

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО РАСПАДА КЛАСТЕРОВ ХРОМА В FeCr

© 2013 Д.Я. Вострецов, А.С. Кадочкин

Ульяновский государственный университет

Поступила в редакцию 26.11.2013

В работе проведено моделирование методом Монте Карло процесса распада кластеров хрома в сплаве FeCr. При моделировании учитывался начальный размер кластера, температура, концентрация хрома в матрице. Для расчетов был использован многотельный потенциал межчастичного взаимодействия. В результате проведенных расчетов получены зависимости кинетики распада кластеров при разных температурах. Кроме того, было проведено моделирование распада кластера хрома путем решения диффузионного уравнения.

Ключевые слова: моделирование, метод Монте Карло, распад кластеров хрома, сплав FeCr.

ВВЕДЕНИЕ

Сплав FeCr является основой феррито-мартенситных высоко-хромистых сталей, которые, обладая хорошими термическими, механическими свойствами, высокой радиационной стойкостью, широко применяются в ядерной энергетике [1-8]. Данная работа посвящена моделированию распада кластеров хрома в сплаве FeCr. Моделирование проводится двумя способами: методом Монте-Карло и путем решения уравнения диффузии. Метод Монте-Карло является одним из общепринятых методов моделирования, в котором материал рассматривается как система, состоящая из отдельных атомов. Для описания взаимодействий атомов в металлах и сплавах обычно используют многотельные потенциалы межатомного взаимодействия, такие как метод погруженного атома и аппроксимация второго момента [9, 10]. В диффузионном приближении материал рассматривается как непрерывная среда. Поэтому такое приближение корректно только при рассмотрении достаточно больших объектов, когда атомарным строением вещества можно пренебречь.

МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

В работе для моделирования распада кластеров хрома в альфа-железе был использован метод Монте-Карло. При моделировании были использованы многотельные потенциалы межа-

Вострецов Дмитрий Ярославович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского технологического института. E-mail: Dimka97@mail.ru

Кадочкин Алексей Сергеевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского технологического института. E-mail: askadochkin@sv.ulsu.ru

томного взаимодействия.

Многотельный потенциал взаимодействия имеет вид [9, 10]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{ij}(r_{ij}) + F \left(\sum_{j \neq i} \rho_{ij}(r_{ij}) \right), \quad (1)$$

где i, j – позиции для взаимодействующих атомов A и B , V – парный потенциал взаимодействия, F – функция внедрения, ρ – электронная плотность.

Для железа был использован многотельный потенциал из работы Аккланда, Менделева и др. [11], который получен из потенциала, ранее предложенного в работе [12], путем небольшой модификации его функции внедрения. Этот потенциал считается на сегодняшний день одним из самых удачных и широко используется различными исследователями. Для хрома мы использовали потенциал Валлениуса и др. из работы [13].

Парный потенциал для взаимодействия атомов железа и хрома вычисляется по формуле [14]:

$$V_{AB}(x, r) = h(x) \frac{1}{2} [V_{AA}(r) + V_{BB}(r)], \quad (2)$$

где $h(x)$ – полином четвертого порядка.

Для вычисления энергий взаимодействия был использован метод нормализации электронных плотностей, описанный в работе [14]. Используемые в данной работе потенциалы имеют радиус обрезания между 5-ой и 6-ой координационными сферами включительно. Ниже изложен алгоритм моделирования.

Первый шаг. Задается начальная конфигурация атомов. В ОЦК решетке создается сферический кластер с необходимыми параметрами.

Второй шаг. Рассчитывается общее количество скачков атомов для заданной конфигурации решетки при заданной температуре и времени. Время моделирования рассматриваемой системы

определяется следующим образом. Вероятность перемещения атома определяется следующим выражением:

$$P = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a - E_b}{kT}\right), \quad (3)$$

где P – вероятность перескока, E_a, E_b – энергии соответствующих состояний атома, k – постоянная Больцмана, T – температура. Коэффициент A в (3) вычисляется по формуле:

$$A = \frac{D\Delta t}{8a^2}, \quad (4)$$

где D – коэффициент диффузии, a – длина скачка, Δt – промежуток времени, для которого рассчитывается вероятность перемещения атома. При этом величина Δt задается таким образом, чтобы вероятность (3) была меньше единицы (оптимальное значение для максимальной вероятности в системе $P = 0.5 - 0.7$). Коэффициент диффузии для хрома в железе был взят нами из работы [15]:

$$D = 2.33 \cdot \exp\left(-\frac{57070}{RT}\right), \text{ см}^2/\text{с}. \quad (5)$$

Третий шаг. Проводится моделирование скачков атомов. Для этого необходимое число раз перебираются координаты рассматриваемых атомов. Затем для рассматриваемых атомов разыгрывается направление скачка в пределах первой координационной сферы.

