр Рафаїлович

Совкова Тетяна Сократівна

## РЕКОМЕНДАЦІЇ

до практичних занять з дисципліни  
«РАДІАЦІЙНЕ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО»

**УДК: 531.3-047.58:621.039.51**

Друкується за рішенням вченої ради Державного закладу «Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К. Д. Ушинського» (протокол №11 від 25 травня 2023 року).

**Прикладна фізика та наноматеріали:** Методичні рекомендації до практичних занять з навчальної дисципліни ОК 05 «Радіаційне матеріалознавство» для здобувачів 1 року навчання спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензенти:

**Писаренко Олександр Миколайович**, кандидат фізико-математичних наук, доцент, завідувач кафедри фізики Одеської державної академії будівництва та архітектури.

**Гоцульський Володимир Якович**, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Методичні рекомендації до практичних робіт з навчальної дисципліни ОК 05 «Радіаційне матеріалознавство» для здобувачів 1 року навчання спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Поданий у методичних рекомендаціях матеріал висвітлює базові поняття, закономірності та закони радіаційного пошкодження металів, напівпровідників, радіаційних дефектів та їх конфігураційних профілів, кінетики відпалу радіаційних дефектів, радіаційно-стимульованих процесів, радіаційної фізики полімерів як наукової основи для сучасних радіаційних технологій модифікації функціональних матеріалів.

**Ключові слова:** радіаційне матеріалознавство, радіаційні дефекти, кінетика відпалу радіаційно-стимульованих пошкоджень.

## ЗМІСТ

Вступ .....	4
1. Практична робота №1. Вирішення практичних завдань. Моделювання каскадної стадії опромінення за допомогою програми Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM).....	5
2. Практична робота №2. Вирішення практичних завдань. Дослідження флуктаційної та детерміністської стадій кінетики точкових дефектів методом кластерної динаміки.....	14

## ВСТУП

Навчальна дисципліна ОК 05 «Радіаційне матеріалознавство» для здобувачів вищої освіти 1 року навчання за третім (освітньо-науковим) рівнем спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали за навчальним планом розрахована на 3 кредити загальною кількістю 90 годин. Аудиторні заняття – 24 годин (лекції – 20 годин, практичні заняття – 4 години), 56 годин та 10 годин відведено, відповідно, на самостійну роботу та індивідуальну роботу аспірантів. Зміст навчальної дисципліни розділено за програмою на два змістових модуля, перший з яких присвячено основам радіаційної фізики металів та їх сплавів, а другий – радіаційній фізиці полімерів та напівпровідників. Методичні рекомендації до дисципліни «Радіаційне матеріалознавство» охоплюють питання впливу нейтронного, іонного та електронного опромінення на дефектну структуру твердих тіл та відповідають програмі практичних занять. В практикумі представлено 2 практичні роботи, що за програмою навчальної дисципліни розраховано на 4 годин аудиторної роботи. Зміст практичних робіт потребує базових теоретичних знань з дисципліни «Радіаційне матеріалознавство» та спирається на університетський курс загальної та теоретичної фізики.

Розроблений цикл практичних занять є основою для подальшого вивчення дисципліни ОК6 «Механізми старіння матеріалів та приладів».

## Практична робота №1

### Тема практичного заняття:

Моделювання каскадної стадії опромінення за допомогою програми Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM).

### Комп'ютерне забезпечення заняття:

Програма Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM).

### Мета практичного заняття:

Дослідити каскадну (нуклеаційну) стадію кінетики точкових дефектів у процесі опромінення.

### Теоретичні відомості.

Опромінення нейтронами, іонами та електронами спричинює каскадну (нуклеаційну), детерміністську стадію та стадію Оствальда. Предметом даного практичного заняття є дослідження каскадної (нуклеаційної) стадії за допомогою програми Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM).

Кількісна оцінка величини пошкодження числом зміщень, що зумовлені енергетичними взаємодіями частинок опромінення з атомами речовини, важлива для широкого кола фундаментальних наук і прикладних інженерних програм, починаючи від фізики напівпровідників до ядерної енергетики [1]. Кінчін та Піз [2] розробили основу для першої моделі розрахунку зміщень на атом ( $dpa$ ), враховуючи передачу кінетичної енергії частинки атомам тіла, необхідну для їх зміщення з вузлів кристалічної решітки (порогова енергія зміщення), що залежна від матеріалу. Існуючий міжнародний стандарт для кількісного визначення зазначеної величини в опромінених матеріалах заснован на більш ніж 40-річному віці комп'ютерного моделювання бінарних зіткнень іонів в твердих речовинах [3,4]. Прогнозована кількість атомних зміщень ( $N_d$ ) як функція каскадної енергії, або функція пошкодження, розглядається в цієї моделі. Енергія пошкодженням на один іон визначається як загальна енергія іонів мінус енергія, що втрачається на електронні взаємодії

(енергія іонізації). Типові значення  $E_d$  для різних матеріалів знаходяться у діапазон від 20 до 100 еВ [5,6]. Це по суті модель Кінчіна-Піза, за винятком оригінального члена кінетичної енергії, якій був замінений на енергією пошкодження для врахування ефектів іонізації, а коефіцієнт 0,8 було введено, щоб врахувати більш реалістичні міжатомні потенціали. Важливість обчисленого параметра  $d_{pa}$  полягає в тому, що він є відправною точкою для розрахунків практично всіх радіаційних ефектів в твердих матеріалах, що полегшує кількісні порівняння різних матеріалів, опромінених одним джерелом опромінення, а також матеріалів, що опромінені в різних джерелах опромінення, таких як електронне, іонне та нейтронне опромінення [1–8]. Оцінка пошкодження також має велике значення при обробці сучасних матеріалів сфокусованими пучками іонів або при опроміненні наноматеріалів [9,10]. Однак, протягом кількох десятиліть було визнано, що значення  $d_{pa}$ , що розраховується для енергетичних каскадів у чистих металах, з одного боку, переоцінює кількість стійких дефектів у 3-4 рази [11–14], а з іншого боку – занижує кількість зміщених атомів (атоми, постійно витіснені з їхнього початкового положення у решітки для заміни атома в іншому положенні) [13,15,16], що відбувається в результаті каскаду. Навіть хоча початковий ефект відбувається в нанометричному масштабі, також було підраховано, що він може призвести до таких макроскопічних наслідків як 5-річне зниження терміну служби корпусу ядерного реактора під тиском, що піддається дуже високому тепловому потоку [17]. Про схожі тенденції також повідомлялося для інтерметалічних сплавів [18] та кераміки [19–21].

