

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ С СИММЕТРИЧНО-НАКЛОННОЙ ГРАНИЦЕЙ $\Sigma 5(210)[001]$ В СПЛАВЕ FeCr

© 2013 М.Ю. Тихончев, А.Б. Муралев, В.В. Светухин

Научно-исследовательский технологический институт им. С.П.Капицы
Ульяновского государственного университета

Поступила в редакцию 26.11.2013

Работа посвящена изучению энергетических свойства симметрично-наклонной межзеренной границы $\Sigma 5(210)[001]$ в α -Fe, содержащем хром. Исследование проводится путем моделирование методом молекулярной статистики на основе многочастичного межатомного взаимодействия. Получены оценки удельной энергии границы и размеров соответствующих им зернограничных областей в чистом железе при нулевой температуре и в бинарном сплаве Fe-9ат.%Cr при температурах 0 и 300 К. Рассчитаны энергии формирования и связи с зернограничной областью вакансии, собственных междоузельных атомов и замещающего атома Cr в железе. Рассмотрено два типа собственных междоузельных конфигураций: гантель с ориентацией $\langle 110 \rangle$ из двух атомов железа и гантель смешанного Fe-Cr типа той же ориентации. Установлено, что энергия связи междоузельных конфигураций с зернограничными областями положительна. Энергия связи вакансии с большинством позиций в зернограничных областях также положительна. Энергия связи замещающего атома меняет знак в зависимости от позиции атома Cr в межзеренной области, максимальная положительная энергия связи составляет 0.05 эВ.

Ключевые слова: энергетические свойства, симметрично-наклонная межзеренная граница, сплав Fe-Cr.

1. ВВЕДЕНИЕ

Межзеренные границы (ГЗ) традиционно рассматриваются как стоки для точечных дефектов и примесных атомов. Однако, детальные исследования механизмов взаимодействия ГЗ с указанными дефектами на атомарном уровне начали проводиться сравнительно недавно. Знание структуры и энергетических характеристик межзеренных границ (ГЗ – граница зерна) важно для понимания таких явлений, происходящих в материалах, как рост зерен, зернограничная диффузия, сегрегация примесей, деформация и разрушение (см. работу [1] и дальнейшие ссылки в ней).

В работе [1] Zhang et al., используя многочастичный потенциал межатомного взаимодействия на основе модифицированного аналитического метода погруженного атома [2], рассчитали удельные энергии для 27 различных симметрично наклонных ГЗ в α -Fe. Однако их оценки оказались несколько завышенными по сравнению с более поздними исследованиями (см., например,

Тихончев Михаил Юрьевич, кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории моделирования поведения неорганических материалов.

E-mail: tikhonchev@sv.ulsu.ru

Муралев Артем Борисович, младший научный сотрудник лаборатории компьютерного моделирования поведения неорганических материалов. E-mail: a.b.muralev@yandex.ru

Светухин Вячеслав Викторович, доктор физико-математических наук, профессор, директор научно-исследовательского технологического института.

E-mail: slava@sv.uven.ru

работы [6,8,9]). В 1999-2001 годах Perez and Smith [3, 7] на основе потенциала Финниса-Синклера одними из первых провели молекулярно-динамическое (МД) моделирование каскадов атомных смещений возле СНГЗ в чистом железе. Была установлена склонность произведенных в каскаде точечных дефектов (вакансий и СМА – собственных междоузельных атомов) аккумулироваться в тонком слое, прилегающем к ГЗ. Аналогичный вывод был сделан и в недавней работе [21]. Martino et al. [4] провели МД-моделирование каскадов атомных смещений возле симметрично наклонных ГЗ в железе, содержащем примесный фосфор. Моделирование проведено на основе многочастичного межатомного взаимодействия для энергий первично-выбитого атома (ПВА) 0.5 – 6 кэВ в интервале температур 400 – 700 °С. Было установлено, что ГЗ является барьером на пути движения и рекомбинации точечных дефектов, которые скапливаются и сохраняют стабильность вблизи ГЗ. Отмечено тенденция к миграции междоузельного фосфора в направлении к ГЗ. В работе [5] методом МД исследовалась диффузия одиночной вакансии в приграничной зоне ГЗ в α -Fe. В работе [11] Terentyev et al. применили метод Монте-Карло для исследования сегрегации Cr в сплавах Fe-xCr, x=5, 10, 14 ат. % в температурном интервале 300 – 900 К. В работе [12] проведено расчетное исследование особенностей прохождения каскадов через границу раздела фаз ГПУ Zr и ОЦК Nb и пороговых энергий смещения в межфазной области.