Четвёртый шаг. Разыгрывается вероятности перемещения атома. Для этого рассчитываются энергии рассматриваемого атома до и после перемещения. Вероятность определяется из выражения (3).

Третий и четвёртый шаги повторяются необходимое число раз до достижения заданного времени моделирования.

РЕШЕНИЕ ДИФFUЗИОННОГО УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим задачу о вычислении скорости изменения размера сферических кластеров в двухкомпонентном твердом растворе замещения FeCr. Предполагается, что кластер на 80% процентов состоит из атомов хрома т.е. $C_p = 0.8C_0$, где C_p – концентрация атомов хрома в кластере, C_0 – концентрация частиц в матрице железа без примеси, концентрация атомов хрома в матрице на большом расстоянии от кластера C_M полагается равной нулю. Скорость, с которой изменяется количество атомов хрома в кластере радиуса R , может быть определено с помощью соотношения:

$$\frac{dN_{Cr}}{dt} = 4\pi R^2 \left(-D_{Cr} \frac{\partial C_{Cr}}{\partial r} \right) \Big|_{r=R}. \quad (6)$$

В литературе традиционно используются два приближения для анализа данного уравнения. Наиболее простым является рассмотрение стационарного случая, когда по мере роста кластера распределение концентрации вокруг кластера определяется исходя из решения стационарного уравнения диффузии с учетом сферической симметрии диффузионных потоков. Вторым более точным приближением является приближение стационарной концентрации на границе между кластером и матрицей [16], которое приводит к зависимости концентрации атомов примеси в матрице от расстояния до центра кластера r и времени:

$$C_{Cr}(r,t) = C_M + (C_I(R) - C_M) \frac{R}{r} \operatorname{erfc}\left[\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}\right], r > R, \quad (7)$$

здесь C_I – равновесная концентрация атомов примеси в матрице железа. Точное решение уравнения диффузии в сферических координатах можно также найти в работе [16].

Приближение стационарных диффузионных потоков является одним из традиционных приближений, используемых в кинетике роста частиц второй фазы (см. например [17]). В соответствии с данным приближением концентрация атомов сорта B определяется решением стационарного уравнения диффузии с учетом сферической симметрии диффузионных потоков атомов вокруг сферического кластера:

$$C_{Cr}(r) = C_M + (C_I(R) - C_M) \frac{R}{r}, \quad (8)$$

что соответствует пределу $t \rightarrow \infty$ в формуле (7).

Таким образом, скорость изменения количества частиц сорта B с учетом (6) и (8) оказывается равной:

$$\frac{dN_{Cr}}{dt} = 4\pi R D (C_M - C_I(R)). \quad (9)$$

Поскольку $C_p > C_I$, то рост кластера будет наблюдаться при $C_M > C_I$, растворение кластера $C_M < C_I$. Поскольку в рассматриваемом случае $C_M = 0$, то выполняется второе условие, что соответствует растворению кластеров.

Скорость изменения числа частиц примеси в кластере за счет их диффузионного переноса имеет очевидную связь с радиусом кластера и его составом:

$$\frac{dN_{Cr}(R)}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\frac{4\pi R^3}{3} (C_p(R) - C_I(R)) \right], \quad (10)$$

Подставляя уравнение (9) в (8), получим соотношение, в котором могут быть разделены переменные:

$$\int_{R_0}^{R(t)} \frac{R^2}{3} \frac{\partial}{\partial R} \left[(C_p(R) - C_l(R)) + R(C_p(R) - C_l(R)) \right] \frac{dR}{C_M - C_l(R)} = D_C t, (11)$$

где R_0 – радиус кластера в момент времени $t = 0$.

В случае нестационарного приближения необходимо рассматривать в уравнении градиент концентрации атомов примеси с учетом зависимости от времени. В этом случае вместо уравнения (10) получим

$$\frac{dN_{Cr}}{dt} = 4\pi R^2 D (C_M - C_l(R)) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right] (12)$$

или с учетом выражения (10) может быть получено нелинейное дифференциальное уравнение:

$$\left[\frac{R}{3} \frac{\partial}{\partial R} \left[(C_p(R) - C_l(R)) + C_p(R) - C_l(R) \right] \frac{dR}{dt} = D (C_M - C_l(R)) \left[\frac{1}{R} + \frac{1}{\sqrt{\pi D t}} \right]. (13)$$

Данное нелинейное уравнение, в отличие от уравнения (11) не допускает разделения переменных и может быть решено численно.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 1 показаны стадии распада кластера хрома в матрице железа. Изображения получены при моделировании методом Монте-Карло.

