КОМПЬЮТЕРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ 2018 Т. 10 № 1 С. 87–101



DOI: 10.20537/2076-7633-2018-10-1-87-101

модели в физике и технологии

УДК: 621.039.531

Анализ межатомных потенциалов для моделирования вакансионной диффузии в концентрированных сплавах Fe–Cr

И. Н. Свистунов^а, А. С. Колокол

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

E-mail: a dicor@yandex.ru

Получено 14.09.2017, после доработки — 17.11.2017. Принято к публикации 11.12.2017.

В данном исследовании проверялась корректность работы трех межатомных потенциалов взаимодействия, доступных в научной литературе, в молекулярно-динамическом моделировании вакансионной диффузии в концентрированных сплавах Fe-Cr. Проведенная работа была необходима для дальнейшего детального исследования механизма вакансионной диффузии в данных сплавах с содержанием хрома 5-25 ат. % в температурном диапазоне 600-1000 К. Анализ был выполнен на моделях сплава с содержанием хрома 10, 20, 50 ат. %. Рассмотрение модели сплава с 50 ат. % хрома было необходимо для дальнейшего исследования диффузионных процессов в обогащенных хромом преципитатах данных сплавов. Для всех потенциалов были рассчитаны и проанализированы энергии формирования вакансии в сплавах и диффузионные подвижности атомов железа и хрома через искусственно созданную одиночную вакансию. В качестве основной характеристики для анализа подвижностей атомов была выбрана временная зависимость их среднеквадратичного смещения. Моделирование энергий формирования вакансий не выявило качественных различий между исследуемыми моделями потенциалов. Проведенное исследование атомных подвижностей показало плохое воспроизведение диффузии вакансии в исследуемых сплавах концентрационно-зависимой моделью (CDM), которая сильно занижала подвижность атомов хрома через вакансию во всем исследуемом диапазоне температур и концентраций хрома. Установлено, что двусвязная модель потенциала (2ВМ) в своей оригинальной и модифицированной версии подобных недостатков не имеет. Это позволяет использовать эти потенциалы в моделированиях вакансионного механизма диффузии в исследуемых сплавах. Для обоих 2ВМ-потенциалов была зафиксирована существенная зависимость соотношения подвижностей хрома и железа от температуры и содержания хрома в сплавах. Количественные данные коэффициентов диффузии атомов, полученные этими потенциалами, также существенно различаются.

Ключевые слова: молекулярная динамика, вакансионная диффузия, сплавы Fe-Cr, межатомные потенциалы

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-08-01482-а.

COMPUTER RESEARCH AND MODELING 2018 VOL. 10 NO. 1 P. 87-101



DOI: 10.20537/2076-7633-2018-10-1-87-101

MODELS IN PHYSICS AND TECHNOLOGY

UDC: 621.039.531

An analysis of interatomic potentials for vacancy diffusion simulation in concentrated Fe–Cr alloys

I. N. Svistunov^a, A. S. Kolokol

National Research Center "Kurchatov Institute", Akademika Kurchatova pl. 1, Moscow, 123182, Russia

E-mail: a dicor@yandex.ru

Received 14.09.2017, after completion — 17.11.2017. Accepted for publication 11.12.2017.

The study tested correctness of three interatomic potentials available in the scientific literature in reproducing a vacancy diffusion in concentrated Fe-Cr alloys by molecular dynamic simulations. It was necessary for further detailed study of vacancy diffusion mechanism in these alloys with Cr content 5-25 at. % at temperatures in the range of 600-1000 K. The analysis of the potentials was performed on alloys models with Cr content 10, 20, 50 at. \%. The consideration of the model with chromium content 50 at. \% was necessary for further study of diffusion processes in chromium-rich precipitates in these alloys. The formation energies and the atomic mobilities of iron and chromium atoms were calculated and analyzed in the alloys via an artificially created vacancy for all used potentials. A time dependence of mean squared displacement of atoms was chosen as a main characteristic for the analysis of atomic mobilities. The simulation of vacancy formation energies didn't show qualitative differences between the investigated potentials. The study of atomic mobilities showed a poor reproduction of vacancy diffusion in the simulated alloys by the concentration-dependent model (CDM), which strongly underestimated the mobility of chromium atoms via vacancy in the investigated range of temperature and chromium content. Also it was established, that the two-band model (2BM) of potentials in its original and modified version doesn't have such drawbacks. This allows one to use these potentials in simulations of vacancy diffusion mechanism in Fe-Cr alloys. Both potentials show a significant dependence of the ratio of chromium and iron atomic mobilities on temperature and Cr content in simulated alloys. The quantitative data of the diffusion coefficients of atoms obtained by these potentials also differ significantly.

Keywords: molecular dynamics, vacancy diffusion, Fe-Cr alloys, interatomic potentials

Citation: Computer Research and Modeling, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 87–101 (Russian).

This work was supported by the Russian Foundation of Basic Research, Project No. 15-08-01482-a.

Введение

Проводимое исследование направлено на уточнение представлений о параметрах вакансионной диффузии в концентрированных сплавах «железо-хром» в рамках задачи по изучению механизмов радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) в данных сплавах [Печенкин и др., 2013; Senninger et al., 2016]. Экспериментальные исследования РИС показывают как обеднение, так и обогащение границ зерен хромом в сплавах Fe-Cr и ферритно-мартенситных сталях под облучением [Was et al., 2011; Lu et al., 2008; Jiao, Was, 2011; Allen et al., 2006]. Изучение механизмов такого поведения хрома возможно только путем многоуровневого компьютерного моделирования. Для проведения подобных расчетов необходима точная информация о диффузионных характеристиках точечных дефектов и элементов сплавов, которая для концентрированных сплавов в мировой литературе практически отсутствует [Печенкин и др., 2013; Senninger et al., 2016]. Эти важные диффузионные параметры могут различаться в разбаленных и концентрированных сплавах; а именно, они могут существенно зависеть от компонентного состава сплава. Стоит отметить, что в сплавах «железо-хром», с содержанием хрома выше 8-10 ат. %, под термическим воздействием и облучением могут формироваться обогащенные хромом преципитаты [Bonny et al., 2008; Svetukhin et al., 2013; Rogozhkin et al., 2013; Korchuganova et al., 2016], размер, компонентный состав и концентрация в объеме сплава которых может зависеть от степени этих воздействий [Korchuganova et al., 2016]. Данные образования также оказывают влияние на диффузионные подвижности точечных дефектов и элементов сплава. По этой причине использование данных, полученных расчетными методами для разбавленных сплавов, в качестве входных данных для моделирования РИС в концентрированных сплавах может приводить к результатам, не описывающим в полной мере сложное поведение хрома в данных сплавах под облучением.

