

УДК 621.039.531

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В РЕАЛИСТИЧНОЙ МОДЕЛИ ОБОГАЩЕННОГО ХРОМОМ ПРЕЦИПИТАТА СПЛАВА Fe–Cr

Свистунов И.Н., Колокол А.С.

*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва,
e-mail: dicor@yandex.ru, kolokol_as@dhtp.kiae.ru*

Работа посвящена молекулярно-динамическому моделированию диффузии точечных дефектов в модели обогащенного хромом преципитата сплава Fe-22ат.%Cr при температуре 700 К, построенной по данным атомно-зондовой томографии. Исследование проводится с целью изучения механизмов радиационно-индуцированной сегрегации в сплавах. Диффузионные подвижности элементов сплава через искусственно созданные одиночные точечные дефекты анализировались путем моделирования временных зависимостей среднеквадратичных отклонений атомов. В ходе анализа полученные диффузионные подвижности в реалистичной модели, построенной на основе экспериментальных данных, сравнивались с соответствующими данными для упрощенной модели преципитата. Было показано, что диффузионная подвижность железа через вакансии и междоузлия в реалистичной модели существенно отличается от данных, полученных в упрощенной модели. В свою очередь, поведение хрома в этих моделях практически одинаковое. Так же было установлено качественное различие в механизмах диффузии между моделями.

Ключевые слова: сплав Fe-Cr, диффузия, точечный дефект, молекулярная динамика, обогащенный хромом преципитат

STUDY OF POINT DEFECTS DIFFUSION IN A REALISTIC MODEL OF CHROMIUM ENRICHED PRECIPITATE IN Fe-Cr ALLOY

Svistunov I.N., Kolokol A.S.

*National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, e-mail: dicor@yandex.ru,
kolokol_as@dhtp.kiae.ru*

This article is devoted to the molecular-dynamic simulations of the diffusion of point defects in the model of the chromium enriched precipitate of Fe-22at.%Cr alloy at temperature of 700K. The model reproduces the experimental data of atom probe tomography of the alloy. This study is part of the task of studying the mechanisms of radiation-induced segregation in these alloys. The diffusion mobility of alloy elements via a single point defect were analyzed by the study of time dependencies of mean square displacements of atoms. During the analysis the obtained diffusion coefficients in the realistic model were compared with the corresponding data for the simplified model of the precipitate. It has been shown that diffusion mobility of iron via vacancies and interstitials in the realistic model is significantly different from the data obtained in the simplified model. In turn, the behavior of chromium is almost the same in these models. A qualitative difference in diffusion mechanisms between the models was also revealed.

Keywords: Fe-Cr alloy, diffusion, point defect, molecular dynamics, chromium-rich precipitate

Fe–Cr сплавы являются основой ферритно-мартенситных и ферритных сталей – перспективных реакторных конструкционных материалов. Для моделирования явления радиационно-индуцированной сегрегации (РИС), существенно влияющей на ряд радиационных явлений в этих сплавах под облучением [1], необходимы точные данные о диффузионных характеристиках точечных дефектов и компонентов сплава, которые, в частности, зависят от атомарной концентрации хрома в сплаве и температуры сплава. Если в разбавленных сплавах для формирования представлений о соотношении диффузионных подвижностей элементов сплава достаточно оценить энергетические барьеры миграции точечных дефектов в нескольких вариациях ближайшего окружения дефекта, то в случае концентрированных сплавов из-за огромного

числа энергетически неэквивалентных конфигураций ближайшего окружения дефекта необходимо проводить детальное исследование его траекторий. Такое исследование междоузельного механизма диффузии для сплавов Fe-(5–25)ат.%Cr было произведено методом классической молекулярной динамики в работе [2], где авторы обнаружили сильную зависимость соотношения диффузионных подвижностей элементов сплава от атомарной концентрации хрома в сплаве. По вакансионной диффузии в данных сплавах в мировой литературе подобных исследований не встречалось. Стоит отметить, что в концентрированных сплавах Fe–Cr с атомарной концентрацией хрома выше 8–10% при определенных термических и радиационных воздействиях могут образовываться обогащенные хромом преципитаты различного размера [3]. Данные образования так-

же должны влиять на диффузионные подвижности точечных дефектов и элементов сплава. Для более точного вычисления этих важных диффузионных характеристик необходимо оценить влияние на них присутствия в сплаве обогащённых хромом преципитатов. Естественно, результат данной оценки будет напрямую зависеть от выбо-

рат, использовался программный комплекс atomsk [5]. Размер МД-ячейки выбирался из условия достаточного объема для содержания в ней основных концентрационных слоев шарового преципитата и составлял $14a_0 \times 14a_0 \times 14a_0$, где a_0 – равновесный параметр решетки, при котором достигается нулевое среднее давление в системе. Центр преципитата задавался в центре кристаллита. Атомарные концентрации хрома в шаровых слоях толщиной 3 Å приведены в таблице.