Каскад зміщення може бути викликаний пролітаючим нейтроном або іншою частинкою з високою енергією (1 МеВ або більше). Перший атом решітки, що отримує енергію віддачі, називається первинним ударним атомом. Зверніть увагу, як спочатку, коли атоми сильно збуджені, багато з них витісняються зі своїх вузлів у решітки. Втім, по мірі того, як каскад починає термічно врівноважуватися з навколишнім середовищем, майже всі атоми відновлюють свої положення в ідеальній структурі решітки. Кількість

кінцевих дефектів, що утворюються, набагато менша, а кількість атомів, що заміщують інші атоми, набагато більша, ніж прогнозується на основі простих лінійних каскадних моделей зіткнень, таких як модель NRT-dpa.

Процеси атомних зіткнень є фундаментальними для багатьох передових технологій матеріалів, таких як електронна мікроскопія, обробка напівпровідників і виробництво ядерної енергії. Численні експериментальні дослідження та дослідження методом комп'ютерного моделювання протягом останніх кількох десятиліть забезпечують фізичну основу для розуміння процесів атомного масштабу, що відбуваються під час первинного переміщення. Існуючий міжнародний стандарт для кількісного визначення енергії пошкодження частинок, модель зміщень Норгетта-Робінсона-Торренса на атом (NRT-dpa), на сьогоднішній день має кілька добре відомих обмежень. Зокрема, кількість радіаційних дефектів, що утворюються енергетичними каскадами в металах, становить лише  $\sim 1/3$  прогнозу NRT-dpa, тоді як кількість атомів, залучених до зміщення атомів, приблизно в 30 разів перевищує значення dpa. Тут ми пропонуємо нові додаткові оцінки результатів зміщення (скоригована атермічна рекомбінація dpa, arc-dpa) та функції атомного змішування, які розширюють NRT-dpa, надаючи більш фізично реалістичні описи створення первинного дефекту в матеріалах і можуть стати додатковим стандартним заходом для кількісної оцінки радіаційного ураження.

Вплив внутрішньокаскадної рекомбінації на утворення дефектів.

Фізичною основою моделі NRT-dpa утворення дефектів при високих енергіях є посилена рекомбінація дефектів

Фізичною основою для надмірного прогнозування за моделлю NRT-dpa утворення дефектів при високих енергіях є посилена рекомбінація дефектів безпосередньо в каскадах енергетичних зміщень. Симуляції бінарних зіткнень, що використовуються як основа Моделі NRT-dpa 3, були зосереджені на фазі зіткнення у процесі каскадної стадії, не враховували динаміку каскадної еволюції при падінні швидкості атомів до швидкості звуку ( $\sim 5$  eV) і нижче, коли взаємодія багатьох тіл стає актуальною.

В енергетично щільних каскадах, локальне плавлення явно відіграє важливу роль в утриманні дефектів структури. Зі збільшенням енергії первинного вибитого атома, процес зміщення дає все більше дефектів Френкеля (пари вакансій і міжвузлів), які просторово близькі до інших дефектів.  $\sim 10$ – $100$  стрибків на атом під час фази каскадного охолодження протягом  $1$ – $10$  пс [14] може викликати значні додаткові процеси рекомбінації по мірі того, як каскадні енергії атомів зменшується після фази зіткнення від  $E_d$  до порогового значення для міграції атомів ( $E_m \sim 0,01$ – $0,3$  еВ для власних міжвузлових атомів і до  $\sim 0,5$ – $1$  еВ для вакансій). Точне моделювання цих спільних ефектів багатьох тіл у каскадах зміщення реалістично виконується за допомогою MD-моделювання [14].

#### **Приклад дослідження каскадної стадії.**

Як джерела опромінення зразків-мішеней були використані протони через їх відносно велику глибину проникнення. Експерименти з протонним опроміненням проводилися в перезарядному прискорювачі (тандемі) лабораторії Наукового центру Leach в Auburn University з використанням протонів  $4$  MeV і під вакуумом  $10^{-4}$  Па. Опромінення проводили при кімнатній температурі ( $25^\circ$  C) для розділення та визначення ефектів опромінення та термічного старіння при  $500^\circ$  C відповідно. Проте, протонне опромінення викликало невелике підвищення середньої температури з  $25^\circ$  C до  $50 \pm 5^\circ$  C.

Пучок протонів був растрований на рівномірно опроміненій площі приблизно  $50$  мм в діаметрі. Для протонного опромінення використовували струм пучка  $4$   $\mu$ A, що може забезпечити потужність дози  $1,25 \times 10^{12}$  протонів  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

Розподіл протонів і радіаційно-індукований профіль зміщення, що створені за допомогою програми Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) [22] для протонів з енергією  $4$  MeV, показані на рис. 1.