В работе [Pechenkin et al., 2013] авторы впервые методом молекулярной динамики получили данные по междоузельной диффузии в концентрированных сплавах Fe-Cr при температурах ниже 1000 К. Представленные там результаты свидетельствуют о сильной зависимости соотношения диффузионных подвижностей компонент сплава по междоузельному механизму от процентного содержания хрома в моделируемой системе. Подобные данные по исследованию вакансионной лиффузии в концентрированных сплавах «железо-хром» в литературе отсутствуют. Однако именно они необходимы для наиболее точного исследования механизмов РИС в данных сплавах. На сегодняшний день имеются лишь некоторые экспериментальные данные [Печенкин и др., 2013; Braun, Feller-Kniepmeier, 1985; Bowen, Leak, 1970], согласно которым атомы хрома немного полвижнее атомов железа по вакансиям. Естественно, обобщение этих количественных данных по соотношению диффузионных подвижностей атомов железа и хрома через вакансии на весь исследуемый диапазон концентраций хрома и температурных состояний сплава является сильным допущением. Для его устранения необходимо получить зависимости диффузионных характеристик атомов через вакансии в концентрированных сплавах «железо-хром» от температуры и компонентного состава этих сплавов. В этой связи проводимое нами молекулярно-динамическое исследование сфокусировано на анализе вакансионного механизма диффузии в сплаве Fe-Cr с содержанием хрома от 5 до 25 ат. % в низкотемпературном диапазоне 600-1000 K.

В данной работе мы представим результаты анализа работоспособности доступных в литературе межатомных потенциалов в рамках моделирования вакансионной диффузии в концентрированных сплавах Fe–Cr. Необходимость проведения данного анализа была обусловлена неожиданными результатами детального исследования одной из моделей, где полученные данные по диффузионным подвижностям элементов сплава по вакансионному механизму существенно отличались от существующих представлений [Печенкин и др., 2013]. Стоит отметить, что подобных исследований в мировой литературе не встречалось, что не позволяет осуществить верификацию потенциалов путем анализа работ других авторов.

Методика моделирования

В любом молекулярно-динамическом моделировании одним из основных и важнейших этапов работы является выбор корректного потенциала для описания межатомных взаимодействий в моделируемой системе. Верификация выбранного потенциала обычно проводится путем сопоставления результатов моделирования важных для проводимого исследования свойств с существующими данными по этим характеристикам. В случае исследования диффузии точечных дефектов в сплаве обычно ограничиваются исследованием корректности воспроизведения потенциалом энергетических барьеров формирования и миграции точеных дефектов в сплаве. Однако в случае концентрированных сплавов детальное изучение энергетических барьеров миграции дефектов на практике проблематично реализовать из-за огромного числа энергетически неэквивалентных конфигураций прыжков дефектов [Osetsky et al., 2016].

На сегодняшний день существует две модели межатомных потенциалов для молекулярнодинамического моделирования сплавов Fe-Cr. Это концентрационно-зависимая модель потенциала (CDM) [Caro et al., 2005] и двусвязная модель потенциала (2BM) [Olsson et al., 2005]. Обе модели основаны на формализме метода погруженного атома (EAM) [Daw, Baskes, 1984] и способны воспроизводить немонотонное поведение [Mirebeau et al., 1984] стандартной энтальпии образования сплава в зависимости от процентного содержания в нем хрома. Модель CDM имеет два набора параметров, и вторая ее версия CDM2011 [Rio et al., 2011], используемая в данной работе, позиционируется создателями как потенциал для моделирования точечных дефектов в концентрированных сплавах Fe-Cr. Первоначальная версия потенциала CDM2005 [Caro et al., 2005] тщательно изучена в работе [Bonny et al., 2011] и признана авторами неподходящей для исследования диффузии точечных дефектов. Модель 2ВМ имеет по крайней мере три версии потенциала. В данной работе мы будем использовать две из них: 2BM2005 [Olsson et al., 2005] и 2BM2015 [Eich et al., 2015]. К нашему сожалению, в версии 2BM2011 [Bonny et al., 2011] потенциала этой модели функция погружения в описании взаимодействия между атомами хрома не приведена в аналитической форме, что не позволило нам использовать ее в данной работе. Из-за некорректностей в описании оригинальной модели потенциала 2BM2005 в работе [Olsson et al., 2005] существует сложность в его воспроизведении. По этой причине в секции «Приложение А» данной работы мы привели используемые нами параметры 2BM2005 потенциала и детально описали обнаруженные несоответствия. Для выбранных моделей в мировой литературе не встречается прямых расчетов диффузионных характеристик элементов концентрированных сплавов по вакансионному механизму, поэтому выбрать потенциал путем анализа работ других авторов не представляется возможным.