Концентрационные профили моделей обогащенного хромом кластера

Слой	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1–12
Реалистичная модель													
Cr, %	100	82	73	70	61	57	49	39	36	30	26	19	49
Упрощенная модель													
Cr, %													49

ра структурной модели данных преципитатов. В исследованиях каскадов атомных смещений вблизи подобных преципитатов модель преципитата обычно представляла собой шар с содержанием хрома в матрице от 85 до 95 ат. % [4]. Однако данные атомно-зондовой томографии работы [3] свидетельствуют о монотонно убывающей радиальной зависимости концентрации хрома в подобных преципитатах, в усреднении по всем объемам последних не превышающей 66 ат. % для сплава с 22 ат. % хрома.

Целью данной работы являлось построение реалистичной модели преципитата в сплаве Fe-22ат. %Cr по данным статьи [3] и анализ диффузионных подвижностей элементов этой модели через одиночные точечные дефекты при температуре 700 К. Данная температура существенно ниже температуры гомогенизации моделируемых сплавов и позволяет набрать достаточную статистику прыжков одиночного дефекта, что критически важно при моделировании диффузии вакансий. Приоритетной частью проводимого исследования являлся сравнительный анализ данных, полученных для радиально структурированной модели, с данными упрощенной модели, где хром в кластере распределялся случайно. Естественно, средние атомарные концентрации хрома в моделях при этом задавались одинаковыми. Предложенный в работе подход по использованию структурных моделей, построенных на основе детальных экспериментальных данных, может способствовать решению фундаментальной проблемы верификации расчетных и экспериментальных данных.

Материалы и методы исследования

Для построения молекулярно-динамической ячейки, содержащей обогащенный хромом преципи-

тат, использовалась упрощенная модель преципитата задавалась несколькими способами: случайным распределением по всем узлам кристаллита заданного количества атомов хрома или же заданием в каждом шаровом слое средней концентрации хрома, что позволяло более равномерно распределить хром в кристаллите. МД-моделирование построенных этими способами упрощенных систем не выявило принципиальных различий между ними.

МД-моделирование производилось с помощью программного комплекса классической молекулярной динамики LAMMPS [6] на вычислительном кластере НРС2 НИЦ «Курчатовский институт». Созданная МД-ячейка с периодическими граничными условиями моделировалась при 700 К в NVT ансамбле и имела структуру ОЦК кристалла. Временной шаг для всех моделирований составлял 1 фс. Взаимодействия атомов описывались с помощью двусвязной модели потенциала (2ВМ) [7], основанной на формализме метода погруженного атома (ЕАМ). К сожалению, данная модель потенциала не имеет реализации в программном комплексе LAMMPS в виде отдельного стиля, однако использование стиля hybrid/overlay и стиля eam/fs, который позволяет задать отдельным файлом каждую связь 2ВМ модели, делает возможным использование этого потенциала в данном программном комплексе. Выбор этого потенциала обусловлен тем, что он воспроизводит адекватные значения энергетических барьеров миграции точечных дефектов в разбавленных сплавах железо – хром [7].

Вакансия в созданной кристаллической решетке создавалась путем удаления центрального атома. Для корректного построения и мониторинга ячеек Вигнера – Зейтца на его месте в системе создавалась виртуальная частица, которая не взаимодействовала с атомами системы и не участвовала в тепловом движении. Создание данной частицы для мониторинга диффузии вакансии необходимо из-за особенностей реализации процедуры отслеживания ячеек Вигнера – Зейтца в программном комплексе LAMMPS. Взаимодействие остальных атомов системы задавалось выбранным многотельным потенциалом взаимодействия.

Междоузлие создавалось путем замещения центрального атома системы гантелью $\langle 110 \rangle$, состоящей из двух атомов железа или хрома, находящихся на расстоянии $0,5a_0$. В данном процессе, в отличие

от моделирования диффузии вакансии, все частицы участвовали в тепловом движении и взаимодействии.