Настоящая работа посвящена исследованию ряда энергетических свойств симметрично наклонной ГЗ $\Sigma 5(210)[001]$ в α -Fe и сплаве Fe-9ат.%Cr. Исследование проводится путем моделирования методом молекулярной динамики. Выбор сплава обусловлен тем, что высокохромистые феррито-мартенситные сплавы рассматриваются в качестве кандидатных материалов первой стенки и элементов blankets будущих реакторов синтеза [13-15].

2. МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Симметрично наклонная или двойниковая ГЗ представляет собой плоскость зеркальной симметрии между двумя монокристаллами и считается наиболее простым типом ГЗ. Такие ГЗ нарушают трансляционную инвариантность в направлении, перпендикулярном ее плоскости. В направлениях параллельных границе трансляционная симметрия сохраняется (рис. 1). В настоящем исследовании мы ограничились рассмотрением одного типа симметрично наклонных ГЗ для ОЦК структуры: $\Sigma 5(210)$ с осью вращения [001]. Модельный бикристаллит строили так, чтобы ось Z была коллинеарна оси вращения монокристаллов, ось X – нормаль к СНГЗ, ось Y – третья ось декартовой системы координат. На граничных плоскостях перпендикулярных ГЗ использовали периодические граничные условия. Координаты атомов, попадающих в слой шириной ~ 0.6 нм, прилегающие к границам параллельным ГЗ, фиксировали после построения бикристаллита и не меняли в ходе дальнейших расчетов. Т.о. на граничных плоскостях параллельных ГЗ использовались жесткие граничные условия (см. рис. 2).

Рассматривали два типа кристаллита: чистое железо и случайный бинарный сплав Fe-9ат.%Cr. Для железа использовали многочастичный потенциал из работы [16]. Для описания межатомного взаимодействия в системе FeCr ис-

пользовали модифицированную версию многочастичного потенциала, предложенного А. Каро и др. [17]. Описание модифицированной версии этого потенциала можно найти в нашей работе [18]. Параметры модельных бикристаллитов представлены ниже в табл. 1.

После построения составного бикристалла методом молекулярной статики проводили релаксацию системы при нулевой температуре. При необходимости изменения температуры или состава размер релаксированного бикристаллита изменялся в соответствие с параметром решетки (a_0), который обеспечивает используемый потенциал в идеальном монокристалле такого же состава и температуры. Измененный бикристаллит релаксировали методом молекулярной динамики с использованием термостата Берендсена в течении 10 пс.

Удельную энергию границы рассчитывали по формуле

$$\gamma_{GB} = (E_{GB} - E_c \cdot n) / S, \quad (1)$$

где E_{GB} – энергия модельного бикристаллита, E_c – энергия связи идеального кристалла на один атом, n – число атомов в системе, S – площадь ГЗ в модельном бикристаллите.

В ходе релаксации бикристаллита атомы в нескольких атомных слоях, прилегающих с обеих сторон к ГЗ, заметно смещаются из узлов кристаллических решеток. Эти атомные слои образуют зернограничную область. Размер зернограничной области определялся методом, основанном на анализе потенциальной энергии кристаллита в прилегающих к ГЗ областях (см., например, работу [10]). В этом методе исследуемый бикристаллит разбивается, начиная от ГЗ, на тонкие слои параллельные плоскости распространения ГЗ. В каждом таком слое вычисляется значение потенциальной энергии E_p , приходящееся на один атом. Слои не содержащие атомов игнорируются. Граница зернограничной области определяется как плоскости посередине между двумя слоями, в ко-