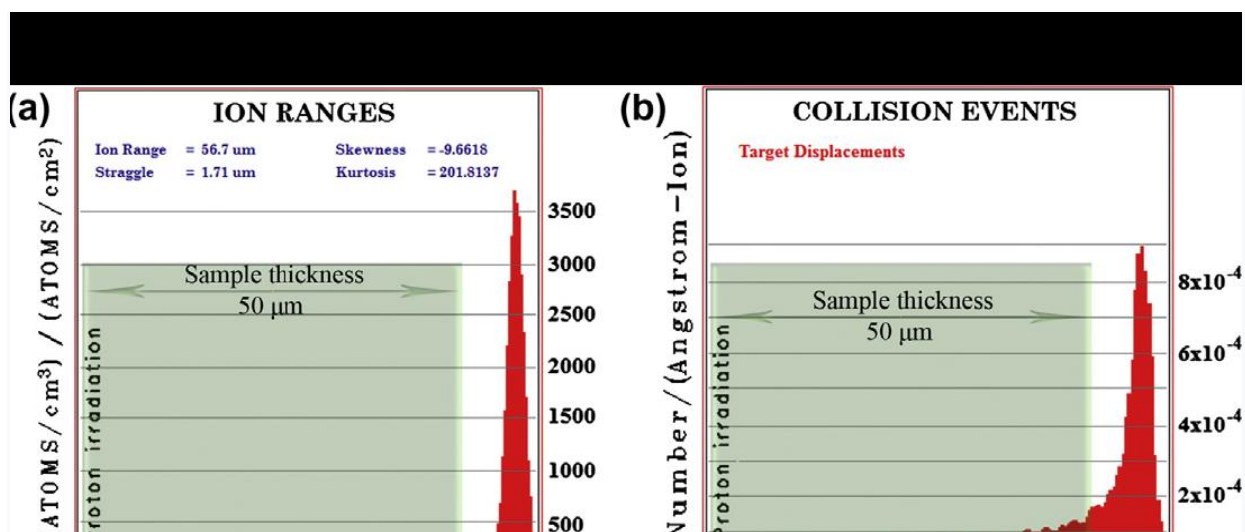


Рис. 1. Результати, отримані з розрахунків SRIM 2008 для протонного опромінення протонами з енергією 4 MeV, що показують: (а) розподіл прольотів протонів протягом опромінення та (б) профіль зміщення мішені після опромінення.

Розподіл протонів і радіаційно-індукований профіль зміщень, що створено за допомогою програми (SRIM) для протонів 4 MeV, показан на рис. 1. Як видно з рис. 1а, для товщини зразка 50 μm, більша частина протонів повністю проникла в зразок. Таким чином, майже рівномірну дозу по всій товщині зразка можна отримати при зазначеному опроміненні. При цьому досягається мінімізація впливу протонної імплантації (рис. 1б). Профіль дози пошкодження по глибині зразка показано на рис. 2.

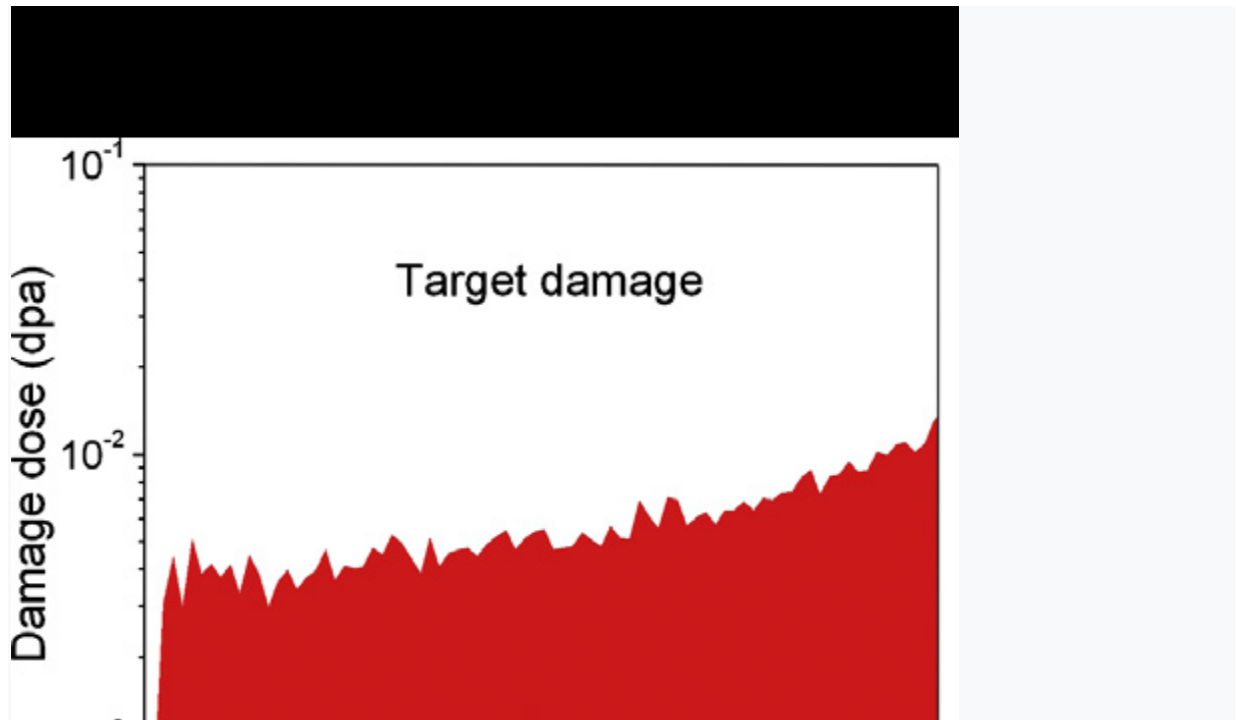


Рис. 2. Профіль дози ураження, викликаного протонним опроміненням уздовж глибина зразка, що показує майже рівномірне пошкодження зразка

Доза протонних іонів у досліджуваних зразках становила 5 мільйонів зміщень на рік, що можна порівняти з типовим 40 рокам опромінення в ядерному реакторі типу Westinghouse (30 мдпа) [23].

### **Завдання.**

1. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза іонами заліза з енергією 0.25 MeV.

2. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза іонами заліза з енергією 0.5 MeV.

3. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза іонами заліза з енергією 0.75 MeV.

4. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза іонами заліза з енергією 1.0 MeV.

5. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза іонами заліза з енергією 1.25 MeV.

6. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза іонами заліза з енергією 1.5 MeV.

7. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза іонами заліза з енергією 1.75 MeV.

8. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза електронами з енергією 0.5, 1.0 та 1.5 MeV.

9. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу, що формуються при бомбардуванні комерційно чистого заліза нейтронів з енергією 0.5, 1.0 та 1.5 MeV.

