

PACS numbers: 61.72.Bb, 61.72.Cc, 61.72.jd, 61.72.Qq, 61.72.S-, 62.20.F-, 83.50.-v

Аналіза впливу легувальних елементів і температури відпалу на мікроструктуру стопів Zr–Nb–Sn і механічні властивості під час деформацій

В. О. Харченко^{*,**}, Д. О. Харченко^{*}, О. М. Щокотова^{*},
О. Б. Лисенко^{*}, С. В. Кохан^{*}, Д. В. Лейких^{*}, А. В. Дворниченко^{**}

^{*}Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 58,
40000 Суми, Україна

^{**}Сумський державний університет,
вул. Харківська, 116,
40007 Суми, Україна

У статті досліджено динаміку мікроструктурних перетворень та еволюцію ансамблю вакансій під час термічного оброблення стопів Zr–Nb–Sn на основі цирконію з низькою концентрацією легувальних елементів у рамках числового моделювання на основі моделю фазового поля. Вивчено вплив легувальних елементів і температури відпалу на кінетичні та статистичні властивості еволюції мікроструктури, дефектної структури та механічних властивостей стопів. Виявлено, що у процесі термічного оброблення випадають збагачені на Ніобій преципітати β-фази; Станум і рівноважні вакансії з більшою концентрацією сегрегують на межах β-фази поза преципітатами. Встановлено, що підвищення температури відпалу

Corresponding author: V. O. Kharchenko
E-mail: vasiliy.kharchenko@gmail.ua

^{*}*Institute of Applied Physics, NAS of Ukraine,*
58 Petropavlivska Str., 40000 Sumy, Ukraine

^{**}*Sumy State University,*
116 Kharkivs'ka Str., UA-40007 Sumy, Ukraine

Citation: V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, O. M. Shchokotova, O. B. Lysenko, S. V. Kokhan, D. V. Leykykh, and A. V. Dvornychenko, Analysis of the Influence of Alloying Elements and Annealing Temperature on the Microstructure of Zr–Nb–Sn Alloys and Mechanical Properties during Deformations, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 11: 1149–1170 (2025) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.47.11.1149](https://doi.org/10.15407/mfint.47.11.1149)

© Publisher PH 'Akadempriodyka' of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

і/або концентрації Стануму та Ніобію спричиняють утворення преципітатів. Додавання Стануму приводить до утворення більшої кількості дрібних преципітатів, а зменшення концентрації Ніобію значно знижує їхню густину в стопі. Виявлено, що пониження температури відпалу приводить до поліпшення механічних властивостей, а додавання Стануму приводить вищих значень меж пластичності та міцності для стопу.

Ключові слова: метод фазового поля, числове моделювання, преципітати вторинних фаз, статистичні характеристики.

We study the dynamics of microstructural transformations and the evolution of vacancies' ensemble during the heat treatment of Zr–Nb–Sn alloys with a low concentration of alloying elements by the phase-field modelling. An influence of alloying elements and annealing temperature on the kinetic and statistical properties of the evolution of the microstructure, defect structure, and mechanical properties of the alloys is examined. As found, during heat treatment, niobium-enriched β -phase precipitates emerge, while tin and equilibrium vacancies with higher concentration segregate at the boundaries of the β -phase outside the precipitates. As established, increasing the annealing temperature and/or the concentration of tin and niobium induces the precipitates' nucleation. The addition of tin leads to the formation of a larger number of smaller precipitates, while reducing the concentration of niobium decreases significantly their density. As shown, reducing the annealing temperature improves the mechanical properties. An addition of tin results in elevated values of the yield and strength limits for the alloy.

Key words: phase-field method, numerical modelling, precipitates of secondary phases, statistical properties.

(Отримано 21 лютого 2025 р.; остаточн. варіант — 2 липня 2025 р.)

1. ВСТУП

Протягом кількох десятиліть стопи на основі цирконію широко використовуються як оболонкові матеріали завдяки їхньому малому перерізу вбирання теплових нейтронів, добрій пластичності, відмінним корозійній і водневій стійкостям, а також високій механічній міцності. Поліпшені матеріальні властивості цих стопів зумовлено мікроструктурними особливостями, пов'язаними з наявністю Ніобію. Виділення фази β -Nb, яка має об'ємноцентровану кубічну структуру, у матриці α -Zr з гексагональною щільнопакованою структурою сприяє підвищенню корозійної стійкості [1–6].

У комерційних стопах, модифікованих Ніобієм, що використовуються в дослідницьких і промислових реакторах, наприклад ZIRLO, Zr–1% Nb і Zr–2,5% Nb, концентрація Nb варіюється від 1 до 3% мас. на відміну від низького вмісту традиційних елементів (Sn, Fe, Cr, Ni), які додаються для поліпшення фізичних, механічних і корозійних властивостей оболонкових матеріалів.

Було встановлено, що утворення ніобійових (β -Nb) включень значною мірою залежить від додаткових легувальних елементів через їхню високу хемічну реактивність із Цирконієм. Розмір включень β -Nb визначається вмістом додаткових елементів, температурою відпалу та технологією виготовлення. Експериментальні дані щодо статистики утворення включень ніобію дають значення їхнього розміру (діаметра) у діапазоні 13–57 нм з густиною у $(1-4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ за температур у 573–873 К і різного вмісту додаткових легувальних елементів [7–14].

Корозія цирконію гальмується присутністю великої кількості нанорозмірних включень [15–20]. Станум додається для поліпшення міцності матеріалу та його плазучості. Він також знижує швидкість водневої корозії цирконію [21]. Концентрацію Sn у цирконійових стопах обмежено 1,5% мас., оскільки підвищений вміст Стануму негативно впливає на корозійну стійкість. Станум у малих концентраціях зазвичай рівномірно розчинений у матриці та діє як пастка для вакансій, уповільнюючи дифузію атомів Ніобію до включень.

Теоретичні дослідження цирконійових стопів, легованих Станумом і Ніобієм, показують, що атоми Стануму схильні розчинятися в матриці α -Zr, локалізуючи вакансії, тоді як атоми Ніобію формують кластери β -фази та мають відштовхувальну взаємодію з вакансіями [22, 23]. У цьому випадку виникає проблема вивчення локального перерозподілу концентрацій двох видів атомів і вакансій у системах із надмалим вмістом легувальних елементів, коли утворюються включення стабільного розміру. Відомо, що такі включення діють як бар'єри для руху дислокацій, що приводить до підвищення межі плинності матеріалу. Включення β -Nb спричиняють локальні пружні напруження, які впливають на зміну міцності за механічних навантажень і формування площин зсуву під час деформації.

Дослідження розвитку дефектної структури навколо таких включень дає змогу краще зрозуміти особливості взаємодії між включеннями та дефектами під дією зовнішніх навантажень. Загалом, вивчення локального перерозподілу легувальних елементів залишається актуальною проблемою для багатокomпонентних стопів, коли включення вторинної фази впливають на їхні фізичні та механічні властивості. Раніше було показано, що завдяки сильній взаємодії між включеннями та дислокаціями, щільно розподілені включення значно поліпшують механічні характеристики шляхом зміцнення за Орованам [24]; включення можуть збільшувати границю плинності та міцність на розрив, знижуючи пластичність матеріалу [25, 26].

Істотний прогрес у теоретичному вивченні цих ефектів було досягнуто завдяки класичним підходам, розробленим Каном і Хілл'ярдом [27–31], і їхньому узагальненню в межах теорії фазово-

го поля [32–37]. Підхід фазового поля є найпотужнішим методом, що включає термодинамічні потенціали компонентів стопу та концентрації точкових дефектів [32, 34, 35, 38]. Цей метод широко використовується для дослідження фазових перетворень у бінарних і багатокомпонентних стопах під час термічного оброблення з локальним перерозподілом компонентів і дефектів [33, 39, 40]. Його застосовували для аналізу механічної відповіді на зовнішні навантаження [41, 42], а також для опису радіаційних пошкоджень у різних матеріалах, включаючи утворення та ріст дислокаційних петель і порожнин, формування/розчинення вторинних фаз (див., наприклад, [39, 40, 42–46]). Цей метод також було успішно використано для вивчення мартенситного перетворення, індукованого на межі поділу матриця–включення [47, 48]. Зазвичай у моделюванні фазового поля розглядається просторово-часова еволюція концентрації легувальних елементів. Для відповідних числових симуляцій можуть застосовуватися різні обчислювальні методи, такі як метод скінченних різниць, метод Фур'є-перетвору та метод скінченних елементів (див., наприклад, [49] та посилання там).

Більшість результатів моделювань мікроструктурних перетворень методом фазового поля стосується концентрованих стопів (з високим вмістом основних легувальних елементів). Моделювання систем із надмалою концентрацією легувальних елементів стикається з обчислювальними проблемами, пов'язаними з урахуванням ентропійного внеску в термодинамічний потенціал, що набуває дуже малих значень порівняно з іншими внесками у цей потенціал.