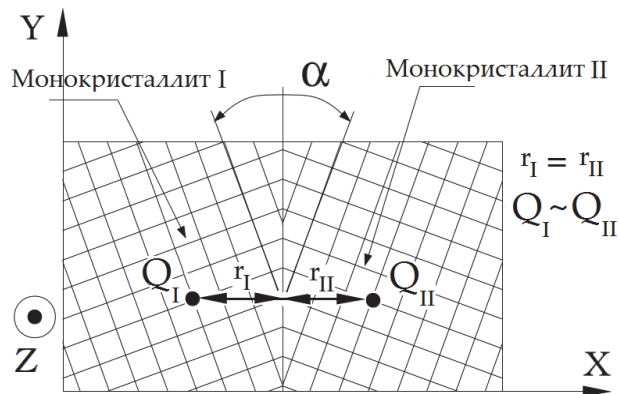


Рис. 1. Схематическое изображение симметрично наклонной границы зерна

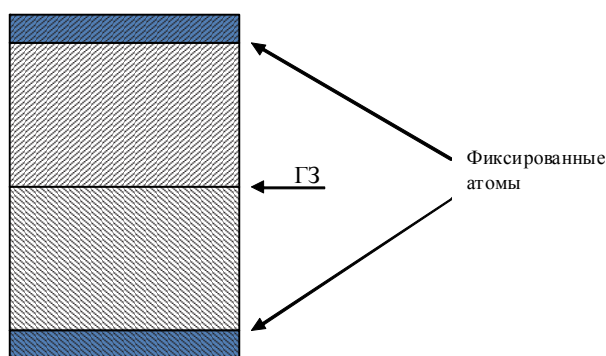


Рис. 2. Схема задания расчетной области с симметрично наклонной границей зерна

Таблица 1. Характеристики ГЗ.

T – температура, γ_{GB} – удельная энергия границы, w_{GB} – ширина зернограничной области. В скобках представлена оценка других исследователей.

Размер бикристалла, $a_0 \times a_0 \times a_0$	Число атомов	Чистое Fe, $T = 0K$		Fe – 9ат.%Cr			
				$T = 0K$		$T = 300K$	
		γ_{GB} , Дж/м ²	w_{GB} , Å	γ_{GB} , Дж/м ²	w_{GB} , Å	γ_{GB} , Дж/м ²	w_{GB} , Å
80.5×58.1×59.0	550706	1.12 (1.39[19])	13.8	1.18±0.02*	11.9±1.3	1.11±0.04	11.7±1.2

* Здесь и далее погрешности носят статистический характер и определяются как одно стандартное отклонение (1σ) для выборочного среднего

торых отклонение E_p от E_c соответственно превышает и не превышает заданной величины ΔE . В данной работе мы рассматривали слои шириной 0.2 Å и $\Delta E = 0.01$ эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Оценки удельных энергий рассматриваемой ГЗ и размера зернограничной области представлены в табл. 1. В табл.1 также приводятся оценки удельной энергии ГЗ в чистом железе, полученные ранее другими исследователями. Несмотря на имеющиеся отличия, в целом наблюдается удовлетворительное согласие наших расчетов с результатами других исследователей. Согласно полученным результатам происходит небольшое (на 0.06 Дж/м²) повышение энергии ГЗ при переходе от чистого железа к сплаву Fe-9ат.%Cr. С повышением температуры до 300 К удельная энергия ГЗ снижается на 0.07 Дж/м². Ширина зернограничной области составляет ~ 1 нм, слабо меняется с изменением состава и практически не меняется с ростом температуры системы от 0 до 300 К.

Для практически важных приложений связанных с изучением радиационной повреждаемости представляют интерес энергии формирования точечных дефектов (вакансии и СМА) и энергии замещения атомов матрицы примесными атомами, а также энергии связи дефектов с зернограничной областью.

В настоящем исследовании рассчитаны энергии связи с зернограничной областью вакансии, СМА, и Cr как атома замещения. Все оценки проведены в матрице чистого Fe при нулевой температуре. Наиболее энергетическая выгодная собственная междоузельная конфигурация в железе и хrome имеет вид гантели с ориентацией $\langle 110 \rangle$ (см., например, работы [16, 20] и дальнейшие ссылки в них). Поэтому здесь рассматриваются только гантельные конфигурации с ориентацией $\langle 110 \rangle$ двух типов: Fe-Fe и Fe-Cr. Энергия связи рассчитывалась как разность

$$E_{GB}^B = E_{bulk}^f - E_{GB}^f \quad (2)$$

энергий формирования вдали от ГЗ (E_{bulk}^f) и

вблизи ГЗ (E_{GB}^f). Энергии формирования вакансии и СМА рассчитывали по формуле

$$E_{GB}^f = E_{GB}^d - E_{GB} + k \cdot E_c, \quad (3)$$

где E_{GB}^d – энергия релаксированного бикристаллита с точечным дефектом (вакансия или СМА), E_{GB} – энергия релаксированного бикристаллита без точечных дефектов,

$$k = \begin{cases} +1, & \text{для вакансии} \\ -1, & \text{для СМА} \end{cases}$$