Молекулярно-динамические расчеты были выполнены с помощью комплекса классической молекулярной динамики LAMMPS [Plimpton, 1995] на высокопроизводительном вычислительном кластере HPC2 HИЦ «Курчатовский институт». Данный программный комплекс содержит реализацию концентрационно-зависимой модели метода погруженного атома в виде стиля eam/cd [Stukowski et al., 2009], с помощью которого модифицированная версия CDM2011 потенциала сплава «железо-хром» была встроена в данный программный комплекс. К сожалению, формализм двусвязной модели метода погруженного атома в LAMMPS не реализован в виде отдельного стиля. Однако с помощью использования стилей hybrid/overlay и eam/fs можно задать 2ВМ-потенциалы в данном программном комплексе. Стиль hybrid/overlay позволяет в аддитивной форме совместить несколько встроенных «потенциалов», таких как eam/fs, представляющий собой реализацию обобщенного EAM формализма по Финнесу – Синклеру [Finnis, Sinclair, 1984] и позволяющий задать две «связи» 2ВМ-модели отдельными файлами. При использовании данных файлов в рамках стиля hybrid/overlay воспроизводится исходный потенциал.

Для полного представления об исследуемых диффузионных характеристиках стоит уточнить, что детальный анализ вакансионного механизма диффузии в сплаве проводится по ме-

тодикам, изложенным в работах [Pechenkin et al., 2013; Osetsky, 2001]. К настоящему времени полностью проведено исследование потенциала CDM2011, данные по потенциалам 2ВМ-модели получены только в рамках, необходимых для проведения сравнительного анализа в данной работе. В ходе данного анализа были рассчитаны и проанализированы энергетические характеристики формирования вакансии в исследуемых сплавах, а также результаты молекулярнодинамических моделирований по исследованию диффузионных подвижностей элементов сплава по вакансионному механизму.

Первичная оценка потенциалов проводилась путем вычисления энергий формирования вакансии (E_f^v) в ОЦК-железе, которая вычислялась по следующей формуле:

$$E_f^{\nu} = E_f - \left(\frac{N-1}{N}\right) E_0,\tag{1}$$

где N — количество атомов в системе, E_0 — энергия системы до создания вакансии, E_f — энергия системы после создания вакансии. Для более детального исследования работоспособности потенциалов в концентрированных сплавах Fe-Cr было проведено исследование влияния процентного содержания хрома в сплаве на энергию формирования одиночной вакансии, которую определяет компонентный состав ее локального окружения. Для этого были проанализированы ансамбли всевозможных конфигураций вакансии в решетке сплава для каждой концентрации хрома. В ходе моделирований было установлено, что размер системы почти не влияет на рассчитываемые энергии в отличие от среднего давления в системе, которое необходимо отслеживать. Вследствие этого размер системы для ускорения расчетов по энергиям формирования вакансии был задан $12a_0 \times 12a_0 \times 12a_0$, где a_0 — равновесный параметр ячейки сплава, при котором среднее давление системы после процедуры минимизации энергии в системе равнялось нулю. Для исследования всевозможных конфигураций вакансии в моделируемой системе использовался скрипт программного комплекса LAMMPS, который в цикле помещал вакансию в каждый узел кристаллита, вычислял по формуле (1) энергию формирования вакансии в этом узле и при переходе к следующему узлу восстанавливал в решетке предыдущий замещаемый вакансией атом. Таким образом, в результате моделирования вычислялись энергии формирования вакансии во всех узлах моделируемого кристаллита. Для каждой концентрации хрома было промоделировано по 10 случайно сгенерированных кристаллитов с различным расположением атомов хрома в узлах решетки.

Дальнейшим этапом в проводимом анализе потенциалов являлось исследование диффузионных подвижностей элементов сплава по вакансионному механизму. Наиболее информативными диффузионными характеристиками в данном случае являлись временные зависимости среднеквадратичных смещений (СКС) атомов сплава, позволяющие даже в случае диффузии одиночного дефекта с хорошей точностью определять диффузионные подвижности элементов сплава. Для проведения описанного выше сравнительного анализа использовались модельные кристаллиты размером $12 \times 12 \times 12$ элементарных ОЦК-ячеек, состоящие из 3456 атомов железа и хрома. Параметр ячейки подбирался путем отслеживания среднего давления в системе, которое должно быть нулевым для пренебрежения его влиянием на получаемые диффузионные и энергетические характеристики. Шаг моделирования составлял 1 фс для всех температурных точек. Одиночная вакансия задавалась в системе путем удаления центрального атома. В пакете LAMMPS данная процедура представляла собой создание виртуальной частицы, не взаимодействующей с остальными атомами системы. Необходимость в таком подходе была обусловлена программными особенностями построения и отслеживания ячеек Вигнера – Зейца в данном программном комплексе. Построение и мониторинг числа атомов в данных ячейках позволяли отслеживать миграцию точечного дефекта в молекулярно-динамическом расчете. Поскольку температура сплавов в ходе исследований не превышала 1000 К, то спонтанного возникновения дефектов в системах не возникало.

Энергии формирования вакансии в сплавах

Рассчитанные энергии образования вакансии в ОЦК-железе и хроме оказались равными соответственно 1.72 эВ и 2.56 эВ для всех потенциалов. Такое совпадение объясняется тем, что все эти потенциалы параметризировались с помощью одних потенциалов: Менделева – Акланда [Ackland et al., 2004] для чистого железа и Олссона [Olsson et al., 2005] для чистого хрома. Полученное значение 1.72 эВ согласуется с литературными данными [Wollenberger, 1996]. На рис. 1 представлены графики плотностей распределения энергий формирования вакансии в сплавах «железо–хром» с 10%-ным и 20%-ным содержанием хрома. Плотности распределения рассчитывались по общему числу узлов решетки (3456) с шагом по энергии формирования вакансии в 0.02 эВ. Таким образом, для любого потенциала площадь под графиком плотности распределения энергий формирования вакансии из узлов с атомами определенного типа равняется не 1, а доле атомов данного типа в решетке. Данная модификация в определении плотности распределения необходима для более наглядного представления полученных данных.