На рис. 2 показана кинетическая кривая растворения кластера хрома для различных температур, полученная методом Монте-Карло и при помощи решения диффузионного уравнения. На рисунках R – радиус кластера, R_0 – начальный радиус, t – время в секундах. Начальный радиус кластера 1 нм, начальное содержание хрома в кластере 90%, начальное содержание хрома в матрице равно нулю. Следует отметить, что результаты, полученные методом Монте-Карло хорошо согласуются с результатами, полученными из диффузионного приближения. Время уменьшения числа частиц в кластере вдвое для $T=450^\circ\text{C}$ составило больше 1000 часов, для $T=475^\circ\text{C}$ – 260 часов, для $T=500^\circ\text{C}$ – 55 часов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено моделирование процесса распада кластеров хрома в сплаве FeCr методом Монте-Карло и в диффузионном приближении.

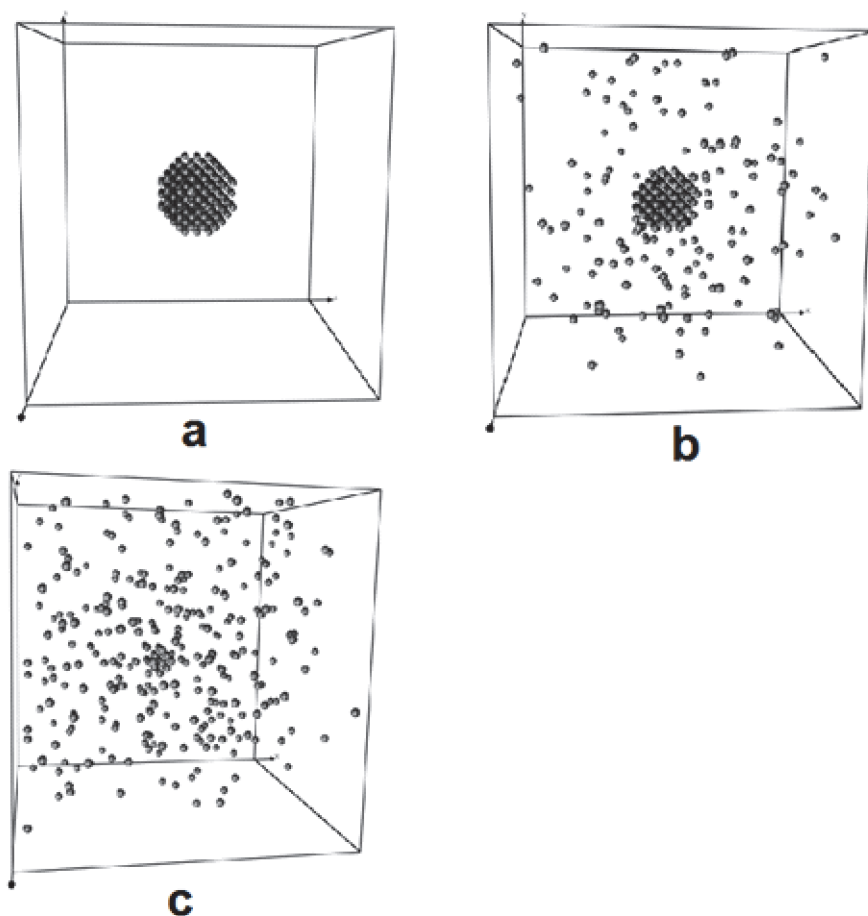


Рис. 1. Стадии распада кластера хрома. Температура – 475°С.
 а – начальный кластер, б – кластер в процессе распада ($t=6 \cdot 10^5$ с),
 с – конечная стадия распада ($t=9 \cdot 10^5$ с)