E_c – энергия связи на один атом идеального кристалла Fe (E_c^{Fe}) для случая вакансии или СМА

типа Fe-Fe либо Cr (E_c^{Cr}) для СМА смешанного типа Fe-Cr. Вблизи ГЗ энергия формирования СМА зависит от его ориентации относительно границы. Мы рассматривали все неэквивалентные ориентации и в качестве искомой энергии выбирали наименьшее из полученных значений.

Энергию замещения вычисляли по формуле

$$E_{Cr}^{subst} = E_{Fe+1Cr} - E_{Fe} + E_c^{Fe} - E_c^{Cr}, \quad (4)$$

где E_{Fe+1Cr} – энергия кристаллита железа с одним атомом замещения хрома, E_{Fe} – энергия кристаллита железа содержащего такое же количество атомов.

Для используемого потенциала значения E_c составляют -4.013 эВ/атом для Fe [16] и -3,837 эВ/атом для Cr [20]. В монокристалле Fe релаксированная энергия формирования вакансии равна 1,72 эВ [16], энергии формирования СМА с ориентацией $\langle 110 \rangle$ составляют 3.51 и 3.31 эВ для гантелей Fe-Fe и Fe-Cr соответственно [18], энергия замещения одного атома железа атомом хрома равна -0.108 эВ [18].

Полученные энергии связи с зернограничной областью вакансии, СМА двух типов и атома замещения Cr представлены на рис. 3-6 соответственно.

Для полученных оценок наблюдаются скачкообразные изменения по мере удаления от ГЗ. Причем в случае вакансии и атома замещения эти скачки происходят со сменой знака. Из получен-

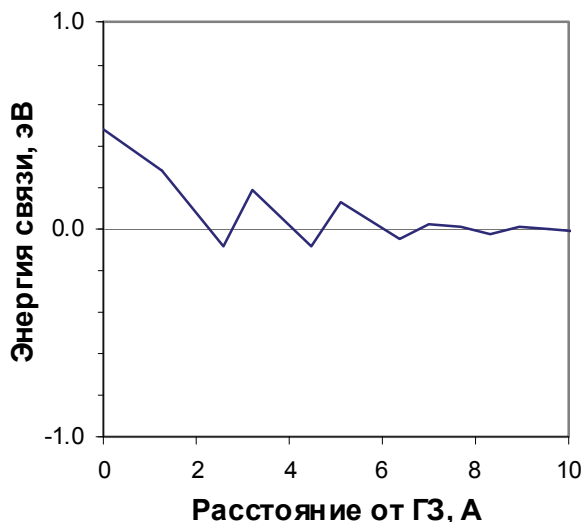


Рис. 3. Энергия связи вакансии с зернограничной областью в бикристаллите железа

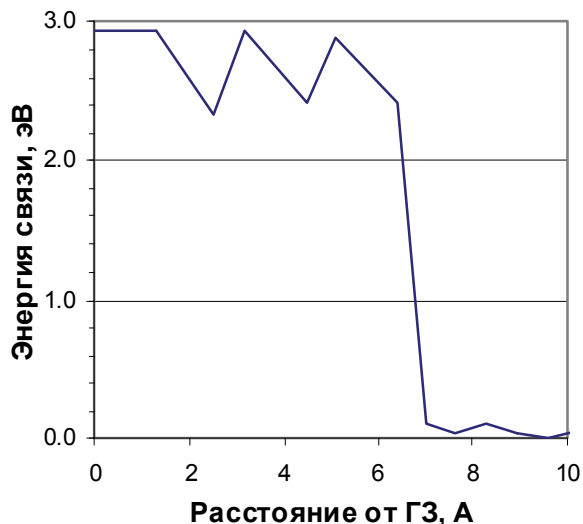


Рис. 4. Энергия связи СМА Fe-Fe<110> с зернограничной областью в бикристаллите железа