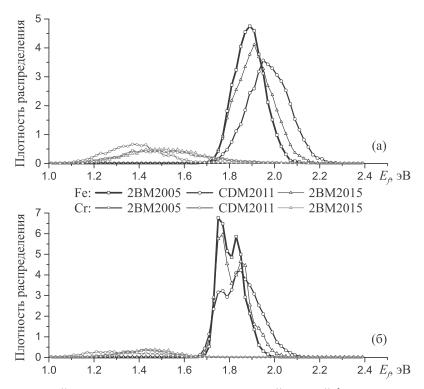


Рис. 1. Графики плотностей распределения полученных значений энергий формирования вакансии в сплавах «железо–хром» с содержанием хрома 20 ат. % (а), 10 ат. % (б), полученных для потенциалов 2BM2005, 2BM2015 и CDM2011

Как видно, на рис. 1 отчетливо просматривается «гетерогенность» по энергиям формирования вакансии для всех исследуемых потенциалов. С увеличением содержания хрома в исследованном диапазоне 5–25 ат. % в сплаве появлялось все больше узлов решетки, в которых значение энергии образования вакансии было существенно ниже этого значения для ОЦК-железа. Детальный анализ полученных данных показал, что в данных узлах решетки содержались только атомы хрома. Это отчетливо просматривается на рис. 1 в виде пиков слева на графиках распределения энергий формирования вакансии. Стоит отметить, что в чистом хроме энергия формирования вакансии существенно выше (2.56 эВ), чем в ОЦК-железе (1.72 эВ). Таким образом, если в локальном окружении атома хрома в ОЦК решетке преобладают атомы железа, то это приводит к существенному уменьшению энергии, требуемой для формирования из этого узла вакансии.

С другой стороны, как видно из рис. 1, добавление в ближайшее окружение атома железа атомов хрома в исследуемых сплавах увеличивает энергию, необходимую для формирования вакансии из этого атома железа. В среднем же энергия формирования вакансии с увеличением концентрации хрома возрастает.

В работе [Rio et al., 2011] проведены подобные расчеты энергий формирования вакансии для используемого в этой работе CDM2011-потенциала, где авторы получили подобные результаты для содержания хрома в сплаве 1–20 ат. %, однако в своей работе они по какой-то причине не замещали атомы хрома вакансией, в результате получив только правую часть графиков рис. 1. Как видно из рис. 1, для 2ВМ-потенциалов характерны чуть более узкий пик энергий образования вакансии из атомов железа сплава и более широкое распределение энергий образования вакансий из атомов хрома. Для сплавов с 10 ат. % хрома для всех потенциалов характерно наличие двух вершин основного пика распределения энергий образования вакансии из узлов с атомами железа. Причем распределение потенциала CDM2011 достигает максимума на правой вершине, а оба 2ВМ-потенциала — на левой. Данные особенности требуют отдельного исследования влияния локального окружения узла на энергию формирования из него вакансии. Качественно же разницы в приведенных распределениях между потенциалами не наблюдается.

В исследуемых сплавах при определенных условиях могут возникать обогащенные хромом преципитаты, мы дополнительно исследовали систему с 50 ат. % хрома. Данное значение соответствует средней концентрации хрома в преципитатах из работы [Korchuganova et al., 2016]. На рис. 2 приведены графики плотностей распределения полученных энергий формирования вакансии для всех исследуемых потенциалов. Как видно из рис. 2, при данной концентрации хрома ярко выраженной энергетической «гетерогенности» уже не наблюдается, хотя остаются узлы с атомами хрома, где энергия формирования вакансии меньше значения 1.72 эВ, характерного для чистого ОЦК-железа. Скорее всего, это связано с вероятностью возникновения в данном сплаве некоторых конфигураций локального окружении атомов хрома с преобладанием в них атомов железа. Стоит отметить, что для узлов с атомами хрома представленные распределения широкие, что говорит о более сложном влиянии железа на энергию формирования вакансии из узлов с хромом.

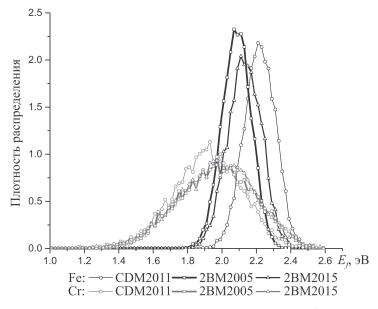


Рис. 2. Графики плотностей распределения полученных значений энергий формирования вакансии в сплавах «железо-хром» с содержанием хрома 50 ат. %, полученных для потенциалов 2BM2005, 2BM2015 и CDM2011

Итак, из анализа полученных данных и рисунков (рис. 1, 2) можно подчеркнуть несколько обнаруженных энергетических особенностей формирования вакансии в исследуемых сплавах. Увеличение процентного содержания хрома в сплаве «железо-хром» приводит к росту средней энергии формирования вакансии в сплаве, однако хром и железо по-разному влияют друг на друга в рамках исследования данных энергий. Помещение одиночных атомов железа и хрома соответственно в чистые ОЦК-хром и ОЦК-железо практически не влияет на получаемые значения энергий формирования вакансии из их ближайших соседей. Причем в случае помещения хрома в железо энергия формирования из него вакансии не стремится к минимальному значению (1.0 эВ) приведенных на рис. 1 распределений для хрома, а принимает значение чуть выше 1.72 эВ. Таким образом, только сочетания хрома и железа, с преобладанием последнего в ближнем окружении атомов хрома, ответственны за левые пики на распределениях рис. 1. Увеличение доли хрома от 5 % до 100 % в окружении атома железа в целом приводит к росту энергии формирования вакансии из этого атома от значения 1.72 эВ до значения 3.0 эВ. Значения меньшие 1.72 эВ встречаются довольно редко и согласно работе [Rio et al., 2011] характерны узлам, где в локальном окружении только несколько третьих и более дальних ближайших соседей ОЦК-решетки содержат атомы хрома, а первые и вторые соседи — атомы железа. Распределение энергий, полученных для атомов железа, представлено всегда в виде острого пика, сдвигающегося в область больших энергий с увеличением процентной доли хрома в сплаве. Изменение же концентрации железа в окружении узла решетки с атомом хрома более сложно отражается на энергии формирования из него вакансии: полученные значения находятся в диапазоне от 1.0 эВ до 2.7 эВ. Распределение энергий из узлов с хромом всегда представлено широким пиком, вырождающимся в широкий «холм» с энергиями меньшими 1.72 эВ, если в его локальном окружении 5-20 ат. % хрома. Значения энергии близкие к 2.56 эВ и выше встречаются только в сильно обогащенных хромом областях. Более детально описать влияние железа на энергию формирования вакансии из атома хрома невозможно без более тщательного изучения и классификации локального окружения атомов хрома в исследуемых системах.