В качестве исследуемых диффузионных характеристик были выбраны временные зависимости среднеквадратичных отклонений атомов, угол наклона линейных аппроксимаций которых пропорционален диффузионным подвижностям соответствующих элементов моделируемого сплава. Для выявления различий в механизмах диффузий между реалистичной моделью и упрощенной были проанализированы траектории смещения созданных дефектов в системах. Наиболее информативной характеристикой при их анализе в данном случае служит абсолютное значение вектора смещения дефекта в системе без учета периодических эффектов. Данное игнорирование периодических смещений дефекта обусловлено необходимостью отслеживать не траекторию дефекта, а его положение в ячейке, независимо от того, является ли она периодическим образом или нет.

Результаты исследования и их обсуждение

Особенностью молекулярно-динамических исследований диффузии точечных дефектов является то, что вычисляемые среднеквадратичные отклонения атомов даже при моделировании одиночного дефекта позволяют с высокой точностью вычислять диффузионные подвижности соответ-

ствующих элементов сплава. Естественно, в этом случае необходим определенный объем статистических данных и усреднение полученных временных зависимостей, так как диффузионный процесс через одиночный дефект в каждом случае протекает по-разному.

На рис. 1 в верхней части представлены типичные временные зависимости среднеквадратичного отклонения атомов железа и хрома при вакансионном механизме диффузии для реалистичной модели (слева) и упрощенной (справа). Стоит уточнить, что на данном рисунке приведены графики неусредненных зависимостей. В нижней части данного рисунка представлены временные зависимости смещения вакансии в моделируемых системах, определяющие представленные выше среднеквадратичные отклонения атомов. Подобный анализ первичных данных позволяет увидеть особенности протекающих диффузионных процессов, в то время как усреднение, незначительно изменяя количественные данные наклона соответствующих кривых, не позволяет проанализировать особенности каждого отдельного процесса.

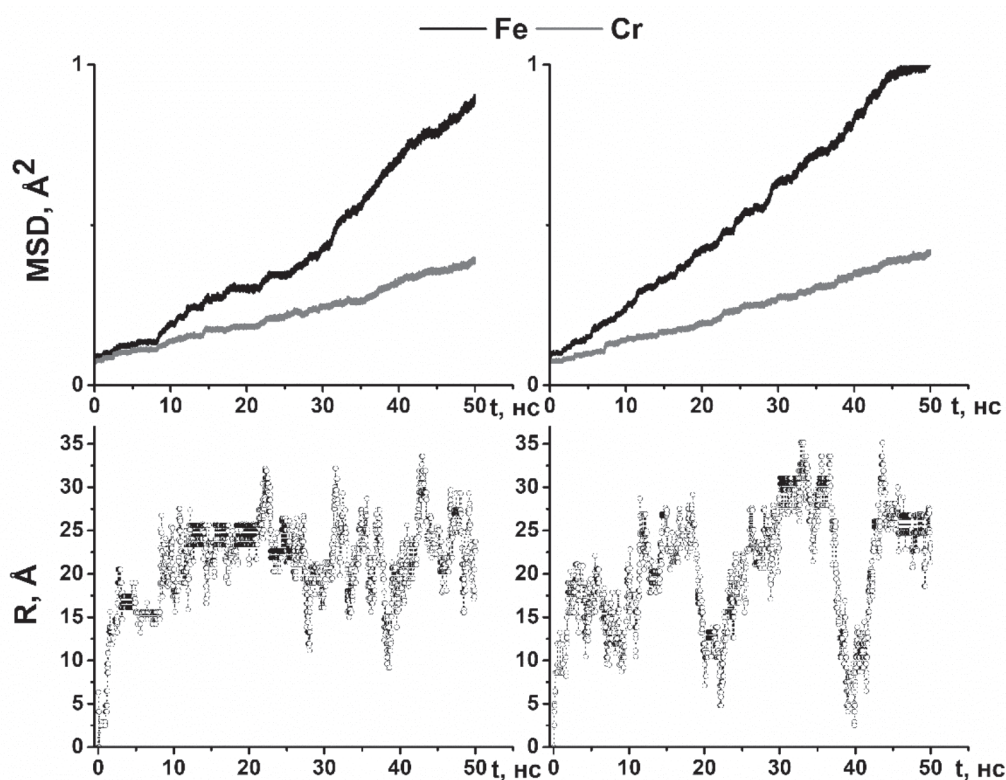


Рис. 1. Временные зависимости среднеквадратичных отклонений атомов железа и хрома (сверху) и соответствующие зависимости смещения вакансии (снизу), полученные для реалистичной (слева) и упрощенной (справа) моделей при температуре 700 К