У даній роботі проводиться теоретичне дослідження динаміки випадіння преципітатів β -Nb у стопах Zr–Nb–Sn на основі цирконію з малою концентрацією легувальних елементів під час відпалу твердого розчину у рамках теорії фазового поля з використанням методики числового моделювання. Буде встановлено вплив температури відпалу та концентрації легувальних елементів (Ніобію та Стануму) на статистичні характеристики преципітатів і механічні властивості стопів за зовнішніх навантажень.

Роботу організовано наступним чином. У розділі 2 наведено формалізм, який використовується під час моделювання методом фазового поля. У третьому розділі буде проведено аналізу на стійкість однорідних станів щодо неоднорідних збурень з метою встановлення впливу температури відпалу та концентрації домішок на середній період просторового розташування преципітатів β -фази. У четвертому розділі наведено результати числового моделювання. Тут досліджується еволюція середнього розміру преципітатів та їхньої кількості й вплив домішок і температури на статистичні характеристики преципітатів. У п'ятому розділі проводиться аналіз механічних властивостей під час моделювання зовнішніх навантажень для стопів з різною концентрацією елементів за різних температур

відпалу. Основні висновки роботи подано в останньому розділі.

2. МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПОЛЯ

Для опису потрійного стопу Zr–Nb–Sn використовуються атомові концентрації Zr, Nb і Sn як неперервні поля, що еволюціонують у просторі $\mathbf{r}$ і часі t , позначені як $c_\mu(\mathbf{r}, t) = N_\mu(\mathbf{r}, t)/N$, де $\mu = \{\text{Zr, Nb, Sn}\}$, $N_\mu(\mathbf{r}, t)$ — кількість атомів сорту μ , N — загальна кількість атомів. Враховуючи, що атоми Sn виступають пастками для вакансій, розглядається підсистема вакансій, описувана концентрацією $c_v(\mathbf{r}, t) = N_v(\mathbf{r}, t)/N$. Міжвузлові атоми не враховуються безпосередньо через їхню малу концентрацію порівняно з вакансіями. Крім того, оскільки дифузія атомів Nb та Sn відбувається здебільшого за вакансійним механізмом, далі ми нехтуємо внеском міжвузлових атомів у термодинаміці.

Система розглядається у фіксованому об'ємі V із законом збереження маси $\sum_\mu c_\mu = 1$. Рівноважні вакансії не враховуються у балансі маси через їхню малу концентрацію відносно компонентів стопу. У такому випадку повна Гіббсова енергія записується як сума компонентів, що визначають термодинаміку системи [50]:

$$G_{\text{tot}} = G_{\text{Zr-Nb-Sn}} + G_v, \quad (1)$$

де $G_{\text{Zr-Nb-Sn}}$ відповідає властивостям стопу, а G_v — підсистемі вакансій. Молярна Гіббсова енергія стопу задається як

$$G_{\text{Zr-Nb-Sn}} = G^{\text{ref}} + G^{\text{id}} + G^{\text{ex}}. \quad (2)$$

Тут $G^{\text{ref}} = \sum_\mu G_\mu^0 c_\mu$ — Гіббсова енергія, яка визначається потенціалами G_μ^0 з використанням методики CALPHAD [51]:

$$G_{\text{Zr}}^0 = -7829 + 125,65T - 24,16T \ln T - 0,0044T^2 - 34971 / T,$$

$$G_{\text{Nb}}^0 = -8519 + 142,05T - 26,47T \ln T - 0,0002T^2 + 93398 / T,$$

$$G_{\text{Sn}}^0 = 6424,7 - 0,395T - 8,259T \ln T - 0,0168T^2 - 1081244 / T.$$

Доданок $G^{\text{id}} = RT \sum_\mu c_\mu \ln c_\mu$ задає ентропійний внесок, пов'язаний з випадковим перемішуванням атомів, R — газова стала, T — температура, а $G^{\text{ex}} = c_\mu c_v L_{\mu v}(T)$ визначається залежними від температури коефіцієнтами взаємодії [51]:

$$L_{\text{ZrNb}} = 15911 + 3,35T, \quad L_{\text{ZrSn}} = -148022,5 + 19,4074T, \quad L_{\text{NbSn}} = 15439,95.$$

Енергії G_{Zr}^0 і G_{Sn}^0 взято для чистих матеріалів у α -Zr, енергію G_{Nb}^0 обрано для чистого Nb у β -фазі згідно з базою даних SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) [51].

Внесок вакансійної підсистеми записується у вигляді:

$$G_v = G_v^f + G_v^{\text{id}} + G_v^{\text{int}}. \quad (3)$$

Енергія формування вакансій — $G_v^f = \sum_{\mu} G_v^{f,\mu} c_{\mu}^0$, де $G_v^{f,\mu}$ визначає енергію формування вакансій у чистому μ -матеріалі, c_{μ}^0 — номінальна концентрація елемента. Відповідний ентропійний внесок має вигляд $G_v^{\text{id}} = RT c_v \ln c_v$. Складова G_v^{int} описує взаємодію вакансій із атомами стопу і може бути записана у вигляді $G_v^{\text{int}} = c_v \sum_{\mu} c_{\mu} G_{v-\mu}^{\text{int}}$, де $G_{v-\mu}^{\text{int}} = Z^{-1} G_{\text{coh}}^{\mu} + G_v^{f,\mu}$. Тут G_{coh}^{μ} — відповідна енергія когезії, $Z = 12$ — координаційне число.

Загальний вираз для Гіббсової енергії набуває вигляду:

$$\begin{aligned} G_{\text{tot}}(c_{\text{Zr}}, c_{\text{Nb}}, c_{\text{Sn}}, c_v) = & G_{\text{Zr}}^0 c_{\text{Zr}} + G_{\text{Nb}}^0 c_{\text{Nb}} + G_{\text{Sn}}^0 c_{\text{Sn}} + G_v^f c_v + \\ & + RT(c_{\text{Zr}} \ln c_{\text{Zr}} + c_{\text{Nb}} \ln c_{\text{Nb}} + c_{\text{Sn}} \ln c_{\text{Sn}} + c_v \ln c_v) + \\ & + c_{\text{Zr}} c_{\text{Nb}} L_{\text{ZrNb}} + c_{\text{Zr}} c_{\text{Sn}} L_{\text{ZrSn}} + c_{\text{Nb}} c_{\text{Sn}} L_{\text{NbSn}} + c_v (c_{\text{Zr}} G_{v-\text{Zr}}^{\text{int}} + c_{\text{Nb}} G_{v-\text{Nb}}^{\text{int}} + c_{\text{Sn}} G_{v-\text{Sn}}^{\text{int}}). \end{aligned} \quad (4)$$

Функціонал Гіббсової енергії записується у вигляді

$$\mathbf{F} = V_m^{-1} \int dV [G_{\text{tot}}(c_{\mu}, c_v) + \sum_{\mu} \kappa_{\mu} (\nabla c_{\mu})^2 + \kappa_v (\nabla c_v)^2], \quad (5)$$

де V_m — молярний об'єм і враховано градієнтні енергії κ_{μ} та κ_v , які визначаються у такий спосіб: $\kappa = L_{\text{ZrNb}} l^2 / 6$, $\kappa_{\mu} = \kappa_v = \kappa$, $l = \delta_0 / 2$ — довжина когерентності, δ_0 — ширина міжфазної межі. Подальша аналіза ґрунтується на рівняннях Кана–Хілл'яра:

$$\partial_t c_{\mu} = \nabla \sum_{\mu} M_{\mu,v} \nabla \left(\frac{\delta \mathbf{F}}{\delta c_{\mu}} \right), \quad (6)$$

де $M_{\mu,v}$ — коефіцієнти мобільності. Для опису реалістичної картини випадіння преципітатів β -Nb у стопах Zr–Nb–Sn з малою концентрацією домішок будемо розглядати динаміку концентраційних полів c_{Zr} і c_{Sn} (разом із динамікою поля вакансій c_v), а концентрацію c_{Nb} будемо визначати із закону збереження маси. Такий підхід уможливорює моделювати кінетику розпаду фаз у стопах Zr–Nb–Sn, уникаючи сингулярностей у хемічному потенціалі. Подібний метод був успішно застосований для дослідження процесів утворення та росту преципітатів β -Nb у стопах на основі цирконію [52, 53].