Как показало моделирование, независимо от выбора межатомного потенциала вакансиям в сплавах с 5–25 % хрома энергетически существенно выгоднее формироваться из узлов решетки с атомами хрома. В обогащенных хромом объемах (с содержанием хрома выше 50 ат. %) разница между энергиями формирования вакансии из атомов железа и хрома в целом практически исчезает, однако все еще остается малое количество узлов с атомами хрома, имеющих низкие значения этой энергии. Все потенциалы с увеличением доли хрома в сплаве качественно одинаково увеличивают среднюю энергию образования вакансии в сплаве, а также средние энергии формирования вакансии из узлов с атомами железа и хрома. При этом потенциал CDM2011 показывает несколько большую для атомов железа и несколько меньшую для атомов хрома дисперсию этих значений энергий образования, чем при моделировании 2ВМ-потенциалами. На основании проведенного анализа можно заключить, что исследуемые потенциалы на качественном уровне идентично и корректно воспроизводят энергию формирования вакансии в концентрированных сплавах Fe-Cr.

Диффузионная подвижность элементов сплавов

При проведении исследования диффузионных характеристик элементов концентрированных сплавов «железо-хром» по вакансионному механизму с помощью потенциала CDM2011 был зафиксирован крайне низкий коэффициент диффузии атомов хрома через вакансию. Для исключения вероятности того, что такое поведение хрома является следствием температурно-концентрационной зависимости вакансионной подвижности атомов хрома, были исследованы модели сплавов в диапазоне с содержанием хрома 5–25 ат. % с шагом в 5 ат. % в диапазоне температур 600–1000 К. Во всех этих исследованных точках хром оказался самым медленным эле-

ментом, причем его медлительность значительно возрастает при снижении доли хрома в сплаве или температуры сплава. На основе этих данных была выдвинута гипотеза, что такое поведение хрома обусловлено некорректной работой используемого потенциала CDM2011. Сомнения в корректности работы модели CDM2011 также подтверждались результатами работы [Bonny et al., 2011], где авторы показали, что оригинальная версия потенциала модели CDM завышала барьер миграции атомов хрома в вакансию для некоторых конфигураций ее ближайшего окружения. На основании такой информации нами было сделано предположение, что в используемой модифицированной версии потенциала СDM2011 данный недостаток сохранился. Мы решили в дальнейшем не углубляться в анализ значений статических барьеров миграции, вычисленных в других работах для используемых потенциалов, а провести анализ диффузионной подвижности элементов сплава с помощью анализа зависимости их среднеквадратичных смещений от времени моделирования. Такое решение обусловлено тем, что даже в чистом ОЦК-железе динамические и статические барьеры миграции атома в вакансию могут не совпадать [Osetsky, 2001]. Мы же рассматриваем концентрированные сплавы, где число энергетически неэквивалентных конфигураций ближайшего окружения огромное, поэтому анализ нескольких барьеров миграции не даст ясного представления о диффузионном поведении железа и хрома в зависимости от температуры и компонентного состава сплава.

Для наглядного сравнения на рис. 3,4 приведены временные зависимости среднеквадратичных смещений атомов железа и хрома в сплавах «железо-хром» с 10 ат. % и 20 ат. % хрома при температурах 700 и 900 К. Коэффициенты наклона линейных аппроксимаций этих зависимостей пропорциональны соответственно коэффициентам диффузии атомов железа и хрома, поэтому по рис. 3,4 можно оценить соотношение диффузионных подвижностей атомов железа и хрома, вычислив отношение коэффициентов наклона соответствующих линейных аппроксимаций. Как видно из рис. 3,4, при моделировании 2BM-потенциалами отношение диффузионных подвижностей атомов железа и хрома $(D_{\rm Cr}^*/D_{\rm Fe}^*)$ сильно зависит от температуры и содержания хрома в сплаве. Для систем с 20 ат. % хрома при 700 К наблюдается высокая подвижность атомов хрома в системе через вакансию, а при 900 К хром становится существенно медлительнее железа. А для сплавов с 10 ат. % хрома и при 700 К и при 900 К хром сохраняет высокую диффузионную подвижность. Для CDM2011 потенциала тоже наблюдается количественная зависимость отношения диффузионных подвижностей элементов сплава от температуры и содержания хрома в сплаве, но в отличие от 2BM-потенциалов она не меняется качественно, воспроизводя всегда крайне низкую подвижность атомов хрома через вакансию.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что потенциал CDM2011 существенно занижает диффузионную подвижность атомов хрома по сравнению с подвижностью атомов железа, что противоречит существующим представлениям [Печенкин и др., 2013], основанным на анализе экспериментальных данных. Потенциалы 2BM-модели показывают приближенные к первоначальным представлениям результаты, однако имеют температурно-концентрационную зависимость соотношения диффузионных подвижностей элементов сплава, при которой хром может показывать как высокую, так и низкую подвижность по вакансиям по отношению к подвижности железа. Также по рис. 3, 4 заметно существенное различие в подвижности атомов железа по вакансионному механизму между всеми потенциалами, хотя они параметризировались по одному потенциалу для железа, данные по временной зависимости среднеквадратичного смещения атомов которого для удобства сравнения приведены на всех графиках рис. 3, 4. Для CDM2011 характерно снижение диффузионной подвижности железа через вакансию по сравнению с чистым железом, для 2BM-потенциалов присутствие хрома в системе увеличивает подвижность железа по вакансиям.