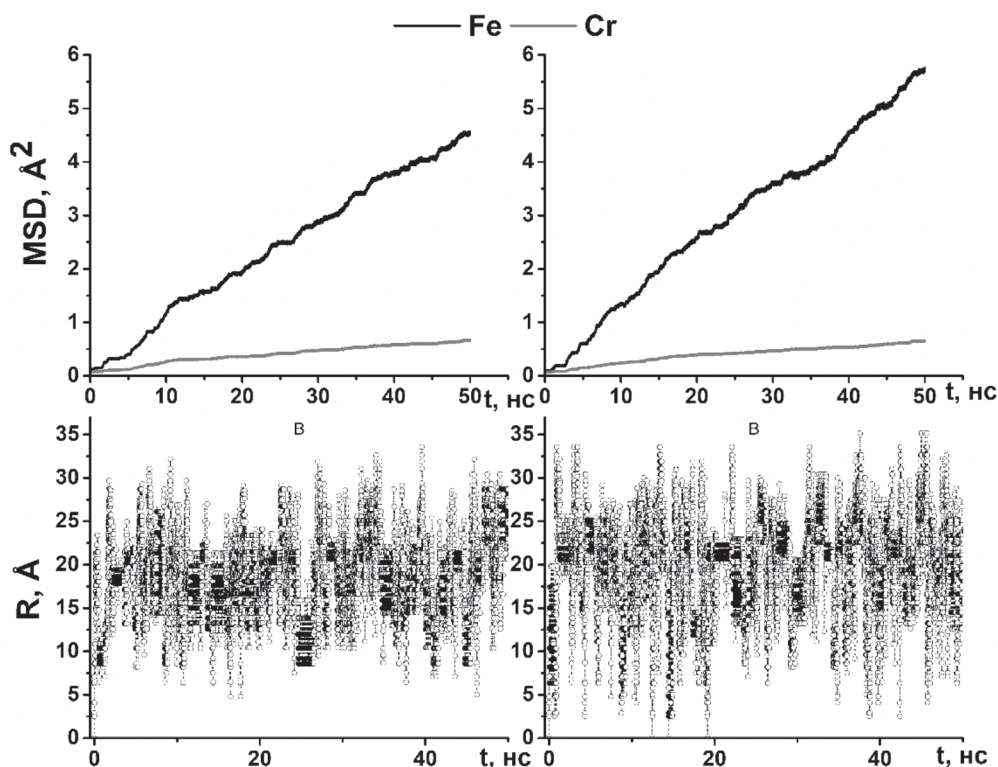


Рис. 2. Временные зависимости среднеквадратичных отклонений атомов железа и хрома (сверху) и соответствующие зависимости смещения междоузлия (снизу) полученные для реалистичной (слева) и упрощенной (справа) моделей при температуре 700 K

Как видно из рис. 1, для реалистичной модели характерен меньший наклон временной зависимости среднеквадратичного отклонения атомов железа, что при усреднении всех данных показало 19%-ное уменьшение диффузионной подвижности атомов железа по сравнению с упрощенной моделью. При этом рассчитанные диффузионные подвижности атомов хрома у моделей оказались практически одинаковыми, что видно на рис. 1 по наклону соответствующих зависимостей. Таким образом, можно сразу отметить, что диффузия хрома через вакансию протекает в моделях одинаково и структурные особенности модели никак не влияют на данный процесс. Следует отметить, что в данных моделях хром значительно медленнее железа, что не характерно для сплавов с объемной концентрацией хрома ниже 25%, где вакансионная диффузия хрома протекает быстрее, чем у железа [1]. Этот факт позволяет сделать вывод о принципиальном отличии вакансионной диффузии в обогащенных хромом преципитатах от остальной части сплава.

Анализ временных зависимостей смещения вакансии в моделях показывает наличие временных промежутков, в которых вакансия,

вероятно, перескакивая туда-обратно в малой области одного узла, практически не меняет своего смещения. Этот процесс замедляет диффузионную подвижность атомов, что представлено на графиках временных зависимостей среднеквадратичного отклонения атомов в виде «полочек» с малым углом наклона на данных временных промежутках. С другой стороны, видно, что области возрастания и убывания графика смещения вакансии коррелируют с ростом диффузионных подвижностей атомов. Важной особенностью диффузии вакансии во всех моделированиях реалистичной модели являлось то, что вакансия не возвращалась в центральную часть системы, где концентрация хрома максимальна (см. таблицу). В случае упрощенной модели со случайным распределением хрома вакансии возвращались в центральную часть, что заметно по нижним графикам рис. 1. Можно сделать вывод, что вакансии в данном сплаве «избегают» областей с существенным преобладанием атомов хрома. Согласно рис. 1, вакансии основную часть времени моделирования проводила на расстоянии 18-24 Å от центра системы, что по таблице соответствует слоям с атомарным содержанием хрома

в 60–40%. В «угловых» слоях ячейки с атомарными концентрациями меньше 30% она не задерживалась, на основании чего можно сделать вывод, что локальные концентрации хрома ниже 60% не являются «барьером» для диффузии вакансий.