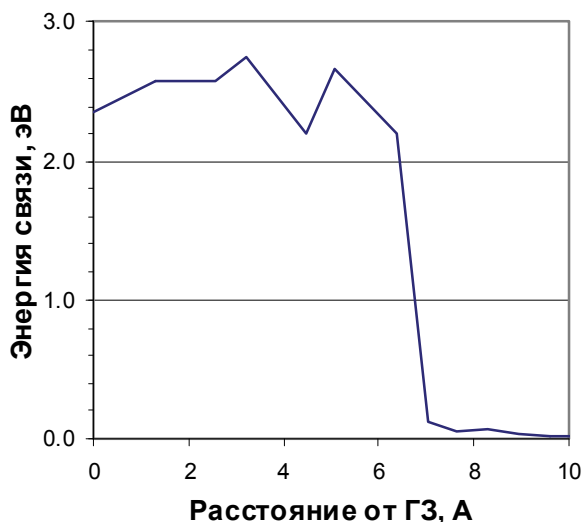


Рис. 5. Энергия связи СМА Fe-Cr<110> с зернограничной областью в бикристаллите железа

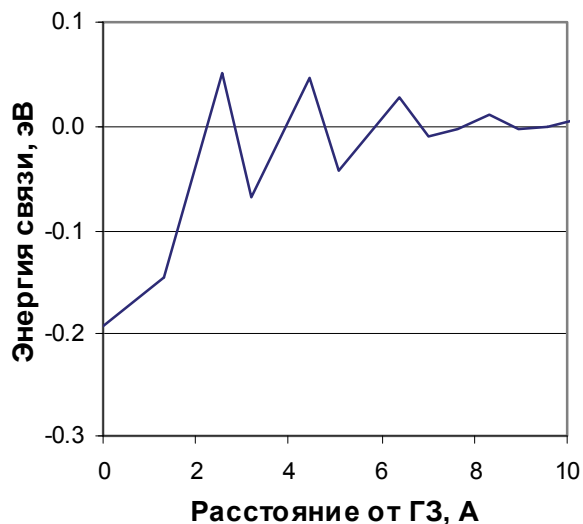


Рис. 6. Энергия связи атома замещения Cr с зернограничной областью в бикристаллите железа

ных результатов следует, что вакансия имеет положительную энергию связи с ГЗ. Максимальное значение энергии связи с межзеренной областью составляет 0.5 эВ. Наименьшие значения не опускаются ниже -0.08 эВ. СМА обоих типов имеют положительную энергию связи с межзеренной областью достигающую 2.9 эВ. При этом максимальное значение E_{GB}^B для гантелей Fe-Fe превосходит соответствующее значение для смешанных Fe-Cr СМА на 0.1 эВ.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена модель симметрично наклонной границы $\Sigma 5(210)$ с осью вращения [001] в железе и случайном сплаве Fe-9ат.%Cr. Моделирование проведено методом молекуляр-

ной статистики с использованием многочастичного межатомного взаимодействия. Получены оценки удельной энергии ГЗ и размера соответствующей зернограничной области. Для чистого железа при нулевой температуре отмечено удовлетворительное согласие результатов расчетов с результатами других исследователей. Установлено, что при переходе от чистого железа к сплаву Fe-9ат.%Cr происходит незначительное повышение удельной энергии ГЗ (на ~ 0.1 Дж/м²). С повышением температуры сплава до 300 К удельная энергия ГЗ незначительно снижается на ~ 0.1 Дж/м². Ширина зернограничной области составляет ~ 1 нм, слабо меняется с изменением состава и практически не меняется с ростом температуры системы.