Відповідно до стандартного підходу фазового поля для фазового розпаду в потрійних системах, ми використовуємо мікроскопічні дифузійні рівняння Онсагерового типу, запропоновані Хачатуряном [30]. Використовуючи раніше одержаний формалізм, наведений у роботах [54–57], ми одержуємо таку систему зв'язаних нелінійних рівнянь, що включає всі дифузійні потоки від усіх компонентів, як це було показано в [58]:

$$\begin{aligned} \partial_t c_{Zr} &= \nabla \left[M_{Zr,Zr} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{Zr}} \right) + M_{Zr,Sn} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{Sn}} \right) \right], \\ \partial_t c_{Sn} &= \nabla \left[M_{Sn,Sn} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{Sn}} \right) + M_{Zr,Sn} \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_{Zr}} \right) \right], \quad \partial_t c_v = \nabla M_v \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c_v} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Коефіцієнти хемічної рухливості $M_{Zr,Zr}$, $M_{Sn,Sn}$ і $M_{Zr,Sn}$ визначаються наступним чином [58, 59]:

$$\begin{aligned} M_{Zr,Zr} &= c_{Zr} [(1 - c_{Zr})^2 M_{Zr} + c_{Zr} c_{Sn} M_{Sn} + c_{Zr} c_{Nb} M_{Nb}], \\ M_{Sn,Sn} &= c_{Sn} [(1 - c_{Sn})^2 M_{Sn} + c_{Sn} c_{Zr} M_{Zr} + c_{Sn} c_{Nb} M_{Nb}], \\ M_{Zr,Sn} &= c_{Zr} c_{Sn} [c_{Nb} M_{Nb} - (1 - c_{Zr}) M_{Zr} - (1 - c_{Sn}) M_{Sn}]. \end{aligned} \quad (8)$$

Тут $M_\mu = (RT)^{-1} V_m D_\mu$ — відповідний коефіцієнт рухливості чистого елемента, D_μ — відповідний коефіцієнт дифузії. Рухливість вакансійного ансамблю вибирається у стандартному вигляді: $M_v = (RT)^{-1} V_m D_v c_v$, де D_v — коефіцієнт дифузії вакансій.

Для дослідження механічної реакції системи на зовнішні навантаження використаємо теоретичний підхід, заснований на методах, розроблених у роботах [41, 60–64]. Для цього уведемо поле зміщень $\mathbf{u}$ і тензор деформацій у стандартний спосіб: $\varepsilon_{i,j} = (\partial_i u_j + \partial_j u_i)/2$, де $i, j \in \{x, y, z\}$. Для пружної енергії системи можна записати:

$$G_{el}(u, c_\mu) = K \varepsilon_{ij}^2 / 2 + \Phi(\{\varepsilon_{ij}\}) + G_{el}^c(\varepsilon_{ij}, \{c_\mu\}). \quad (9)$$

Тут ми розглядаємо більш загальний випадок, коли модуль пружності K є залежною від концентрації величиною, тобто $K = K(\{c_\mu\})$. Другий член у правій частині рівняння (9) описує одновісну та зсувну пружні складові, що залежать від кристалографічної симетрії системи. Третій член відповідає за взаємозв'язок між складом і дилатаційною деформацією ε_{ij} . Щоб визначити ефективний модуль пружності, покладемо [65]:

$$K = K_0 + K_1 \Delta c_{Nb}, \quad K_1 = \frac{K_{Nb} - K_{Zr}}{c_{Nb}^\beta - c_{Nb}^m}, \quad \Delta c_{Nb} = c_{Nb} - c_{Nb}^m.$$

Для пружної складової $\Phi(\{\varepsilon_{ij}\})$ можна записати:

$$\Phi(\{\varepsilon_{ij}\}) = \Theta(e_2, e_3) + \Psi(e_4, e_5, e_6), \quad (10)$$

де одновісна пружня енергія $\Theta(e_2, e_3)$, що характеризує зміну пружної енергії внаслідок стискання або розтягування, має вигляд:

$$\Theta = \frac{\mu}{8\pi^2} \left[3 - \cos(2\pi e_+) - \cos(2\pi e_-) - \cos\left(\frac{4\pi e_3}{\sqrt{3}}\right) \right], \quad (11)$$

тоді як внесок зсувної пружної енергії має форму

$$\Psi = \frac{\mu}{4\pi^2} \left[3 - \cos(2\pi e_4) - \cos(2\pi e_5) - \cos(4\pi e_6) \right]. \quad (12)$$

Модуль зсуву μ пов'язаний з об'ємним модулем K стандартним чином. Тут ми використовуємо визначення елементарних компонент деформації:

$$\begin{aligned} e_1 &= \partial_x u_x + \partial_y u_y + \partial_z u_z, \quad e_2 = \partial_x u_x - \partial_y u_y, \quad e_3 = (2\partial_z u_z - \partial_x u_x - \partial_y u_y)/\sqrt{3}, \\ e_4 &= \partial_x u_y + \partial_y u_x, \quad e_5 = \partial_y u_z + \partial_z u_y, \quad e_6 = \partial_z u_x + \partial_x u_z. \end{aligned} \quad (13)$$

Деформації e_2 й e_3 є тетрагональними, а e_4, e_5 і e_6 — зсувними. Також вводиться позначення $\varepsilon_{\pm} = e_2 \pm e_3\sqrt{3}$. Для малих деформацій у межах теорії лінійної пружності одержуємо стандартні вирази: $\Theta \cong \mu(e_2^2 + e_3^2)/2$, $\Psi \cong \mu(e_4^2 + e_5^2 + e_6^2)/2$. Додатковий пружний внесок G_{el}^c , зумовлений невідповідністю ґратниці, відповідно до Веґардового закону береться у формі [41, 60–64] $G_{el}^c = \alpha e_1 \Delta c_{Nb}$. Тут параметр зв'язку α визначає взаємозв'язок між складом і зміною об'єму; далі ми покладаємо $\alpha = 2\mu_{Nb}$. Динаміка вектора пружних зміщень $\mathbf{u}$ під дією механічних навантажень описується рівнянням [41]

$$\rho \partial_t \mathbf{v} = \eta_0 \nabla^2 \mathbf{v} + \nabla \sigma_t, \quad (14)$$

де $\mathbf{v} = \partial_t \mathbf{u}$ — швидкість ґратниці, ρ — середня густина маси, η_0 — коефіцієнт зсувної в'язкості, а $\sigma_t = \{\sigma_{ij}\}$ — симетричний тензор пружних напружень, де $\sigma_{ii} = \partial G_{el}/\partial \varepsilon_{ii}$ та $\sigma_{ij} = (1/2)\partial G_{el}/\partial \varepsilon_{ij}$ ($i \neq j$). Зовнішнє механічне навантаження прикладається у вигляді зсувної деформації $\gamma = v_\gamma t$, де v_γ — стала швидкість деформації.

Усі параметри для моделювання зібрано в табл. 1.

3. АНАЛІЗА СТІЙКОСТІ ПРОСТОРОВИХ ЗБУРЕНЬ

З метою аналізу впливу температури відпалу T та композиції стопу Zr–Nb–Sn на просторовий розподіл преципітатів β -фази в об'ємі застосуємо методику аналізу на стійкість однорідних стаціонарних станів щодо неоднорідних збурень. На цьому етапі будемо вважати,

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри для моделювання.

TABLE 1. Parameters for modelling.

Параметер	Значення	Розмірність	Посилання
Параметри ґратниці для Zr (a, c)	$(3,2, 5,14) \cdot 10^{-8}$	см	
Атомний об'єм Ω_0	$3,32 \cdot 10^{-23}$	см ³	
Рівноважна концентрація вакансій c_{v0}	$0,54 \exp(-E_v^{f,Zr}/k_B T)$		[66]
Енергія формування вакансій $E_v^{f,Zr}$	1,8	еВ	[66]
Енергія формування вакансій $E_v^{f,Nb}$	2,7	еВ	[67]
Енергія формування вакансій $E_v^{f,Sn}$	0,94	еВ	[23]
Енергія когезії E_{coh}^{Nb}	7,5	еВ	[67]
Енергія когезії E_{coh}^{Zr}	6,3	еВ	[67]
Енергія когезії E_{coh}^{Sn}	3,15	еВ	[68]
Об'ємний модуль K_{Zr}	97	ГПа	[69–71]
Об'ємний модуль K_{Nb}	170	ГПа	[72]
Об'ємний модуль K_{Sn}	58	ГПа	[73]
Ширина міжфазної межі δ_0	5	нм	[74]
Коефіцієнт дифузії Nb у α -Zr D_{Nb}	$6,6 \cdot 10^{-10} \exp(-15851/k_B T)$	м ² /с	[74]
Коефіцієнт дифузії Sn у α -Zr D_{Sn}	$3,12 \cdot 10 \exp(-2,74/k_B T)$	м ² /с	[75]
Коефіцієнт дифузії вакансій D_v	$2,2 \cdot 10^{-2} \exp(-0,93/k_B T)$	см ² /с	[76]

що рівноважні вакансії однорідно розподілені в об'ємі стопу та нехтуємо їхнім внеском. Проведемо аналізу атомової системи, що описується першими двома рівняннями системи (7). Для цього розглянемо збурення $\delta c_\mu = c_\mu - c_\mu^0$ і будемо шукати його розв'язок у вигляді $\delta c_\mu \propto \exp(\lambda t + ikr)$, де k — хвильове число, а $\lambda = \lambda(k)$ — показник стійкості. Підставляючи його в рівняння (7) будуємо матрицю Якобі та, використовуючи умову рівності її детермінанта нулю, одержуємо квадратне рівняння для показника стійкості λ залежно від хвильового числа k . Типові залежності $\lambda(k)$ для різних стопів за різних температур подано на рис. 1, а.