### **Контрольні питання.**

1. Яким чином моделюється вплив нейтронів на конструкційні метали?
2. Яким чином використовується іонне опромінення для дослідження нейтронного опромінення?
3. Яким чином використовується електронне опромінення для дослідження нейтронного опромінення?
4. Які стадії влвстиві еволюції кластерів в опромінених металах?
5. Яка залежність результатів опромінення від природи опромінення (іони, електрони, нейтрони)?
6. Яка залежність результатів опромінення від енергії електронів?
7. Яка залежність результатів опромінення від енергії іонів?
8. Яка залежність результатів опромінення від енергії нейтронів?

9. Чи спостерігалася подібність результатів електронного, іонного та нейтронного опромінення?

### Список використаних джерел

1. Seitz F., Koehler J. S. Displacement of atoms during irradiation. *Solid State Phys.* (1956) 2, P. 305–448
2. Kinchin, G. H., Pease R. S. The displacement of atoms in solids. *Rep. Prog. Phys.* (1955) 18, P. 1–51.
3. Robinson M. T., Torrens I. M. Computer simulation of atomic displacement cascades in solids in the binary-collision approximation. *Phys. Rev.* (1974) B 9, 5008–5024.
4. Norgett M. J., Robinson M. T., Torrens I. M. A proposed method of calculating displacement dose rates. *Nucl. Eng. Des.* (1975) 33 P. 50–54.
5. Jung, P. in Atomic Defects in Metals, Landolt-Börnstein–Group III Condensed Matter Vol. 25 (eds Ullmaier, H., Ehrhart, P., Jung, P., Schultz, H.) (Springer, New York, 1991).
6. Averbach, R. S. Atomic displacement processes in irradiated metals. *J. Nucl. Mater.* (1994). 216, P. 49–62
7. Farrell K., Mahmood S. T., Stoller R. E., Mansur L. K. An evaluation of low temperature radiation embrittlement mechanisms in ferritic alloys. *J. Nucl. Mater.* (1994) 210, P. 268–281.
8. Jones R. B., Wootton M. R. Surveillance of reactor pressure vessel (RPV) embrittlement in Magnox reactors. In Irradiation Embrittlement of Reactor Pressure Vessels (RPVs) in *Nuclear Power Plants*. Woodhead Publishing Series in Energy (ed Soneda, N), 156–178 (Sawston, UK, 2015).
9. Mayer J., Gianuzzi L. A., Kamino, T., Michael J. TEM sample preparation and FIB-induced damage. *MRS Bull.* (2007). 32, 400
10. Krashennnikov A. V., Nordlund K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *J. Appl. Phys.* (Appl. Phys. Rev.) (2010) 107, 071301

11. Averback R. S., Benedek, R., Merkle K. L. Ion irradiation studies of the damage function of copper and silver. *Phys. Rev.* (1978) B 18, 4156–4171.
12. Jung, P. et al. in 11th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials ASTM STP 782 (eds Brager, H. R. & Perrin, J. S.) 963–982 (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1982).
13. Zinkle S. J., Singh B. N. Analysis of displacement damage and defect production under cascade damage conditions. *J. Nucl. Mater.* (1993). 199, P. 173–191.
14. Stoller R. E. in *Comprehensive Nuclear Materials* Vol. 1 (ed. Konings, R. J. M.) 293–332 (Elsevier, Amsterdam, 2012).
15. Kirk M. A., Blewitt T. H. Atomic rearrangements in in ordered FCC alloys during neutron irradiation. *Metall. Mater. Trans.* (1978) A 9, P. 1729–1737.
16. Kim S. J., Nicolet M. A., Averback R. S., Peak D. Low-temperature ion beam mixing in metals. *Phys. Rev.* (1988) B 37, 38–49.
17. Caro M., Caro A. Spectral effects on defect production in the reactor pressure vessel of a pressurized heavy-water reactor. *Philos. Mag.* (2000) A 80(6), 1365–1378/
18. Diaz de la Rubia T., Guinan M. W., Caro A., Scherrer P. Radiation effects in FCC metals and intermetallic compounds a molecular-dynamics computer-simulation study. *Radiat. Eff. Defects Solids* (1994).130, P. 39–54.
19. Zinkle S. J., Kinoshita C. Defect production in ceramics. *J. Nucl. Mater.* (1997) 251, P. 200–217.
20. Gao F., Weber, W. J. Computer simulation of disordering and amorphization by Si and Au recoils in 3C- SiC. *J. Appl. Phys.* (2001) 89, P. 4275–4281.
21. Devanathan R., Weber W. J. Dynamic annealing of defects in irradiated zirconia-based ceramics. *J. Mater. Res.* (2008).23(3), 593
22. Ziegler J.F, Zeigler., Biersack J.P. SRIM-2008 Program. <www.srim.org>.
23. Nanstad R.K., editor. Integrity of reactor pressure vessel in nuclear power plants: irradiation embrittlement effects. Vienna: IAEA; 2008.

## Практичне заняття №2

### Тема практичного заняття:

Дослідження флуктаційної та детерміністської стадій кінетики точкових дефектів методом кластерної динаміки.

### Комп'ютерне забезпечення заняття:

Програма моделювання еволюції точкових дефектів методом кластерної динаміки.

### Мета практичного заняття:

Дослідити флуктаційну та детерміністську стадії кінетики точкових дефектів методом кластерної динаміки.