Для бикристалла железа рассчитаны энергии связи с зернограничной областью вакансии, двух типов междоузельных конфигураций (гантель с

ориентацией $\langle 110 \rangle$ из двух атомов железа и гаттель смешанного Fe-Cr типа той же ориентации) и замещающего атома Cr. Отмечены скачкообразные изменения полученных оценок по мере удаления от ГЗ, вплоть до периодической смены знака в случае вакансии и атома замещения. Обнаружена высокая положительная связь (~ 3 эВ) СМА обеих конфигураций с зернограничными областями всех рассматриваемых типов. Присоединение к зернограничной области вакансии так же следует рассматривать как энергетически выгодное (энергия связи 0.5 эВ). Эти результаты обосновывают свойство зернограничной области аккумулировать точечные дефекты в процессе радиационного повреждения материала, отмеченное, в частности, в работах [3, 4, 7, 21]. При этом накопление междоузельных атомов происходит более интенсивно как по причине более высокой энергии связи, так и вследствие их высокой подвижности.

Согласно полученным результатам присоединение с зернограничной области замещающего атома хрома нельзя однозначно трактовать как энергетически выгодное или невыгодное. Это объясняется сменой знака энергии связи при рассмотрении различных позиций в зернограничной области. Чаще эта энергия все же отрицательна. Этот результат следует сопоставить с работой [11], где получены соответствующие оценки энергии связи для границ $\Sigma 19(331)$, $\Sigma 9(221)$, $\Sigma 3(111)$, $\Sigma 3(112)$, $\Sigma 11(113)$ и $\Sigma 9(114)$ с осью вращения $[110]$, а расчет проведен с двух-полосным (two band) многочастичным эмпирическим потенциалом. Авторами этой работы установлена положительная энергия связи замещающего атома Cr со всеми рассмотренными границами. Однако и в этом случае наблюдаются отрицательные значения энергии связи для отдельных позиций вблизи ГЗ. Поэтому, учитывая различие в типах рассмотренных границ, можно признать качественное согласие наших результатов с результатами из ранее опубликованных работ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания на 2012-2014 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *J.-M. Zhang et al.* Energy calculation for symmetrical tilt grain boundaries in iron // *Applied Surface Science* 252 (2006) p. 4936–4942
2. *W.Y. Hu, B.W. Zhang, X.L. Shu, B.Y. Huang.* Calculation of formation enthalpies and phase stability for Ru–Al alloys using an analytic embedded atom model // *J. Alloys Comp.* 287 (1999) p. 159–162
3. *F.Javier Pérez Pérez, Roger Smith,* Modelling radiation effects at grain boundaries in bcc iron // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 153 (1999) p. 136–141
4. *S.F. Di Martino, R.G. Faulkner, R. Smith,* Modelling radiation damage effects on a bcc iron lattice containing phosphorous impurity atoms near symmetrical tilt boundaries // *Journal of Nuclear Materials* 417 (2011), p. 1058–1062
5. *Yan-Ni Wena, Yan Zhang, Jian-Min Zhang, Ke-Wei Xu,* Atomic diffusion in the Fe $[0\ 0\ 1] S = 5\ (3\ 1\ 0)$ and $(2\ 1\ 0)$ symmetric tilt grain boundary // *Computational Materials Science* 50 (2011) p. 2087–2095
6. *Y. Shibuta, Sh. Takamoto, T. Suzuki,* A Molecular Dynamics Study of the Energy and Structure of the Symmetric Tilt Boundary of Iron // *ISI International*, Vol. 48 (2008), No. 11, p. 1582–1591
7. *F.Javier Pérez Pérez, Roger Smith,* Preferential damage at symmetrical tilt grain boundaries in bcc iron // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 180 (2001) p. 322–328
8. *Ning Gao, Chu-Chun Fu, M. Samaras, R. Schäublin, M. Victoria, W. Hoffelner,* Multiscale modelling of bi-crystal grain boundaries in bcc iron // *Journal of Nuclear Materials* 385 (2009) 262–267
9. *E. Wachowicz, T. Ossowski, and A. Kiejna,* Cohesive and magnetic properties of grain boundaries in bcc Fe with Cr additions // // *Phys. Rev.*, B 81, 094104, 2010
10. *С. Г. Псахье, К. П. Зольников, Д. С. Крыжевич, А. В. Железняков, В. М. Чернов,* Развитие каскадов атомных соударений в кристалле ванадия с внутренней структурой // *Кристаллография*, 2009, том 54, № 6, с. 1053–1062
11. *D. Terentyev, X. Hea, E. Zhurkin, A. Bakaev,* Segregation of Cr at tilt grain boundaries in Fe–Cr alloys: A Metropolis Monte Carlo study // *Journal of Nuclear Materials* 408 (2011) p. 161–170
12. *Тихончев М.Ю., Светухин В.В.* Расчетное определение пороговых энергий смещения и исследование особенностей развития каскадов атомных смещений вблизи протяженной границы раздела фаз циркония и ниобия: молекулярно-динамическое моделирование // *Вопросы материаловедения*. 2011. № 4(68). С. 140–152
13. *Bloom E.E., Zinkle S.J., Wiffen F.W., Nucl J.* // *Mater.* 329–333 (2004) 12.
14. *L.K. Mansur, A.F. Rowcliffe, R.K. Nanstad, S.J. Zinkle, W.R. Corwin, R.E. Stoller* // *J. Nucl. Mater.* 329–333 (2004) 166.
15. *N. Baluc,* Plasma Phys. Control. Fusion 48 (2006) B165.
16. *G.J. Ackland, M.I. Mendeleev, D.J. Srolovitz, S.W. Han, A.V. Barashev.* Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in a-iron. *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) pp. S2629–S2642
17. *A. Caro, D. A. Crowson, and M. Caro,* Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 075702, 4 pp.
18. *M. Tikhonchev, V. Svetukhin, E. Gaganidze,* MD simulation of atomic displacement cascades near chromium-rich clusters in FeCr alloy // *Journal of Nuclear Materials*, 442 (2013) S618–S623.
19. *D. Terentyev, Xinfu He.* Properties of grain boundaries in BCC iron and iron-based alloys: An atomistic study. Open report of the Belgian nuclear research centre SCK • CEN-BLG-1072, Belgium (2010). 70 p.
20. *J. Wallenius, P. Olsson, C. Lagerstedt, N. Sandberg, R.*