Видно, що показник стійкості для поля концентрації Ніобію $\lambda_{Zr} > 0$ із $k \in (0, k_0)$ незалежно від температури та композиції, що свідчить про можливість реалізації процесів фазового розшарування концентрації Цирконію: формування збагачених і збіднених на c_{Zr} областей об'єму. Тут $k = k_{\max}$ відповідає найбільш нестійкій моді та

визначає середній період просторових неоднорідностей $d \propto 2\pi/k$ і може асоціюватися із середнім розміром преципітатів вторинної фази.

З рисунку 1, а видно, що як температура відпалу, так і концентрація домішок (Nb, Sn) впливає на просторовий розподіл просторових неоднорідностей $k_{\max}$ і кількість нестійких мод k_0 . Водночас, Станум однорідним чином розподілятиметься в об'ємі стопу, оскільки $\lambda_{\text{Sn}} < 0$ для всіх значень хвильових чисел k . Залежності $k_{\max}$ від температури відпалу, концентрації Ніобію та концентрації Стануму — на рис. 1, б, в, г відповідно. З рисунку 1, б видно, що збільшення температури відпалу приводить до зменшення періоду просторових нестійкостей $k_{\max}$, а отже, до збільшення середньої віддалі між пре-

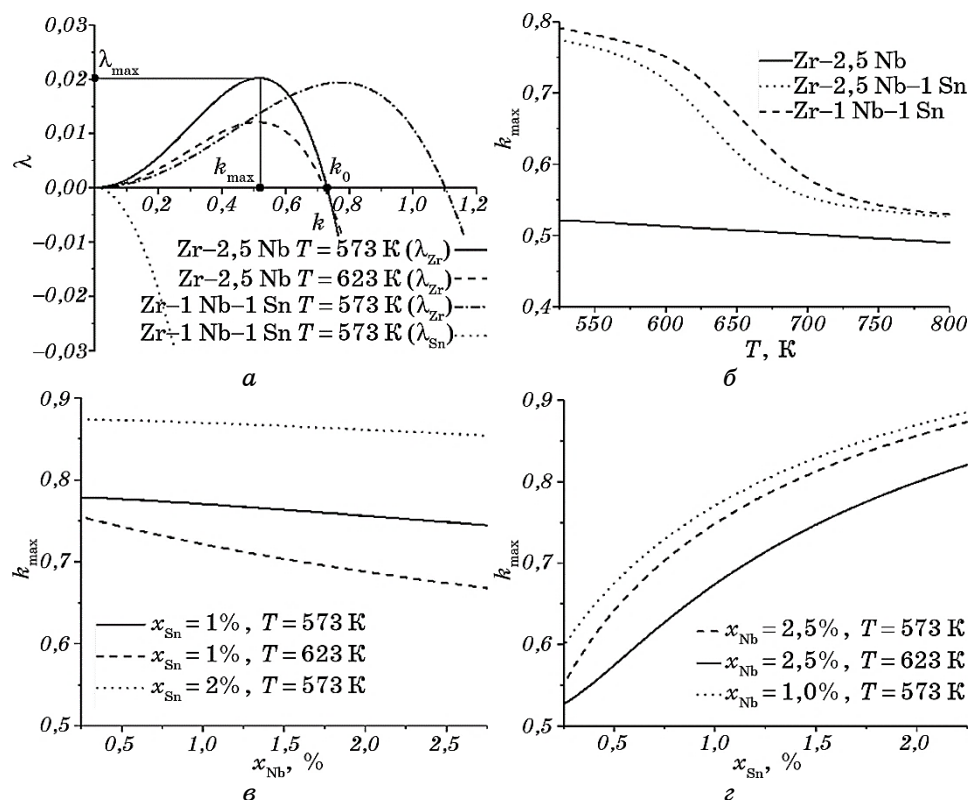


Рис. 1. Типові залежності $\lambda(k)$ для різних стопів за різних температур (а); залежності найбільш нестійкої моди $k_{\max}$ від: температури відпалу (б), концентрації Ніобію (в), концентрації Стануму (г).

Fig. 1. Typical dependences $\lambda(k)$ for different alloys at different temperatures (а); dependences of the most unstable mode $k_{\max}$ on: annealing temperature (б), concentration of niobium (в), concentration of tin (г).

ципітатами β -фази (або їхнього середнього лінійного розміру). Водночас, додавання Стануму у стоп істотно збільшує значення $k_{\max}$ за помірних температур. Зменшення концентрації Ніобію впливає аналогічним чином, що відображено на рис. 1, в. Зі збільшенням концентрації Стануму у стопі значення $k_{\max}$ монотонно зростає (див. рис. 1, з). Таким чином, можна очікувати, що збільшення температури відпалу, збільшення концентрації Ніобію та зменшення концентрації Стануму у стопах Zr–Nb–Sn приведе до збільшення середньої віддалі між преципітатами β -фази та їхнього лінійного розміру.

4. ЧИСЛОВЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ВИПАДІННЯ ПРЕЦИПІТАТІВ

Для перевірки одержаних результатів у рамках лінійної аналізи на стійкість далі проведемо числове моделювання процесів випадіння преципітатів β -фази під час відпалу твердого розчину за фіксованої температури. Для цього будемо чисельно розв'язувати систему рівнянь (7) на квадратній ґратниці розміром $L \times L$ з лінійним розміром $L = N\Delta x$ із $N = 128$ вузлами в кожному напрямку й ефективним параметром розрахункової ґратниці $\Delta x = 1$, використовуючи спектральний Фур'є-метод [49, 77, 78] з періодичними крайовими умовами. Для зручності проводимо знерозмірнення системи рівнянь (7) шляхом введення безрозмірного часу $t = tl^2/D_{\text{Nb}}$ і безрозмірної віддалі $\mathbf{r} = \mathbf{r}/l$. Інтегрування рівнянь (7) за часом проводиться з кроком $\Delta t = 10^{-3}$. У якості початкової конфігурації оберемо твердий розчин з номінальними концентраціями легувальних елементів c_{μ}^0 і рівноважною концентрацією вакансій c_v^0 однорідно розподіленими в об'ємі: $\langle c_{\mu}(\mathbf{r}, 0) \rangle = c_{\mu}^0$, $\langle c_v(\mathbf{r}, 0) \rangle = c_v^0$, $\langle (c_{\mu}(\mathbf{r}, 0) - c_{\mu}^0)^2 \rangle = 10^{-2} c_{\mu}^0$, $\langle (c_v(\mathbf{r}, 0) - c_v^0)^2 \rangle = 10^{-2} c_v^0$. Ми розглянемо три конфігурації твердого розчину: Zr–2,5%, Zr–2,5% Nb–1,0% Sn та Zr–1,0% Nb–1,0% Sn, які будемо піддавати термічному обробленню за різних температур $T \in [525, 700]$ К з метою дослідження динаміки випадіння преципітатів β -фази й аналізу впливу легувальних елементів і температури відпалу на основні статистичні властивості мікроструктури стопу та механічні властивості за зовнішніх навантажень.

У якості тестового зразка розглянемо твердий розчин Zr–2,5% Nb–1,0% Sn, який термічно обробляється за температури $T = 573$ К. Типовий сценарій процесу випадіння преципітатів показано на рис. 2. Тут концентрації Ніобію (верхній рядок), Стануму (середній рядок) і рівноважні концентрації вакансій (нижній рядок) нанесено від синього (нуля) до червоного (максимальне значення) в різні моменти часу відпалу.

З рисунку видно, що з плином часу після певного інкубаційного періоду t_c з гомогенного розподілу (твердого розчину) починають виділятися збагачені та збіднені на концентрацію Ніобію (верхній

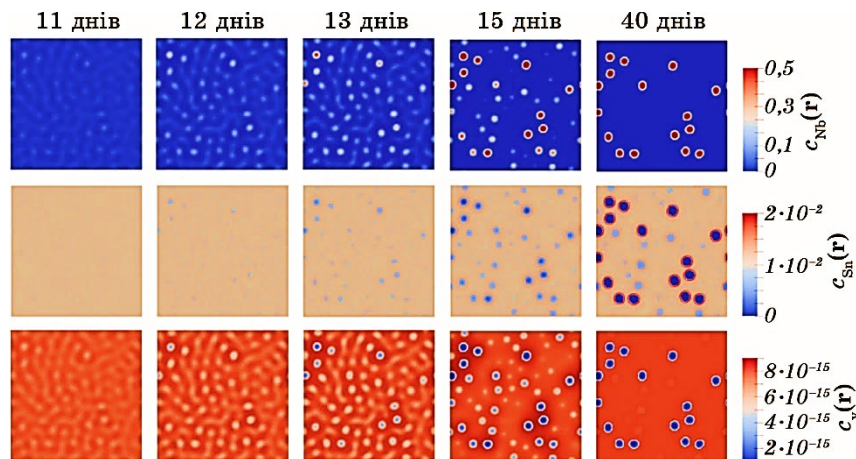


Рис. 2. Ілюстрації поля концентрації Ніобію $c_{Nb}(\mathbf{r})$, Стануму $c_{Sn}(\mathbf{r})$ та рівноважних вакансій $c_v(\mathbf{r})$ під час відпалу твердого розчину Zr–2,5% Nb–1,0% Sn за температури $T = 573$ K.