Для грубой оценки влияния обогащенных хромом преципитатов на диффузионную подвижность элементов сплава по вакансиям было произведено аналогичное исследование твер-

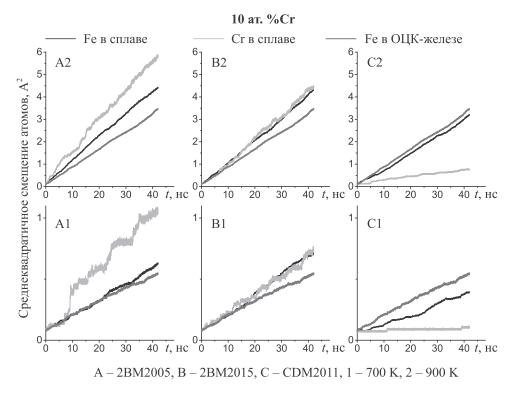


Рис. 3. Временные зависимости среднеквадратичных смещений атомов железа и хрома, полученные в сплаве «железо-хром» с 10 ат. % хрома при температурах 900 К (сверху) и 700 К (снизу) с помощью многотельных потенциалов 2BM2005, 2BM2015 и CDM2011

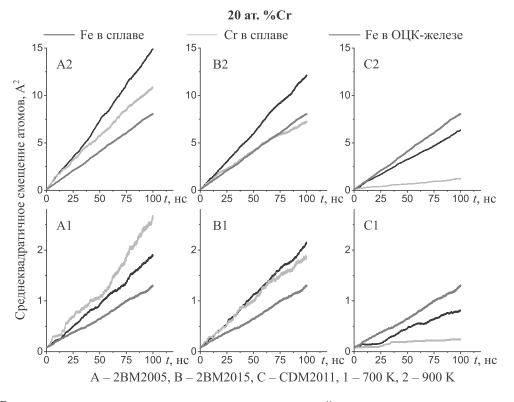


Рис. 4. Временные зависимости среднеквадратичных смещений атомов железа и хрома, полученные в сплаве «железо–хром» с 20 ат. % хрома при температурах 900 К (сверху) и 700 К (снизу) с помощью многотельных потенциалов 2BM2005, 2BM2015 и CDM2011

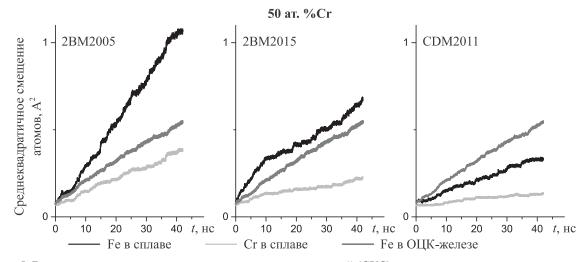


Рис. 5. Временные зависимости среднеквадратичных смещений (СКС) атомов железа и хрома, полученные в молекулярно-динамических моделированиях диффузии вакансии в твердом растворе «железо-хром» с 50 ат. % хрома при температуре 700 К с помощью многотельных потенциалов 2ВМ2005, 2ВМ2015 и CDM2011

дого раствора с 50 ат. % хрома всеми потенциалами. На рис. 5 приведены полученные временные зависимости среднеквадратичного смещения атомов сплава для трех исследуемых моделей при 700 К. Температуры 900 К и выше не рассматривались в данной части исследования, поскольку при них уже проходит процесс гомогенизации данных сплавов [Korchuganova et al., 2016].

Как видно из рис. 5, потенциал CDM2011 не изменил поведения данных зависимостей по сравнению с данными рис. 3, 4, а 2BM-потенциалы существенно снизили подвижность хрома в данной системе. Таким образом, обогащенные хромом кластеры в сплавах существенно замедляют диффузию хрома через вакансии. Интересным фактом является и то, что в данной системе хром не понижает диффузионную подвижность железа, а в случае потенциала 2BM2005 существенно ее увеличивает. Это хорошо просматривается на рис. 5 по наклону СКС атомов железа в сравнении с соответствующими данными для ОЦК-железа.

Количественные данные по оценке соотношения диффузионных подвижностей через вакансию атомов хрома и железа, полученные путем анализа наклона линейных аппроксимаций зависимостей рис. 3–5, приведены в таблице 1.

Данные таблицы 1, как и рис. 3–5, только уже в количественной форме показывают колоссальную разницу между концентрационно-зависимой и двусвязной моделью потенциалов. Стоит также отметить существенную разницу в количественных данных между двумя потенциалами

Таблица 1. Оценочные соотношения $(D_{\rm Cr}^*/D_{\rm Fe}^*)$ коэффициентов вакансионной диффузии атомов хрома и железа, полученные для моделей сплавов с различным содержанием хрома

T. K	2BM2005	2BM2015	CDM2011				
10 ат. % Cr							
700	1.912	0.937	0.078				
900	1.305	1.078	0.214				
20 ат. % Сг							
700	1.353	0.894	0.228				
900	0.711	0.583	0.168				
50 ат. % Cr							
700	0.297	0.261	0.269				

2ВМ-модели. Потенциал 2ВМ2005 сильно повышает вакансионную подвижность хрома при низких температурах и низком содержании хрома, а потенциал 2ВМ2015 имеет гораздо меньшую область параметров состояния системы, в которой хром быстрее железа по вакансиям.