### Теоретичні відомості.

Метод кластерної динаміки був запропонований у 30-х роках минулого століття Бокером [1] при дослідженні фазових перетворень води (випаровування та конденсації). Майстер-рівняння CD для замкнутої системи кластерів, у якій мобільними є тільки мономери, було записано у вигляді:

$$\frac{dC_n}{dt} = \beta_{n-1} C_{n-1} + \alpha_{n+1} C_{n+1} - (\beta_n + \alpha_n) C_n$$

де  $C_n$  – концентрація кластерів, які містять  $n$  мономерів;  $\alpha_n$  ( $\beta_n$ ) – коефіцієнт емісії (приєднання) мономера з (до) кластеру розміром  $n$  (розміром кластеру тут і надалі буде вважатися як розмір кластеру в одиницях довжини, так і кількість його мономерів  $n$ ) в одиниці часу. Перший та другий члени у правій частині цього майстер-рівняння відповідають збільшенню кількості кластерів розміром  $n$  в одиниці часу за рахунок приєднання мономера до кластера розміром  $(n-1)$ , та емісії мономера з кластеру розміру  $(n+1)$ , відповідно, а третій член – зменшенню кількості кластерів розміром  $n$  в одиниці часу за рахунок приєднання та емісії мономерів з кластеру розміром  $n$ . Особливості будь-якої системи у методі CD задаються коефіцієнтами приєднання та емісії, а також додатково – функціями зовнішніх джерел та стоків мономерів у

випадку незамкненої системи кластерів. Якщо розміром кластерів не можна нехтувати порівняно з відстанню між ними, то метод CD має бути модифікований за підходом [2] для врахування так званого фрустраційного ефекту.

З 1997 року метод CD плідно використовується у задачах моделювання процесів формування та еволюції дефектної структури в металах та сплавах під дією опромінювання електронами, іонами та нейтронами [3], де кластери точкових дефектів та преципітати мають малі розміри порівняно з середньою відстанню між ними. Щоб збільшити термін служби атомної електростанції важливо передбачити можливість переходу матеріалу корпусу реактора у крихкій стан. Для цього використовуються емпіричні формули, які одержані для зразків, опромінених в науково-дослідницьких реакторах. Однак, здається важливим підтвердити результати цих формул для прогнозування життєвого ресурсу реакторів, досліджуючи фізичні явища, що лежать в основі механізму нейтронної крихкості. У випадку корпусних реакторних сталей з низьким вмістом міді, кластери точкових дефектів є важливим елементом дефектної структури. Ось чому актуальною задачею фізичного матеріалознавства є моделювати зародження і еволюції кластерів точкових дефектів у вказаних реакторних матеріалах.

Найкращий спосіб зробити це – провести моделювання процесів у корпусі атомного реактора з початку до кінця його експлуатації. Але, незважаючи на високі можливості сучасних комп'ютерів, моделювання методом молекулярної динаміки або методом Монте-Карло є неможливим для дослідження поведінки реактора за весь час його експлуатації, особливо враховуючи необхідний розмір репрезентативного об'єму. Дотепер, моделювання методом кластерної динаміки, заснованої на майстер-рівнянні кінетики кластерів, залишається єдиною реальною можливістю дослідження зазначеної задачі. CD потребує знання наборів параметрів, характерних для

матеріалу. Ці параметри можуть бути отримані шляхом атомного моделювання або експериментально.

Перший комплексний аналіз термодинамічних аспектів теоретичного опису фазових переходів першого роду були виконані Гіббсом [4] і Ван дер Ваальсом [5,6]. Була використана термодинамічна теорія Гіббса через 60 років після його розробки для формулювання кінетичної теорії процесів зародження та росту [7–12]. Так званий класична теорія нуклеації, висунута на той час з модифікаціями все ще використовується для інтерпретації експерименту результати процесів фазоутворення, починаючи з метастабільні початкові стани. Метод Ван дер Ваальса був, знову, приблизно через 60 років після його першої формули, винайдено заново Каном і Хілліардом [10,11] з метою розробки теоретико- модель спінодального розпаду. Такий підхід дає зручний спосіб опису фазового перетворення процесів, що починаються з термодинамічно нестабільного вихідного стану. Стан критичних кластерів, а також стан до- та надкритичного кластерів можуть, загалом, відрізнитися від стану остаточної макроскопічної фази. Правильне визначення стану кластерів в залежності від їх розміру для будь-якого довільного початкового стану навколишньої фази є необхідною вимогою для надання адекватного опису кінетики процесу. Втім рішення цього завдання є однією з головних проблем, до якої не знайдено поки що задовільного загального рішення. Проблема виникає в описі як зародження, так і зростання кластерів. Наприклад, ключова проблема в застосуванні будь-якої теорії нуклеації до аналізу експериментальних даних по процесі фазоутворення полягає в специфікації термодинамічні властивості критичного кластера. При високих переохолодженнях (які повинні бути досягнуті для досягнення досить високої швидкості зародження), критичний кластер має розмір порядку нанометрів. З цієї причини прямі експериментальні методи вивчення властивостей критичних кластерів зазвичай не можна використовувати. Тому доводиться робити певні припущення щодо їх властивості або розробляти методи їх визначення. Тут, однак виникають різноманітні проблеми. Проте подібні



проблеми виникають майже в будь-який аналіз фазоутворення, незалежно від конкретного галузі застосування.

При проведенні процедури калібрування моделі CD у [13] використовувалось припущення про те, що тільки поодинокі вакансії та міжвузельні атоми є мобільними, а енергетичні параметри були визначені з порівняння результатів кластерної динаміки з експериментами. В моделі [13] були внесено зміни для урахування як мобільності кластерів, так і їх присутності зразу після каскадної стадії. Оскільки прогностична здатність моделі пов'язана з обґрунтованістю використовуваних параметрів, то в цьому дослідженні енергетичні параметри підбирались не тільки з використанням даних експерименту, але із результатів розрахунків *ab initio*, проведених в [14-16] для  $\alpha$ -заліза. Були використані дані щодо розподілу міжвузельних петель за розміром та їх чисельної щільності у зразках після іонного опромінення при температурі 400 °C і дози 0,2 dpaNRT. Оскільки в [17] прагнули відтворити опромінення пошкодженням тонкої фольги методом TEM, передбачається, що потужність поглинання точкових дефектів границями зерен незначна порівняно з їх поглинанням поверхню зразка. Використовувалися параметри чистого заліза вільного від вуглецю. Однак у [17] під час опромінення може відбуватися імплантація вуглецю в іонному прискорювачі, що раніше спостерігалось на томографічних голках при атомному зондуванні [18]. Крім того, для визначення  $G_j$  в [17] вводиться набір додаткових параметрів ( $f_n^\theta$ ). Результати CD використовуються для пошуку відповідності між даними методів малокутового розсіювання нейтронів (small-angle neutron scattering, SANS) та PAS [18]. Комерційно чисте залізо (<30 ppm вуглецю, середній розмір зерна 250 мкм, чисельна щільність дислокацій  $7 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ ) було опромінено нейтронами в установці Callisto (IPS2) в бельгійському реакторі BR2 (місто Мол, Бельгія). Опромінення з потоком нейтронів  $\approx 9 \times 10^{17} \text{ н/м}^2\text{с}$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ) проводилось при температурі 300 °C. Цей потік відповідає флаксу  $139 \times 10^{-9} \text{ dpa/с}$ . Флюенс нейтронів був у діапазоні від  $1,7 \times 10^{23}$  до  $1,3 \times 10^{24} \text{ н/м}^2$  ( $E > 1 \text{ MeV}$ ), який відповідає діапазону експозиції