Fig. 2. Snapshots of the concentration fields of niobium $c_{Nb}(\mathbf{r})$, tin $c_{Sn}(\mathbf{r})$ and equilibrium vacancies $c_v(\mathbf{r})$ during annealing of a solid solution Zr–2.5% Nb–1.0% Sn at a temperature $T = 573$ K.

рядок) преципітати. У результаті вже після 13 діб відпалу виділяються преципітати β -фази, збагачені на концентрацію Ніобію (червоні області). На цій стадії Станум майже рівномірно розподілений в об'ємі, тоді як рівноважні вакансії з більшою концентрацією сегреґують на межах β -фази (поза преципітатами). За подальшого відпалу утворені преципітати починають взаємодіяти один з одним. Ці ефекти приводять до того, що загальна кількість преципітатів починає зменшуватися за рахунок того, що малі виділення (з розміром, меншим за критичний) розчиняються. Водночас великі преципітати забирають матеріал з матриці та продовжують збільшуватися у розмірах за Оствальдовим сценарієм дозрівання. За довготривалого відпалу процеси зростання преципітатів зупиняються, а мікроструктура стопу стає стаціонарною та характеризується певною кількістю (густиною) N_p преципітатів β -фази з середнім лінійним розміром $\langle R_p \rangle$. Характерно, що у стаціонарному режимі всі преципітати характеризуються майже однаковими розмірами. Станум і рівноважні вакансії з більшою концентрацією зосереджено навколо преципітатів ніобію (на межі поділу фаз). Такий результат є справедливим, оскільки Станум виступає у ролі пасток для вакансій і тримає їх коло себе.

Далі проаналізуємо вплив леґувальних елементів (Ніобію й Стануму) та температури відпалу на динаміку випадіння преципітатів (інкубаційний час t_c). Відповідні результати подано на рис. 3. Вид-

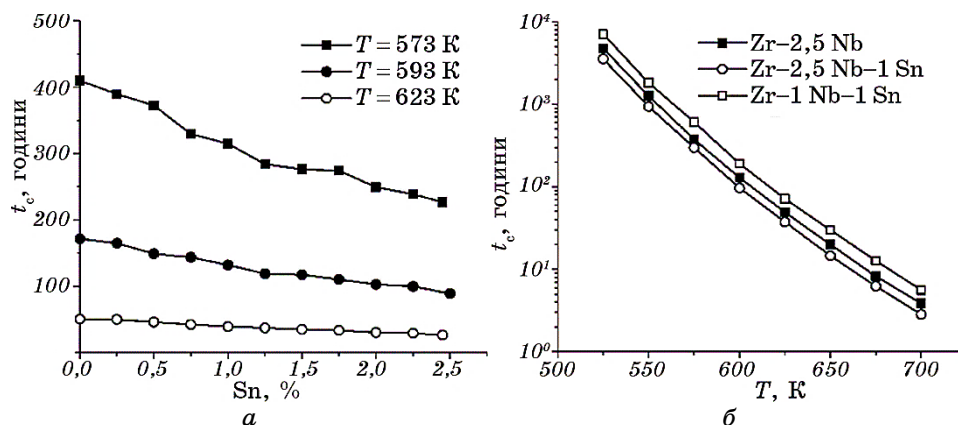


Рис. 3. Залежності інкубаційного часу t_c від: концентрації Стануму для твердих розчинів з 2,5% Ніобію (*a*), температури відпалу для різних твердих розчинів (*б*).

Fig. 3. Dependences of the incubation time t_c on: concentration of tin for solid solution containing 2.5% of niobium (*a*), annealing temperature for different solid solutions (*b*).

но, що збільшення концентрації Стануму у твердому розчині індукує процеси випадіння преципітатів β -фази, зменшуючи значення t_c (див. рис. 3, *a*). Водночас цей ефект є істотним за менших температур (див. криві для $T = 573$ К і $T = 623$ К). Крім того, збільшення температури відпалу також пришвидшує процеси випадіння β -фази, що добре видно з рис. 3, *б*. Аналогічний ефект спостерігається зі збільшенням концентрації Ніобію у твердому розчині (див. криві для розчинів Zr-2,5% Nb-1,0% Sn і Zr-1,0% Nb-1,0% Sn).

З метою встановлення впливу легувальних елементів (Ніобію й Стануму) та температури відпалу на статистичні властивості преципітатів β -фази (середній розмір $\langle R_p \rangle$ і густину $\langle N_p \rangle$) ми провели 10 незалежних експериментів для кожної конфігурації з табл. 2. Залежності $\langle R_p \rangle(t)$ та $\langle N_p \rangle(t)$ подано на рис. 4. Видно, що після

ТАБЛИЦЯ 2. Концентрація легувальних елементів і температура відпалу.

TABLE 2. Content of alloying elements and annealing temperature.

Номер конфігурації	Концентрація Ніобію, %	Концентрація Стануму, %	Температура відпалу, К
1	2,5	0,0	573
2	2,5	1,0	573
3	1,0	1,0	573
4	2,5	1,0	593

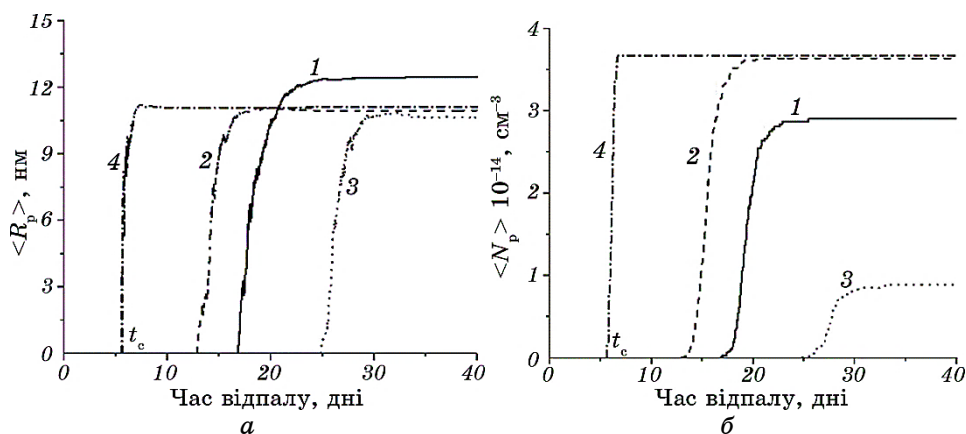


Рис. 4. Залежності середнього лінійного розміру преципітатів $\langle R_p \rangle$ (а) та їхньої середньої густини $\langle N_p \rangle$ (б) від часу для різних конфігурацій твердого розчину (температура відпалу з табл. 2).

Fig. 4. Dependences of the mean linear size of precipitates $\langle R_p \rangle$ (a) and their mean number density $\langle N_p \rangle$ (b) on annealing time for different configurations of the solid solution (annealing temperature from Table 2).

$t = t_c$ кількість преципітатів і їхній середній розмір стрімко зростають з часом і досягають стаціонарних значень. Водночас додавання Стануму до твердого розчину не впливає на швидкість зростання обох залежностей, а приводить до реалізації більшої кількості менших за розміром преципітатів (див. криві 1 і 2 на рис. 4).

Зменшення концентрації Ніобію не має істотного впливу на середній розмір преципітатів (незначне зменшення $\langle R_p \rangle$), проте приводить до істотного зменшення їхньої густини у стопі (див. криві 2 і 3 на рис. 4). З підвищенням температури відпалу процеси випадіння преципітатів відбуваються швидше, тоді як у стаціонарному режимі істотного впливу на статистичні характеристики преципітатів не спостерігається: незначне збільшення як $\langle R_p \rangle$, так і $\langle N_p \rangle$ (див. криві 2 і 4 на рис. 4). Одержані результати щодо залежності стаціонарного значення середнього розміру преципітатів Ніобію від концентрації легувальних елементів і температури відпалу добре узгоджуються з результатами аналізу на стійкість, проведеної у попередньому розділі.