На рис. 2 представлены аналогичные рис. 1 данные, полученные при моделировании междуузельной диффузии через одиночный дефект. Соотношение полученных диффузионных подвижностей атомов хрома и железа по междуузельному механизму в исследуемых моделях свидетельствует о малой подвижности хрома через междуузлия при данных концентрациях хрома в моделях. Это полностью соответствует результатам работы [2], где при исследовании сплавов с концентрацией хрома 5–25% было показано существенное уменьшение подвижности хрома по междуузлиям при повышении концентрации хрома в сплаве. Из рис. 2 видно, что диффузионная подвижность атомов железа по междуузлиям у реалистичной модели существенно ниже, чем у упрощенной. Усреднение всех зависимостей показало уменьшение диффузионной подвижности атомов железа в реалистичной модели на 22% по сравнению с данными для упрощенной модели. Как и в случае вакансионной диффузии, в реалистичной модели междуузлие не возвращалось в центр системы, но, по сравнению с вакансионными данными, приближалось существенно ближе к нему, что видно по графикам нижней части рис. 1 и рис. 2. Можно сделать вывод, что междуузлия все же «избегают» областей с сильным преобладанием в компонентном составе хрома, но в меньшей степени чем вакансии.

Заключение

В настоящей работе построена реалистичная молекулярно-динамическая модель обогащенного хромом преципитата по экспериментальным данным атомно-зондовой томографии сплава железо – хром с 22% содержанием хрома после облучения. Используя построенную модель, было проведено исследование диффузии элементов сплава через одиночные точечные дефекты в обогащенных хромом преципитатах. Все моделирования проводились при температуре 700 К.

Анализ полученных данных проводился путем сравнения диффузионных подвижностей атомов реалистичной модели, рассчитанных по соответствующим временным зависимостям среднеквадратичных отклонений, с данными, полученными в рамках простой модели со случайным распределением хрома. Установлено, что для атомов железа, диффузионная подвижность которых через одиночные точечные дефекты, как оказа-

лось, в разы превосходит подвижность хрома, наблюдается существенное (около 20%) снижение подвижности атомов в реалистичной модели по сравнению с упрощенной моделью. Разработанная методика анализа временной зависимости положения дефекта показала качественное различие между двумя моделями: в реалистичной модели диффузия точечных дефектов не протекает изотропно, вакансии в большей степени и междуузлия в чуть меньшей степени «избегают» центральные области преципитата, в компонентном составе которых существенно преобладает хром. С другой стороны, анализ количественных данных в реалистичной модели показал, что атомарные концентрации хрома ниже 60% в локальных областях систем не являются «барьером» для вакансий и междуузлий. Данные «барьеры» в диффузии точечных дефектов требуют дальнейшего изучения и развития соответствующих методик оценки их влияния в целом на диффузионный процесс в моделируемом сплаве.

Основные результаты проведенного исследования показали перспективность дальнейшего развития реалистичных структурных моделей сплава и методик их исследования. В сочетании с непрерывным развитием моделей межатомных потенциалов сплавов железо-хром этот подход может существенно расширить наши представления о механизмах процессов массопереноса в данных сплавах под облучением.

Данная работа была выполнена с использованием высокопроизводительных вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт».

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты № 15-08-01482-а, 16-08-0036-а.

Список литературы

1. Печенкин В.А. Радиационно-индуцированная сегрегация и свойства конструкционных материалов под облучением / В.А. Печенкин [и др.] // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – № 5 (4). – С. 443–461.
2. Pechenkin V.A., Molodtsov V.L., Ryabov V.A., Terentyev D. On the radiated-induced segregation: Contribution of interstitial mechanism in Fe-Cr alloys // J. Nucl. Mater. – 2013. – V. 433, № 1–3. – P. 372–377.
3. Korchuganova O.A., 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. – V. 477. – P. 172–177.
4. Malebro L., Caro A., Wallenius J. Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations: The challenge of FeCr alloys // J. Nucl. Mater. – 2008. – V. 382, № 2–3. – P. 112–125.
5. Hirel P. AtomsK: A tool for manipulating and converting atomic data files // Comput. Phys. Comm. – 2015. – V. 197. – P. 212–219.
6. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Comp. Phys. – 1995. – V. 117, № 1. – P. 1–19.
7. 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. – V. 72, № 21. – P. 214119-1–214119-4.