нейтронів від 0,026 до 0,19 дра. Дослідження методом TEM виявили наявність SIAC розміром від 2 до 31 нм. Середній діаметр та загальна щільність дислокаційних петель становлять близько 5 нм і  $0,85 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , 7 нм і  $1,3 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$ , і 10 нм і  $4 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$  для 0,051, 0,1 і 0,19 дра, відповідно. Метод TEM не виявив вакансійних пор при вказаних умовах опромінення. Однак, застосування методу SANS довело присутність вакансійних кластерів розміром  $\approx 2$  нм, чисельна щільність та об'ємна частка яких складають  $4 \times 10^{22} \text{ м}^{-3}$  та 0,014%, відповідно. Зі співвідношення загальної експериментальної інтенсивності SANS до її частки, зумовленою ядерною взаємодією нейтронів з ядрами заліза, було визначено так зване A-співвідношення  $\approx 1,4$ , що відповідає передбачуваній вакансійній природі розсіювачів у чистому залізі. За допомогою метода PAS спостерігалось, що під час опромінення VC виростають з утворенням мікропор. Експериментальний час життя позитронів в експериментах PAS відповідають VC з трьома, сім'ю і десятьма вакансіями для доз опромінення 0,026, 0,10 і 0,19 дра, відповідно.

Значення критичного розміру  $n_{cr}$  знайдено з умови максимальної зміни енергії Гіббса,  $G_{v(i)}(n)$  при формуванні VC (SIAC), що містять  $n$  число мономерів:

$$\Delta G_v(n) = -n\Delta\mu_v + 4\pi R_{nv}^2 \gamma \quad (1)$$

$$\Delta G_i(n) = -n\Delta\mu_i + 2\pi R_{ni}^2 E_{eff} \quad (2)$$

Тут  $G_{v(i)}(n)$  записується як у [19] для сферичних і плоских кластерів, відповідно,  $\Delta\mu_{v(i)}$  – різниця хімічного потенціалу мономера в VC (SIAC) та відповідному мономери в матриці залізу,  $R_{nv(i)}$  – радіус VC (SIAC) який містить  $n$  мономерів,  $\gamma$  – питома поверхнева енергія VC,  $E_{eff}$  – енергія дислокації на одиницю довжини.

Значення  $\gamma$  та  $E_{eff}$  можна знайти з рівняння (3) [18] і рівняння (4), відповідно:

$$\gamma = \frac{3\sqrt[3]{2}}{8\pi R_{1v}^2} (E_{fv} - E_{b2v}) \quad (3)$$

$$E_{eff} = \alpha \mu b^2 \quad (4)$$

Тут  $E_{fv}$  - енергія утворення вакансій,  $E_{b2v}$  – енергія зв'язку дівакансій,  $\mu$  – модуль зсуву,  $\alpha$  знаходиться в діапазоні 0,5–1,5,  $b$  - вектор Бюргерса.

Рівняння (5) виводиться з еквівалентності рівняння принципу детального балансу за допомогою різниці в енергії Гіббса кластера розміру  $(n-1)$  і кластер розміру  $n$ , з одного боку і рівняння принципу детального балансу через енергію зв'язку кластера розміру  $n$ ,  $E_{bnv(i)}$ , і концентрацію поодиноких мономерів,  $C_{1v(i)}$ , з іншого боку:

$$\Delta G_{v(i)n-1} - \Delta G_{nv(i)} = E_{bnv(i)} + k_B T \ln C_{1v(i)} \quad (5)$$

З рівнянь (3), (4) і (5) отримані рівняння (6) і (7):

$$\Delta \mu_v + 4\pi(R_{(n-1)v}^2 - R_{nv}^2)\gamma = E_{bnv} + k_B T \ln C_{1v} \quad (6)$$

$$\Delta \mu_i + 2\pi(R_{(n-1)i}^2 - R_{ni}^2)E_{eff} = E_{bnv} + k_B T \ln C_{1i} \quad (7)$$

Критичний розмір  $VC$ ,  $n_{cr\_v}$  і  $SIAC$ ,  $n_{cr\_i}$ , знаходиться з умови максимальної зміни енергії Гіббса,  $\Delta G_{v(i)(n)}$ :

$$n_{cr\_v} = 2 \left( \frac{E_{fv} - E_{b2v}}{E_{b2v} + 3(E_{fv} - E_{b2v})\pi(1 - 2^{-2/3}) + k_B T \ln C_{1v}} \right)^3 \quad (8)$$

$$n_{cr\_i} = \left( \frac{1}{(E_{b2i} + k_B T \ln C_{1i}) / \pi R_{1i} E_{eff} + 2(\sqrt{2} - 1)} \right)^2 \quad (9)$$

Нейтронне опромінення призводить до значної зміни  $C_{1v(i)}$ . Отже, критичний розмір  $n_{cr\_v(i)}$  також змінюється відповідно до рівнянь (8) і (9). Тому вплив результатів каскадної стадії на тривалу поведінку кластерів точкових дефектів може змінюватися з часом опромінення. Рівняння (8) і (9) були використані для аналізу результатів моделювання CD дослідження [20].