Наприкінці розділу проаналізуємо розподіли преципітатів за розмірами $R_p / \langle R_p \rangle$ для чотирьох конфігурацій, поданих у табл. 2. На рисунку 5, а показано типові ілюстрації (для одного експерименту) поля концентрації Ніобію $c_{Nb}(\mathbf{r})$ для різних конфігурацій з табл. 2 у стаціонарному режимі. На рисунку 5, б різними маркерами наведено розраховані нормовані розподіли преципітатів за розмірами для

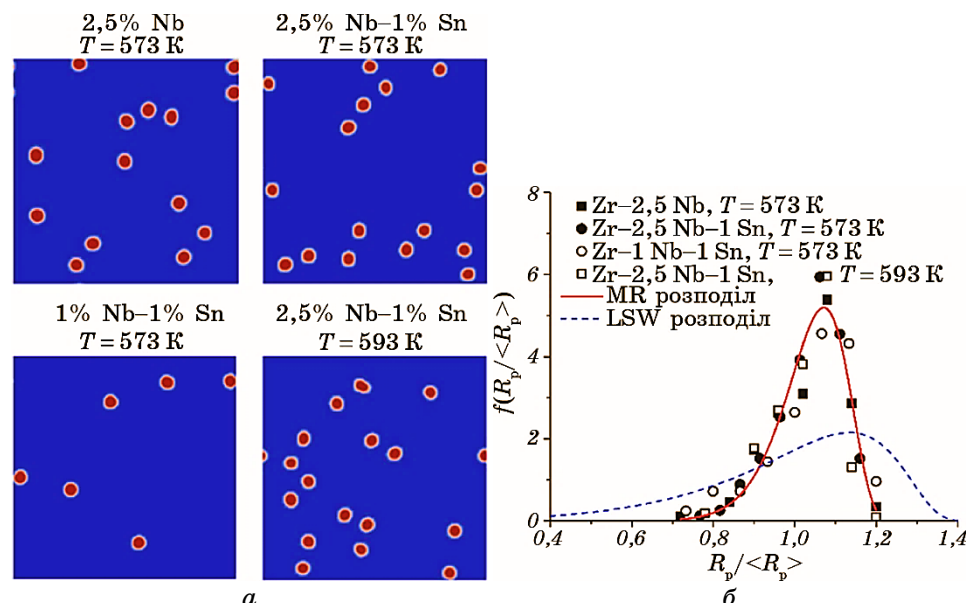


Рис. 5. Ілюстрації поля концентрації Ніобію $c_{Nb}(\mathbf{r})$ (а) та розподіли преципітатів за розмірами (б) для різних конфігурацій з табл. 2 у стаціонарному режимі.

Fig. 5. Snapshots of the concentration field of niobium $c_{Nb}(\mathbf{r})$ (a) and distributions of precipitates over sizes (b) for different configurations from Table 2 in the stationary regime.

конфігурацій з табл. 2 із використанням результатів десятих експериментів. Видно, що, незалежно від концентрації легувальних елементів (Ніобію й Стануму) та температури відпалу, розподіл $f(R_p / \langle R_p \rangle)$ є універсальним із найбільш ймовірним розміром $E_v^{f,Zr}$. Статистична аналіза функції розподілу преципітатів за розміром має вигляд розподілу Ліфшиця–Сльозова–Вагнера (LSW) з хвостами, що спостерігаються для $R_p > \langle R_p \rangle$ (див. рис. 5, б). Слід зазначити, що розподіл LSW у його оригінальній формі [79, 80] не підходить безпосередньо через те, що він має розширений спектр частинок за розміром (штрихова крива на рис. 5, б). Точніша апроксимація (суцільна крива) дається за допомогою підходу Маркюзе та Роуза (MR). Це пов'язано з повільною динамікою R_p , яка регулюється залежним від розміру преципітатів коефіцієнтом дифузії (докладніше див. посилання [81]).

Одержані значення середнього розміру стабільних преципітатів β -фази й їхні густини узгоджуються з відомими результатами теоретичних досліджень [52, 53] та більшістю експериментальних даних [7–14].

5. МОДЕЛЮВАННЯ ЗОВНІШНІХ НАВАНТАЖЕНЬ

Числове розв'язання рівняння (14) проводиться з використанням відпаленої мікроструктури. Одержані зразки цирконійових стопів було піддано механічному тестуванню з метою оцінки впливу легувальних елементів і температури на зміну механічних властивостей. Моделювання механічного навантаження проведено у вигляді зсувної деформації зі сталою швидкістю у 10^9 с^{-1} [82, 83–86]. Для поля пружних зміщень $\mathbf{u}$ використовуються періодичні крайові умови: $\delta \mathbf{u} = (u_x - \gamma_y, u_y, u_z)$. У якості початкової конфігурацію пружних зміщень покладемо $\mathbf{u} = \mathbf{0}$ і $\mathbf{v} = \mathbf{0}$.

На рисунку 6 наведено одержані залежності усереднених значень зсувних напружень $\langle \sigma_{xy} \rangle$ від прикладеної деформації γ . Очевидно, що найвищі значення напружень упродовж процесу деформування спостерігаються для стопу Zr–1% Nb–1% Sn. З одержаних деформаційних кривих було визначено межі плинності σ_Y та міцності σ_U , значення яких подано на вставці до рис. 6. Межу плинності визначено як 0,2% пластичної деформації; межа міцності відповідає максимальним значенням напружень до руйнування зразка.

Аналіза одержаних результатів показує, що межі плинності та

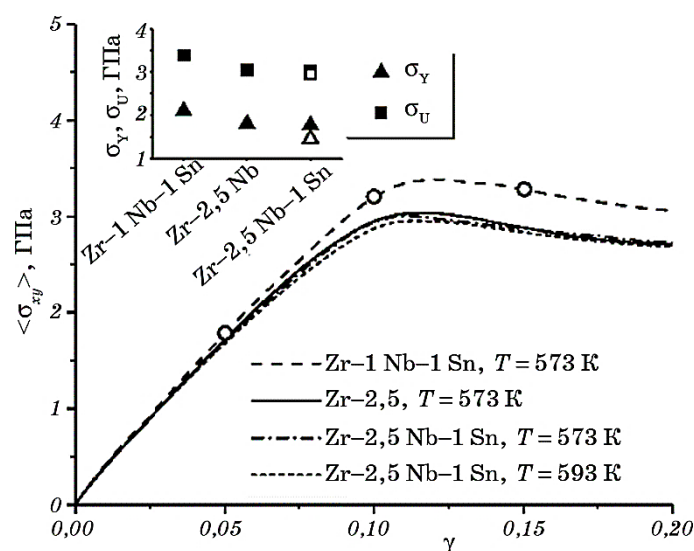


Рис. 6. Діаграми зсуву для зразків стопу Zr–Nb–Sn. Відповідні значення меж плинності та міцності наведено на вставці. Заповнені маркери відповідають зразкам за температури у 573 К, пусті маркери — за температури у 593 К.

Fig. 6. Stress–strain curves for shear deformation of Zr–Nb–Sn alloys. The corresponding values of the yield and ultimate strength are shown in the inset. Closed markers correspond to temperature 573 K, open markers—593 K.

міцності стопу $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$ набувають вищих значень у порівнянні зі стопом $\text{Zr-2,5\% Nb}$. Аналогічно, у роботі [87] для експериментальних зразків стопів $\text{Zr-2\% Nb}$ і $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$, що піддані механічному розтягу, вищі значення межі міцності виявлено для стопу $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$. Також у роботі [88] представлено результати експериментів, що демонструють вищі значення межі плинності та міцності для стопу $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$ у порівнянні зі стопом $\text{Zr-2,5\% Nb}$.

Аналіза одержаних даних за різних температур відпалу показує, що пониження температури приводить до поліпшення механічних властивостей. Зокрема, зі зменшенням температури приготування розглядуваного зразка $\text{Zr-2,5\% Nb-1\% Sn}$ з 593 К до 573 К виявлено підвищення межі плинності σ_U на 21,6% і межі міцності σ_U — на 1,7%, що узгоджується із загальними тенденціями експериментальних досліджень для цирконійових та інших стопів (див., наприклад, роботи [89–93]). Спадання значень меж плинності та міцності для стопу Zr-Sn-Nb з підвищенням температури з 510°C до 580°C за механічного тестування на розтяг знайдено у роботі [89]. В результаті експерименту на розтяг стопу $\text{Zr-1 Nb-1 Sn-0,1 Fe}$ у роботі [90] було виявлено, що за температури відпалу у 853 К механічні властивості набувають вищих значень у порівнянні із температурою 903 К. Для зразків стопу Zr-4 у роботі [91] було проведено механічне тестування стиском і показано, що підвищення температури відпалу з 700°C до 1000°C приводить до пониження міцності. Результати експерименту на розтяг для стопу Zr-0,5 Be у роботі [92] свідчать про пониження механічних властивостей з підвищенням температури відпалу з 600°C до 850°C. Для стопу Ti-Zr-Nb у роботі [93] показано спадання межі міцності на розтяг з підвищенням температури з 550°C до 700°C.