Заключение

Проведенный анализ трех межатомных потенциалов в рамках моделирования вакансионного механизма диффузии в концентрированных сплавах «железо-хром» показал некорректность воспроизведения концентрационно-зависимым потенциалом CDM2011 диффузионных характеристик атомов хрома через вакансию в данном сплаве во всем исследуемом диапазоне температур и концентраций хрома. На основе этой информации можно сделать вывод, что данная модель потенциала не подходит для вычисления диффузионных характеристик компонентов сплава, необходимых для моделирования РИС. Также ее не стоит использовать при моделировании других процессов в данном сплаве, где роль вакансионной диффузии не пренебрежимо мала. Стоит отметить, что в работах по моделированию каскадов атомных смещений в рассматриваемых сплавах данный потенциал довольно популярен. 2ВМ-потенциалы показали более корректную работу при моделировании вакансионной диффузии в сплавах «железо-хром», но количественные данные полученных диффузионных характеристик атомов между двумя потенциалами двухсвязной модели существенно различаются. Таким образом, в работе установлено, что в исследуемых сплавах Fe-Cr количественные результаты моделирования диффузионных процессов сильно зависят от выбора межатомного потенциала взаимодействия. Результаты нашего исследования дают основание надеяться, что дальнейшее использование 2ВМ-потенциалов для более детального исследования вакансионной диффузии позволит получить корректные данные, необходимые для моделирования механизмов РИС в данных сплавах. Проведенное оценочное исследование влияния обогащенных хромом преципитатов на диффузионные подвижности элементов сплава показало значительное снижение подвижности хрома в этих образованиях. Данная особенность требует более детального исследования уже на примере конкретного сплава с известными данными по размерам и компонентным профилям обогащенных хромом кластеров. Надеемся, что дальнейшие подобные усложнения моделей, направленные на сближение структурных параметров компьютерной модели сплава и экспериментального образца, впоследствии смогут дать наиболее корректное описание механизмов процессов, результаты протекания которых были зафиксированы в экспериментах.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (http://ckp.nrcki.ru).

Список литературы (References)

- Печенкин В. А., Чернова А. Д., Молодиов В. Л., Лысова Г. В., Эпов Г. А. Радиационно-индуцированная сегрегация и свойства конструкционных материалов под облучением // Ядерная физика и инжиниринг. Т. 4, № 5. С. 443–461.
 - Pechenkin V. A., Chernova A. D., Molodtsov V. L., Lysova G. V., Epov G. A. Radiacionno-inducirovannya segregaciya i svojstva konstrukcionnyh materialov pod oblucheniem [Radiation Induced Segregation and the Properties of Structural Materials under Irradiation] // Yadernaya fizika i inzhiniring. Vol. 4, No. 5. P. 443–461 (in Russian).
- Ackland G. J., Mendelev M. I., Srolovitz D. J., Han S., Barashev A. V. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16 (27). P. 2629–2642.
- Allen T.R., Tan L., Gan J., Gupta G., Was G.S., Kenik E.A., Shutthanandan S., Thevuthasan S. Microstructural development in advanced ferritic–martensitic steel HCM12A // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 351 (1–3). P. 174–186.

- Bonny G., Terentyev D., Malebra L. Identification and characterization of Cr-rich precipitates in FeCr alloys: An atomistic study // Comp. Mater. Sci. 2008. Vol. 42 (1). P. 107–112.
- Bonny G., Pasianot R. C., Terentyev D., Malebra L. Iron chromium potential to model high-chromium ferritic alloys // Phil. Mag. 2011. Vol. 91 (12). P. 1724–1746.
- Bowen A. W., Leak G. M. Diffusion in Bcc iron base alloys // Metall. Trans. 1970. Vol. 1 (10). P. 2767–2773.
- Braun R., Feller-Kniepmeier M. Diffusion of chromium in α -iron // Phys. Stat. Sol. A. 1985. Vol. 90 (2). P. 553–561.
- Caro A., Crowson D. A., Caro M. Classical many-body potential for concentrated alloys and the inversion of order in iron-chromium alloys // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 95 (7). P. 075702-1—075702-4.
- Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 26 (12). P. 6443–6453.
- *Eich S. M., Beinke D., Schmitz G.* Embedded-atom potential for an accurate thermodynamic description of the iron–chromium system // Comp. Mater. Sci.. 2015. Vol. 104. P. 185–192.
- Finnis M. W., Sinclair J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals // Phil. Mag. 1984. Vol. 50 (1). P. 45–55.
- Gupta G., Jiao Z., Ham A. N., Busby J. T., Was G. S. Microstructural evolution of proton irradiated T91 // J. Nucl. Mater. 2006. Vol. 351 (1–3). P. 162–173.
- Jiao Z., Was G. S. Segregation behavior in proton- and heavy-ion-irradiated ferritic–martensitic alloys // Acta Mater. 2011. Vol. 59 (11). P. 4467–4481.
- Korchuganova O. A., Jiao Z., Thuvander M., Aleev A. A., Rogozhkin S. V., Boll T., Kulevoy T. V. Microstructural evolution of Fe-22%Cr model alloy under thermal ageing and ion irradiation conditions studied by atom probe tomography // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 477. P. 172–177.
- Lu Z., Faulkner R. G., Was G. S., Wirth B. D. Irradiation-induced grain boundary chromium microchemistry in high alloy ferritic steels // Scripta Mater. 2011. Vol. 58 (10). P. 878–881.
- Mendelev M. I., Han S., Srolovitz D. J., Ackland G. J., Sun D. Y., Asta M. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // Phil. Mag. A. 2003. Vol. 83 (35). P. 3977–3994.
- *Mirebeau I., Hennion M., Parette G.* First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 53 (7). P. 687–690.
- Olsson P., Wallenius J., Domain C., Nordlund K., Malerba L. Two-band modeling of α -prime phase formation in Fe-Cr // Phys. Rev. B. -2005. Vol. 72 (21). P. 214119-1–214119-4.
- Osetsky Y. N., Beland L. K., Stoller R. E. Specific features of defect and mass transport in concentrated fcc alloys // Acta Mater. 2016. Vol. 115. P. 354–371.
- Osetsky Y. N. Atomistic Study of Diffusional Mass Transport in Metals // Defect Diff. Forum. 2001. Vol. 188–190. P. 71–92.
- Pechenkin V.A., Molodtsov V.L., Ryabov V.A., Terentyev D. On the radiation-induced segregation: Contribution of interstitial mechanism in Fe–Cr alloys // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 433 (1–3). P. 372–377.
- *Plimpton S.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Comp. Phys. -1995. Vol. 117 (1). -P. 1–19.