Майстер-рівняння CD записується у вигляді наступної жорсткої системи диференціальних рівнянь для випадку нейтронного опромінення:

$$\frac{dC_{1v(i)}}{dt} = \eta G_{dpa} (1 - f_{vcl(i)}) - \frac{4\pi r_{rec} (D_v + D_i) C_{1v} C_{li}}{\Omega_{Fe}} - \rho_d Z_{v(i)} \left( 1 + \frac{6(\rho Z_{v(i)})^{-0.5}}{d} \right) D_{v(i)} (C_{1v(i)} - C_{1v(i)}^e) - 4\beta_{1v(i)}^{v(i)} C_{1v(i)} + 4\alpha_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} - \sum_{n=2} \beta_{nv(i)}^{v(i)} C_{nv(i)} + \sum_{n=3} \alpha_{nv(i)}^{v(i)} C_{nv(i)} + \beta_{2v(i)}^{i(v)} C_{2v(i)} - \sum_{n=2} \beta_{ni(v)}^{v(i)} C_{ni(v)} \quad (10)$$

$$\frac{dC_{2v(i)}}{dt} = G_{2v(i)} + 2\beta_{1v(i)}^{v(i)} C_{1v(i)} - 2\alpha_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} - \beta_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} + \alpha_{3v(i)}^{v(i)} C_{3v(i)} - \beta_{2v(i)}^{i(v)} C_{2v(i)} + \beta_{3v(i)}^{i(v)} C_{3v(i)} \quad (11)$$

$$\frac{dC_{nv(i)}}{dt} = G_{nv(i)} + \beta_{(n-1)v(i)}^{v(i)} C_{(n-1)v(i)} + (\beta_{(n+1)v(i)}^{i(v)} + \alpha_{(n+1)v(i)}^{v(i)}) C_{(n+1)v(i)} - (\beta_{nv(i)}^{v(i)} + \beta_{nv(i)}^{i(v)} + \alpha_{nv(i)}^{v(i)}) C_{nv(i)} \quad \text{for } n > 2, \quad (12)$$

де  $\eta$  - коефіцієнт ефективності, тобто відношення кількості мономерів точкових дефектів в кінці каскадної стадії до загальної кількості цих дефектів, створених на початку цієї стадії,  $f_{vcl}$  ( $f_{icl}$ ) – відношення кількості поодиноких вакансій (міжвузельних атомів), які утворюють VC (SIAC), до загальної кількості вакансій (міжвузельних атомів) наприкінці каскадного етапу,  $\rho_d$  – щільність дислокації,  $d$  – середній розмір зерен,  $\Omega_{Fe}$  – атомний об'єм заліза,  $C_{1v(i)}^e$  – рівноважна термічна концентрація вакансій (міжвузельних атомів),  $D_{v(i)}$  – обчислюється за формулою (13):

$$D_{v(i)} = D_{v(i)0} \exp\left(-\frac{E_{mv(i)}}{k_B T}\right), \quad (13)$$

де  $D_{i0}$ ,  $D_{v0}$  – пре-фактор коефіцієнта дифузії поодинокі вакансії (міжвузельного атому),  $E_{mv}$  ( $E_{mi}$ ) – енергія міграції вакансії (міжвузельного атому),  $\beta_{ni}^{v(i)}$  – коефіцієнт приєднання точкових дефектів плоскими кластерами міжвузельних атомів з радіусом  $r_{ni}$ , який визначається за формулою (14):

$$\beta_{ni}^{v(i)} = \frac{2\pi r_{ni} D_{v(i)} C_{1v(i)} \square Z_n^{v(i)}}{\Omega_{Fe}} \quad (14)$$

де  $Z_{ni}^{v(i)}$  – поправочний коефіцієнт, який визначає захоплення вакансій (міжвузельних атомів) кластера міжвузлів, визначається за формулою (14), де

$\beta_{nv}^{v(i)}$  – коефіцієнт приєднання точкових дефектів сферичним кластером вакансій з радіусом  $R_{nv}$ , обчислений згідно до наближенням дифузійного режиму за формулою (15):

$$\beta_{nv}^{v(i)} = \frac{4\pi R_{nv} D_{v(i)} C_{1v(i)}}{\Omega_{Fe}} \quad (15)$$

$\alpha_{nv(i)}^{v(i)}$  – коефіцієнт емісії однієї вакансії (міжвузельного атому) з кластера вакансій (міжвузельних атомів), обчислений згідно до принципу детальної рівноваги через змінення вільної енергії  $\Delta G_v(n)$  для вакансій та енергію зв'язку кластера міжвузельних атомів  $E_{bni}$ :

$$\alpha_{nv}^v = \beta_{(n-1)v}^v \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_v(n) - \Delta G_v(n-1)}{k_B T}\right) \quad (16)$$

$$\alpha_{ni}^i = \frac{\beta_{(n-1)i}^i}{C_{1i}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{bni}}{k_B T}\right) \quad (17)$$

де  $E_{fv}$  – енергія формування вакансії (міжвузельного атому),  $E_{b2i}$  – енергія зв'язку димера вакансій (міжвузельних атомів).

Розв'язувач LSODA був використаний для безпосередньої інтеграції майстер-рівняння для дослідження системи точкових дефектів, що містить поодинокі вакансії, сферичні VC розміром від 2 до 2000 вакансій, поодинокі SIA і планарні SIAC з розміром від 2 до 4000 SIA.

Параметри матеріалу та  $G_{nv(i)}$  варіювалися для того, щоб досягти максимальної відповідності результатів моделювання до експериментальних даних TEM, SANS і PAS [21], враховуючи експериментальні обмеженості цих методів для феромагнітного заліза.

Таблиця 1.