Далі розглянемо перерозподіл пружних полів у зразку стопу $\text{Zr-1\% Nb-1\% Sn}$ за деформації зсувом. Відповідну еволюцію пружних деформацій і пружної енергії наведено на рис. 7. Подані знімки відповідають значенням прикладеної деформації $\gamma = 0,05, 0,10, 0,15$, яких позначено маркерами на відповідній деформаційній кривій (штрихова крива на рис. 6). Знімки розподілу пружних деформацій e_3 ілюструють формування ліній проковзування, ріст і збільшення їхньої кількості в процесі пластичної деформації. Видно, що максимальні значення e_3 у зразку відповідають місцям розташування ліній проковзування. Крім того, підвищені за модулем значення e_3 спостерігаються в околі преципітатів ніобію. Наведені на рисунку 7 знімки розподілу пружної енергії зсуву Φ показують, що у місцях розташування дислокаційних ядер пружна енергія набуває максимальних за модулем значень. Це пояснюється наявністю найбільших зміщень атомів у цих локаціях, що відповідає крайовим точкам ліній проковзування.

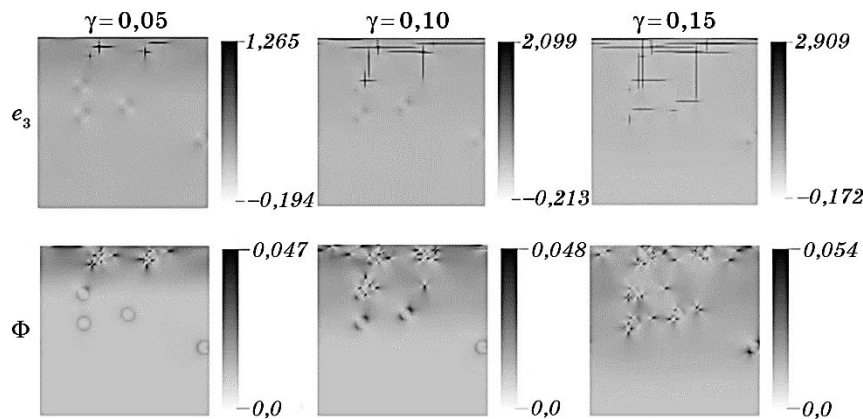


Рис. 7. Розподіл полів пружних деформацій e_3 та зсувної пружної енергії Φ за зсувної деформації зразка стопу Zr-1% Nb-1% Sn.

Fig. 7. Distributions of fields of elastic deformations e_3 and shear elastic energy Φ during shear loading of Zr-1% Nb-1% Sn alloy sample.

Варто відмітити, що істотний вплив на механічні властивості мають такі чинники, як температура й інші умови проведення експерименту, розмір зразка, середній розмір зерна, швидкість деформації тощо.

6. ВИСНОВКИ

Проведено дослідження динаміки мікроструктурних перетворень та еволюції ансамблю вакансій під час термічного оброблення стопів Zr-Nb-Sn на основі цирконію з малою концентрацією легувальних елементів у рамках моделю фазового поля. Проаналізовано вплив легувальних елементів і температури відпалу на кінетичні й статистичні властивості еволюції мікроструктури й дефектної структури та на механічні властивості стопів.

У рамках лінійної аналізи системи на стійкість встановлено, що збільшення температури відпалу, збільшення концентрації Ніобію та зменшення концентрації Стануму у стопах Zr-Nb-Sn приведе до збільшення середньої віддалі між преципітатами β -фази та їхнього лінійного розміру.

Динаміку формування та росту преципітатів збагаченої на Ніобій β -фази у стопах з різною концентрацією елементів і за різних температур відпалу досліджено шляхом числового моделювання. Встановлено, що під час термічного оброблення твердого розчину виділяються області, збіднені та збагачені на концентрацію Ніобію. Станум майже рівномірно розподілений в об'ємі (із більшою конче-

нтрацією на межах поділу фаз), тоді як рівноважні вакансії з більшою концентрацією сегрегують на межах β -фази (поза преципітатами). Виявлено, що збільшення температури відпалу та/або концентрації Стануму/Ніобію у твердому розчині індукує процеси випадіння преципітатів β -фази. Виявлено, що додавання Стануму до твердого розчину приводить до реалізації більшої кількості менших за розміром преципітатів; зменшення концентрації Ніобію приводить до істотного зменшення їхньої густини у стопі. Показано, що, незалежно від концентрації легувальних елементів (Ніобію й Стануму) та температури відпалу, розподіл преципітатів β -фази у стаціонарному режимі є універсальним.

Проведено моделювання зсувної деформації зразків стопу Zr–Nb–Sn за різних температур відпалу та за різного вмісту легувальних елементів. Було показано, що для розглядуваних зразків пониження температури відпалу приводить до поліпшення механічних властивостей, що пояснює зростання опору стопу пластичній деформації та зміцнення матеріялу. Із порівнянням механічних властивостей стопів Zr–1% Nb–1% Sn і Zr–2,5% Nb було виявлено вищі значення меж плинності та міцності для стопу Zr–1% Nb–1% Sn.

Одержані результати можуть бути використані для прогнозування зміни властивостей матеріялів за різного вмісту легувальних елементів і будуть корисними як базові дані для оптимізації мікроструктури оболонок тепловидільних елементів.

Цю роботу було підтримано Міністерством освіти і науки України (проект №0124U000551).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. H. Jeong, K. O. Lee, and H. G. Kim, *J. Nuclear Mater.*, **302**: 9 (2002).
2. H. G. Kim, J. Y. Park, and Y. H. Jeong, *J. Nuclear Mater.*, **347**: 140 (2005).
3. P. Cirimello, G. Domizzi, and R. Haddad, *J. Nuclear Mater.*, **350**: 135 (2006).
4. C. Ramos, M. Granovsky, and C. Saragovi, *Physica B: Condensed Matter*, **389**: 67 (2007).
5. G. Choudhuri, M. K. Kumar, V. Kain, D. Srivastava, S. Basu, B. Shah, N. Saibaba, and G. Dey, *J. Nuclear Mater.*, **441**: 178 (2013).
6. M. Ito, K. Ko, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **446**: 451 (2007).
7. T. Toyama, Y. Matsukawa, K. Saito, Y. Satoh, H. Abe, Y. Shinohara, and Y. Nagai, *Scripta Mater.*, **108**: 156 (2015).
8. V. Shishov, M. Peregud, A. Nikulina, Y. Pimenov, G. Kobylansky, A. Novoselov, Z. Ostrovsky, and A. Obukhov, *J. ASTM Int.*, **2**: 1 (2005).
9. S. Doriot, J. L. Béchade, M. H. Mathon, L. Legras, and J. P. Mardon, *Zirconium in the Nuclear Industry: Fourteenth Int. Symp.* (Eds. P. Rudling and B. Kammenzind) (ASTM International: 2005), p. 918.
10. V. N. Shishov, A. V. Nikulina, V. A. Markelov, M. M. Peregud, A. V. Kozlov,

- S. A. Averin, S. A. Kolbenkov, and A. E. Novoselov, *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh Int. Symp.* (Eds. E. R. Bradley and G. P. Sabol) (ASTM International: 1996), p. 921.
11. C. Cann, C. So, R. Styles, and C. Coleman, *J. Nuclear Mater.*, **205**: 267 (1993).
12. F. Onimus and J. Bechade, *Comprehensive Nuclear Materials* (Eds. T. R. Allen, R. E. Stoller, and P. S. Yamanaka) (Amsterdam: Elsevier: 2012), vol. 4, p. 1.
13. G. He, J. Liu, K. Li, J. Hu, A. H. Mir, S. Lozano-Perez, and C. Grovenor, *J. Nuclear Mater.*, **526**: 151738 (2019).
14. Q. Dong, Z. Yao, Q. Wang, H. Yu, M. A. Kirk, and M. R. Daymond, *Metals*, **7**: 287 (2017).
15. T. Andersson and G. Vesterlund, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Ed. D. G. Franklin) (ASTM International: 1982), p. 498.
16. T. Andersson and T. Thorvaldsson, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Eds. R. B. Adamson and L. F. P. Van Swam) (ASTM International: 1987), p. 846.
17. B. Cheng and R. B. Adamson, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Eds. R. B. Adamson and L. F. P. Van Swam) (ASTM International: 1987), p. 387.
18. R. Kruger, R. Adamson, and S. Brenner, *J. Nuclear Mater.*, **189**: 193 (1992).
19. T. Kubo and M. Uno, *Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth Int. Symp.* (Eds. C. M. Eucken and A. M. Garde) (ASTM International: 1991), p. 807.
20. G. Maussner, E. Steinberg, and E. Tenckhoff, *Zirconium in the Nuclear Industry* (Eds. R. B. Adamson and L. F. P. Van Swam) (ASTM International: 1987), p. 846.
21. R. Krishnan and M. Asundi, *Proc. Indian Academy of Sciences .C: Eng. Sci.*, **4**: 41 (1981).
22. S. Lumley, S. Murphy, P. Burr, R. Grimes, P. Chard-Tuckey, and M. Wenman, *J. Nuclear Mater.*, **437**: 122 (2013).
23. L. Wu, V. O. Kharchenko, D. O. Kharchenko, and R. Pan, *Mater. Today Communications*, **26**: 101765 (2021).
24. Z. Yu, X. Xu, A. Mansoor, B. Du, K. Shi, K. Liu, S. Li, and W. Du, *J. Mater. Sci. Technol.*, **88**: 21 (2021).
25. R. Liu, D. L. Yin, and J. T. Wang, *Magnesium Technology* (Eds. S. N. Mathaudhu, W. H. Sillekens, N. R. Neelameggham, and N. Hort) (Springer: 2012), p. 555.
26. W. Cai, J. Zhang, Z. Gao, and J. Sui, *Applied Phys. Lett.*, **92**: 252502 (2008).
27. J. W. Cahn, *Acta Metallurgica*, **9**: 795 (1961).
28. J. W. Cahn, *Acta Metallurgica*, **10**: 179 (1962).
29. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, *Acta Metallurgica*, **19**: 151 (1971).
30. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (Courier Corporation: 2013).
31. L.-Q. Chen, *Acta Metallurgica et Materialia*, **42**: 3503 (1994).
32. S. G. Kim, W. T. Kim, and T. Suzuki, *Phys. Rev.*, **60**: 7186 (1999).
33. L.-Q. Chen, *Annual Rev. Mater. Research*, **32**: 113 (2002).
34. N. Moelans, B. Blanpain, and P. Wollants, *Calphad*, **32**: 268 (2008).
35. K. Wu, S. Chen, F. Zhang, and Y. Chang, *J. Phase Equilibria Diffusion*, **30**: 571 (2009).
36. I. Loginova, J. Odqvist, G. Amberg, and J. Agren, *Acta Mater.*, **51**: 1327 (2003).