- Rio E. del, Sampedro J. M., Dogo H., Caturla M. J., Caro M., Caro A. Formation energy of vacancies in FeCr alloys: Dependence on Cr concentration // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 408 (1). P. 18–24.
- Rogozhkin S. V., Nikitin A. A., Aleev A. A., Germanov A. B., Zaluzhnyi A. G. Atom probe study of radiation induced precipitates in Eurofer 97 Ferritic-Martensitic steel irradiated in BOR-60 reactor // Inorg. Mater.: Appl. Res. 2013. Vol. 4 (2). P. 112–118.
- Senninger O., Soisson F., Martinez E., Nastar M., Fu C., Brechet Y. Modeling radiation induced segregation in iron-chromium alloys // Acta Mater. 2016. Vol. 103. P. 1–11.
- Stukowski A., Sadigh B., Erhart P., Caro A. Efficient implementation of the concentration-dependent embedded atom method for molecular-dynamics and Monte-Carlo simulations // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2009. Vol. 17 (7). P. 075005-1–075005-13.
- Svetukhin V., L'vov P., Gaganidze E., Tikhonchev M., Dethloff C. Kinetics and thermodynamics of Cr nanocluster formation in Fe-Cr system // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 415 (2). P. 205–209.
- Was G. S., Wharry J. P., Frisbie B., Wirth B. D., Morgan D., Tucker J. D., Allen T. R. Assessment of radiation-induced segregation mechanisms in austenitic and ferritic-martensitic alloys // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 411 (1–3). P. 41–50.
- Wollenberger H. J. Point defects. In: R. W. Cahn & P. Haasen (Eds.), Physical Metallurgy, North-Holland, Amsterdam, 1996. Vol. 2. P. 1621–1721.

Приложение А. О параметрах используемых потенциалов

В описании оригинального потенциала 2ВМ2005 [Olsson et al., 2005] были найдены некорректности в описании парных взаимодействий $V_{\rm CrCr}$ и $V_{\rm FeCr}$. Также в работе [Ackland et al., 2004], на данные по взаимодействию атомов железа которой ссылается работа [Olsson et al., 2005], в описании кулоновской части парного взаимодействия $V_{\rm FeFe}$ из знаменателя, содержащего сумму атомных зарядов в степени 2/3, должен извлекаться квадратный корень, что подтверждается анализом более ранней работы авторов [Mendelev et al., 2003]. Остальные некорректности кратко не описать, поэтому приведем формулы и параметры параметризации парных потенциалов $V_{\rm CrCr}$ и $V_{\rm FeCr}$ [Olsson et al., 2005]:

$$V(r) = \sum_{i} a_{i}(r - r_{i})^{3} H(r_{i} - r), \tag{A1}$$

где r_i — радиусы обрезания кубических сплайнов формулы (A1), a_i — коэффициенты кубических сплайнов, H(x) — функция Хэвисайда. Все коэффициенты формулы (A1) для обоих потенциалов парного взаимодействия атомов $V_{\rm CrCr}$ и $V_{\rm FeCr}$ в полном соответствии с работой [Olsson et al., 2005] приведены в верхней части таблицы A1. Их подстановка и расчет по формуле (A1) соответствующих парных потенциалов приводят к полному расхождению с данными рис. 1 работы [Olsson et al., 2005] и табулированными в рамках работы [Eich et al., 2015] значениями этих парных потенциалов из базы межатомных потенциалов 1 . Соответствие этим данным достигается, если привести формулу (A1) к виду

$$V(r) = \sum_{i} a_{i} (r/r^{1nn} - r_{i})^{3} H(r_{i} - r/r^{1nn}), \tag{A2}$$

где $r^{1nn} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0$ — расстояние до первого ближайшего соседа в ОЦК-кристаллите с параметром ячейки a_0 . Также необходимо изменить знак коэффициента a_2 для взаимодействия Cr–Cr.

¹ Interatomic Potentials Repository Project (https://ctcms.nist.gov/potentials/)

Таблица A1. Коэффициенты и радиусы обрезания кубических сплайнов для потенциалов парных взаимодействий Cr–Cr и Fe–Cr, рассчитываемых по формулам (A1) и (A2)

i	1	2	3	4			
Параметры формулы (А1)							
Cr–Cr							
$r_i, \times r^{1nn}$	0.976	1.150	1.216	1.650			
a_i , $\partial B/A^3$	-165	-78.49908	-78.15495	+1.8679553			
r^{1nn} , Å	2.4924						
	Fe-Cr						
$r_i, \times r^{1nn}$	0.970	1.15	1.40	2.14			
$a_i, \mathrm{9B/\AA}^3$	-47.3	-8.10	-7.82	+0.15			
a_0 , Å	2.861						
Параметры формулы (А2)							
Cr-Cr							
r_i	0.976	1.150	1.216	1.650			
a_i , \mathfrak{B}	-165	+78.49908	-78.15495	+1.8679553			
r^{1nn} , Å $ a_0$, Å	2.4924 2.878						
Fe-Cr							
r_i	0.970	1.15	1.40	2.14			
a_i , \mathfrak{B}	-47.3	-8.10	-7.82	+0.15			
r^{1nn} , Å a_0 , Å	2.4777 2.861						

Таким образом, радиусы обрезания r_i теперь являются безразмерной величиной, а коэффициенты a_i измеряются в эВ. Все используемые нами в расчетной формуле (А2) параметры приведены в нижней части таблицы А1. Остальные используемые в данной работе параметры и формулы 2ВМ-потенциалов полностью соответствуют данным работ [Olsson et al., 2005; Eich et al., 2015].