Матеріальні параметри для чистого заліза

Енергія формування вакансії, $E_{fv}$	1,60 eV	[3]
Енергія зв'язку кластеру з двох вакансій, $E_{b2v}$	0,20 eV	[3]
Енергія міграції вакансії, $E_{mv}$	1,30 eV	[3]

Пре-фактор коефіцієнта дифузії поодиноких вакансій, $D_{v0}$	$0,1 \times 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$	[3]
Енергія формування міжвузельного атому, $E_{fi}$	4,3 еВ	[3]
Енергія зв'язку кластеру з двох міжвузельних атомів, $E_{b2i}$	0,80 еВ	[3]
Енергія міграції міжвузельного атому, $E_{mi}$	0,30 еВ	[3]
Пре-фактор коефіцієнта дифузії міжвузельного атому, $D_{i0}$	$4,0 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	[3]
Радіус рекомбінації, $r_{rec}$	0,65 нм	[3]
Коефіцієнт захвату вакансії дислокаційною сіткою, $z_v$	1,0	[3]
Коефіцієнт захвату міжвузельного атому дислокаційною сіткою, $z_i$	1,2	[3]
Вектор Бюргерса, $b$	0,2 нм	[3]
Щільність дислокації, $\rho_d$	$0,7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	[52]
Середній розмір зерна, $d$	$2,5 \times 10^{-4} \text{ м}^2$	[52]

Таблиця 2.

Розподіл VC і SAIC за кількістю  $n$  мономерів в кінці каскадної стадії відповідно до (6) із врахуванням різниці між значеннями  $G_{дра}$  в (6) і в [17].

$N$	VC $10^{-9} G_{n,v} \text{ dpa/s}$	SAIC $10^{-9} G_{n,i} \text{ dpa/s}$
1	34,3	32
2	0,048	3,5
3	0,048	0,13
4	0,046	0,086
5	0,046	0,049
6	0	0,035

7	4,2	0,026
8	3,3	0
>9	0	0

У процесі еволюції популяція кластерів, система проходить наступні стадії:

– Флуктаційна або нуклеаційна стадія, на якій відбувається утворення кластерів, їх зростання та розпадання. При цьому середній радіус кластерів та їх чисельна густина зростають.

– Детерміністська стадія, на якій спостерігається збільшення середнього радіусу кластерів при їх постійній чисельній густині.

– Стадія Оствальда, на якій великі кластери збільшуються за рахунок малих кластерів. При цьому чисельна густина кластерів зменшується.

#### **Завдання.**

1. Знайти та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу.

2. Визначити розмір критичного кластера.

3. Визначити та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу на флуктаційній стадії.

4. Визначити та побудувати залежність середнього радіуса кластера та чисельної густини кластерів від часу на детерміністській стадії.

5. З аналізу отриманих даних, зробити висновок про те, чи досягла система кластерів стадії Оствальда.

#### **Контрольні питання.**

1. Які існують типи точкових дефектів у твердих тілах?

2. Які стадії властиві еволюції кластерів в опромінених металах, напівпровідників та полімерах?

3. Які межі застосування метода кластерної динаміки?

4. Які основні рівняння кластерної динаміки?

5. Які особливості флуктаційної та детерміністської стадій?

6. Яке визначення критичного кластера?

7. Яким чином інтегрується майстер-рівняння кластерної динаміки?

### Список використаних джерел

1. Becker R., Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys. (Leipzig)* (1935) 416. P. 719-752.
2. Lepinoux J, Sigli C. Precipitate growth in concentrated binary alloys: A comparison between kinetic Monte Carlo simulations, cluster dynamics and the classical theory, *Philosophical Magazine* (2013) A 93. P. 3194-3215.
3. Jourdan T., Bencteux G., Adjanor G. Efficient simulation of kinetics of radiation induced defects: A cluster dynamics approach, *Journal of Nuclear Materials* (2014) 444. 1-3. P. 298–313.
4. Volmer M., *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Dresden/Leipzig, 1939.
5. Frenkel Ya.I., *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford Univ. Press, Oxford, 1946.
6. Zettlemoyer A.C. (Ed.), *Nucleation*, Decker, New York, 1969.
7. Zettlemoyer A.C., *Adv. Colloid Interface Science.* (1977). 7.
8. Gunton J.D., M. San Miguel, Sahni P.S., in: C. Domb, J.L. Lebowitz (Eds.), *Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol. 8, Academic Press, London/New York, 1983. P 269-446.*
9. Skripov V.P., *Metastable Liquids*, Nauka, Moscow, 1972, Wiley, New York, 1974.
10. Cahn J.W., Hilliard J.E. *J. Chem. Phys.* 28 (1959) 258.
11. Cahn J.W., Hilliard J.E. *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 688.
12. Gutzow I.S, Schmelzer J.W.P. *The Vitreous State: Structure, Thermodynamics, Rheology, and Crystallization*, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
13. Duparc A. Hardouin, Moingeon C., Smetniansky-de-Grande N. Barbu A. 2002 *Journal of Nuclear Materials.* 302 (2002) P. 143–155.
14. Fu C.C., Willaime F., Ordejón P. Ab initio study of helium in Fe: Dissolution, migration, and clustering with vacancies *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 175503.



15. Willaime F., Fu C.C., Marinica M.C., Torre J.D. Stability and mobility of self-interstitials and small interstitial clusters in iron *Nucl. Instrum. and Meth. B* 228 (2005) 92.
16. Fu C.C., Torre J.D., Willaime F., Bocquet J.-L., Barbu A. Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron. *Nat. Mater.* 4 (2005) 68.
17. Meslin E., Barbu A., Boulanger L., Radiguet B., Pareige P., Arakaa K., Fu C.C. *J. Nucl. Mater* 382 (2008) P. 190-196.
18. Radiguet B., PhD thesis, Rouen University, 2004.
19. Hirth J.P.; Pound G.M. Condensation and Evaporation (Nucleation and Growth Kinetics) *Progress in Materials Science* (1963) Vol.11, 190
20. Gokhman A., Bergner F. Cluster dynamics simulation of point defect clusters in neutron irradiated pure iron. *Radiat. Eff. and Def. in Solids.* 165 (2010) P. 216-226.
21. Bergner F., Almazouzi A., Hernandez-Mayoral M., Lambrecht M., Ulbricht A. In Combined TEM, PAS and SANS Investigations of Neutron Irradiated Pure Iron, Workshop Proceedings Karlsruhe, Germany, June 4–6, 2007; *Nuclear Energy Agency*, No. 260, OECD, 2008, P. 283–290.