37. G. Choudhuri, S. Chakraborty, D. Srivastava, and G. Dey, *Results in Phys.*, **3**: 7 (2013).
38. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, I. O. Lysenko, and I. A. Shuda, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*, **486**: 497 (2017).
39. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, Y. Ovcharenko, O. Lysenko, I. A. Shuda, L. Wu, and R. Pan, *Cond. Matter Phys.*, **21**: 13002 (2018).
40. D. O. Kharchenko, V. O. Kharchenko, A. I. Bashtova, V. V. Kupriienko, and L. Wu, *J. Applied Phys.*, **129**: 035104 (2021).
41. A. Onuki, *Phase Transition Dynamics* (Cambridge: Cambridge University Press: 2002).
42. D. O. Kharchenko, O. M. Shchokotova, V. O. Kharchenko, V. V. Kupriienko, S. Kokhan, X. Wu, and L. Wu, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **175**: 602 (2020).
43. S. Rokkam, A. El-Azab, P. Millett, and D. Wolf, *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.*, **17**: 064002 (2009).
44. Z. Z. Li, Y. H. Li, D. Terentyev, N. Castin, A. Bakaev, G. Bonny, Z. Yang, L. Liang, H. B. Zhou, F. Gao, and G.-H. Lu, *Acta Mater.*, **219**: 117239 (2021).
45. M. R. Tonks, A. Cheniour, and L. Aagesen, *Computational Mater. Sci.*, **147**: 353 (2018).
46. M. R. Tonks and L. K. Aagesen, *Annual Rev. Mater. Res.*, **49**: 79 (2019).
47. A. Basak and V. I. Levitas, *Acta Mater.*, **189**: 255 (2020).
48. A. Basak and V. I. Levitas, *Computer Methods Applied Mech. Eng.*, **343**: 368 (2019).
49. S. B. Biner, *Programming Phase-Field Modelling* (Springer: 2017).
50. N. Saunders and A. P. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): a Comprehensive Guide* (Elsevier: 1998).
51. A. T. Dinsdale, *Calphad*, **15**: 317 (1991).
52. V. O. Kharchenko, T. Xin, L. Wu, D. O. Kharchenko, V. V. Kupriienko, and I. O. Shuda, *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.*, **30**, No. 7: 075006 (2022).
53. V. O. Kharchenko, X. Kong, T. Xin, L. Wu, O. M. Shchokotova, D. O. Kharchenko, and S. V. Kokhan, *Phys. Scr.*, **98**: 03571 (2023).
54. P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, *Rev. Modern Phys.*, **49**: 435 (1977).
55. J. D. Gunton, M. San Miguel, and P. S. Sahni, *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Eds. C. Domb and J. L. Lebowitz) (London: Academic Press: 1983), vol. 8, p. 269.
56. Y. Wang, L. Q. Chen, and A. G. Khachaturyan, *Computer Simulation in Materials Science Nano/Meso/Macroscopic Space and Time Scales* (Eds. H. O. Kirchner, K. P. Kubin, and V. Pontikis) (Dordrecht: Kluwer Academic Publishers: 1996), p. 325.
57. Y. Wang and L. Chen, *A Current Protocols* (New York: John Wiley & Sons: 2000).
58. K. Wu, J. Morral, and Y. Wang, *Acta Mater.*, **49**: 3401 (2001).
59. C. Huang, M. O. de La Cruz, and B. Swift, *Macromolecules*, **28**: 7996 (1995).
60. A. Onuki, *Phys. Rev. E*, **68**: 061502 (2003).
61. A. Minami and A. Onuki, *Phys. Rev. B*, **70**: 184114 (2004).
62. A. Minami and A. Onuki, *Phys. Rev. B*, **72**: 100101 (2005).
63. A. Onuki, A. Furukawa, and A. Minami, *Pramana*, **64**: 661 (2005).
64. A. Minami and A. Onuki, *Acta Mater.*, **55**: 2375 (2007).
65. S. Hu and L. Chen, *Acta Mater.*, **49**: 1879 (2001).

66. A. Turkin and A. Bakai, *J. Nuclear Mater.*, **358**: 10 (2006).
67. T. Korhonen, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B*, **51**: 9526 (1995).
68. F. Legrain and S. Manzhos, *AIP Adv.*, **6**: 045116 (2016).
69. W. Wolfer, *Comprehensive Nuclear Mater.*, **1**: 1 (2012).
70. E. Fisher and C. Renken, *Phys. Rev.*, **135**: A482 (1964).
71. Y. J. Hao, L. Zhang, X. R. Chen, Y. H. Li, and H. L. He, *J. Phys.: Cond. Matter*, **20**: 235230 (2008).
72. G. Simmons and H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties* (Cambridge: MIT Press: 1971).
73. S. Vaboya and G. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**: 2329 (1970).
74. G. Choudhuri, S. Chakraborty, D. Srivastava, and G. Dey, *Results in Phys.*, **3**: 7 (2013).
75. A. C. Jain, P. A. Bur, and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. Mater.*, **3**: 033402 (2019).
76. F. Christien and A. Barbu, *J. Nuclear Mater.*, **346**: 272 (2005).
77. L. Q. Chen and J. Shen, *Computer Phys. Communications*, **108**: 147 (1998).
78. J. Ramos and C. Canuto, *Applied Mathematical Modelling* (Springer-Verlag: 1988).
79. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**: 35 (1961).
80. C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, **65**: 581 (1961).
81. J. A. Marqusee and J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **80**: 536 (1984).
82. A. Lehtinen, L. Laurson, F. Granberg, K. Nordlund, and M. J. Alava, *Sci. Rep.*, **8**: 1 (2018).
83. V. Serbenta, N. Skripnyak, V. Skripnyak, and E. Skripnyak, *AIP Conf. Proc.*, **1909**: 020190 (2017).
84. M. Horstemeyer, S. Plimpton, and M. Baskes, *Acta Mater.*, **49**: 4363 (2001).
85. Z. Liu, X. You, and Z. Zhuang, *Int. J. Solids Structures*, **45**: 3674 (2008).
86. Y. Guo, Z. Zhuang, X. Li, and Z. Chen, *Int. J. Solids Structures*, **44**: 1180 (2007).
87. S. J. Oh, C. Jang, J. H. Kim, and Y. H. Jeong, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**: 3771 (2011).
88. C. Lemaignan, *Comprehensive Nuclear Mater.*, **2**: 217 (2012).
89. P. Zhang, X. Hu, G. Sun, B. Gao, and B. Xu, *Mater. Sci. Forum*, **944**: 99 (2019).
90. S. Neogy, D. Srivastava, J. K. Chakravartty, G. K. Dey, and S. Banerjee, *Metall. Mater. Trans. A*, **38**: 485 (2007).
91. C. Song, Z. Zou, Z. Yan, X. Yao, F. Liu, Y. Yang, M. Yan, and C. Han, *Virtual Phys. Prototyping*, **18**: e2189597 (2020).
92. Z. H. Feng, C. Q. Xia, X. J. Jiang, S. G. Liu, X. Zhang, X. Y. Zhang, M. Z. Ma, and R. P. Liu, *Mater. Sci. Eng. A*, **677**: 393 (2016).
93. Y. Liu, Z. Wu, W. Gao, L. Zhao, Y. Song, Y. Chen, H. Luo, Q. Wang, L. Yang, L. Zeng, X. Zhang, and X. Ding, *J. Mater. Research Technol.*, **23**: 3570 (2023).