Chakarova, V. Pontikis, Phys. Rev. B 69 (2004) 094103.
21. Муралев А.Б., Тихончев М.Ю., Светухин В.В. Моделирование каскадов атомных смещений в альфа-железе,

содержащем симметрично-наклонную межзеренную границу // Известия ВУЗов: Поволжский регион. Физико-математические науки, №1, 2013 с. 144 – 158.

ENERGY PROPERTIES OF INTERACTION BETWEEN POINT DEFECTS AND $\Sigma 5(210)$ [001] TILT GRAIN BOUNDARY IN FECR ALLOY

© 2013 M.Yu. Tihonchev, A.B. Muralev, V.V. Svetukhin

Research Technological Institute named after S.P. Kapitsa of Ulyanovsk State University

This paper studies the energy properties of symmetrically inclined grain boundary $\Sigma 5(210)[001]$ in α -Fe, containing chromium. The study is carried out by the method of molecular statics simulations based on a many-interatomic interaction. The estimates of the specific energy boundaries and sizes of the corresponding grain boundary regions are obtained in pure iron at zero temperature and in the binary alloy Fe- 9at. % Cr at temperatures between 0 and 300 K. The energy of the formation and binding of vacancy, self-interstitial atoms, and substitute Cr atoms with grain boundary region in iron are evaluated. Two types of self-interstitial dumbbell configurations with orientation of $\langle 110 \rangle$: Fe-Fe and mixed Fe-Cr dumbbells. It is revealed that the binding energy of interstitial configurations with grain boundary regions is positive. The binding energy of a vacancy with a majority position in the grain boundary region is positive too. The binding energy of the substitution Cr atom changes sign depending on the position in the boundary region, the maximum positive binding energy is of 0.05 eV.

Keywords: energy properties, symmetrically inclined grain boundary, Fe-Cr alloy.

This work has been partly supported by the Russian Ministry of Education and Science in frame of government assignment in 2012-2014.

Mikhail Tikhonchev, Candidate of Physics and Mathematics, Head at the Non-Organic Materials Behaviour Modelling Laboratory. E-mail: tikhonchev@sv.ulsu.ru

Artem Muralev, Associate Research Fellow at the Computer Modeling Laboratory of Inorganic Materials.

E-mail: a.b.muralev@yandex.ru

Viacheslav Svetukhin, Doctor Physics and Mathematics, Professor, Director of Research Institute of technology.

E-mail: slava@sv.uven.ru