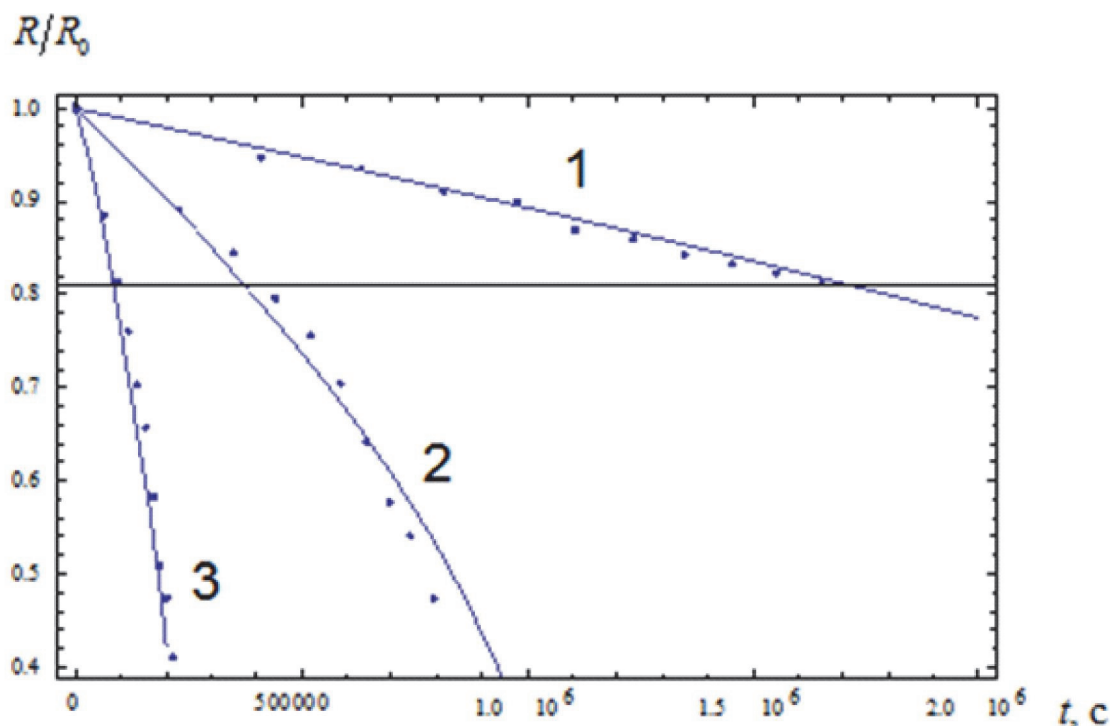


Рис. 2. Кинетика растворения кластера хрома. Точки – моделирование методом Монте-Карло, линии – диффузионная модель растворения кластера. (1) – 450°C, (2) – 475°C, (3) – 500°C

При моделировании учитывался начальный размер кластера, температура сплава, концентрация хрома в кластере и матрице. Получены зависимости, характеризующие кинетику распада кластеров при разных температурах. Показано хорошее согласие результатов, полученных методом Монте-Карло и диффузионным методом.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinetics and thermodynamics of Cr nanocluster formation in Fe-Cr system / V. Svetukhin, P. Lvov, E. Gaganidze, M. Tikhonchev, C. Dethloff // Journal of Nuclear Materials, 415, 2011, pp. 205 – 209
2. MD simulation of atomic displacement cascades in Fe-10 at.%Cr binary alloy / M. Tikhonchev, V. Svetukhin, A. Kadochkin, E. Gaganidze // Journal of Nuclear Materials 395 (2009) p. 50–57.
3. Моделирование процессов первичной радиационной повреждаемости сплава Fe-1.8at.%Ni методом молекулярной динамики / М.Ю. Тихончев, В.В. Светухин, Д.В. Козлов, В.Н. Голованов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2010. №3 (15). С. 143 – 155.
4. Светухин В.В., Тихончев М.Ю. Моделирование взаимодействия каскадов атомных смещений с обогащенными хромом преципитатами в сплаве FeCr // Известия ВУЗов: Поволжский регион. Физико-математические науки. 2012. №4. С. 162 – 173.
5. MD simulation of atomic displacement cascades near chromium-rich clusters in FeCr alloy / M. Tikhonchev, V. Svetukhin, E. Gaganidze // Journal of Nuclear Materials, 442 (2013) S618–S623.
6. Modeling of chromium nanoclusters growth under neutron irradiation / V. Svetukhin, P. Lvov, M. Tikhonchev, E. Gaganidze, N. Krestina // Journal of Nuclear Materials, 442 (2013) S624–S627
7. Львов П.Е., Светухин В.В. Термодинамика фазового равновесия многокомпонентных твердых растворов // Физика твёрдого тела. 2013. Т. 55. С. 2256.
8. Моделирование образования кластеров в сплавах на основе Fe–Cr в процессе термического отжига и под облучением / В.В. Светухин, П.Е. Львов, Е. Gaganidze, Н.С. Крестина // Вопросы материаловедения. 2013. № 1(73). 230–240.
9. Daw M.S., Baskes M.I. // Phys. Rev. B 29, 6443 (1984).
10. Finnis M.F., Sinclair J.E. // Philos. Mag., A 50, 45 (1984).
11. Development of an interatomic potential for phosphorus impurities in α -iron / G.J. Ackland, M.I. Mendeleev, D.J. Srolovitz, S. Han and A.V. Barashev // J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S2629–S264.
12. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron / M.I. Mendeleev, S. Han, D.J. Srolovitz, G.J. Ackland, D.Y. Sun, M. Asta // Philos. Mag., V. 83, N. 35 (2003), pp. 3977–3994.
13. Modeling of chromium precipitation in Fe-Cr alloys / J. Wallenius, P. Olsson, C. Lagerstedt, N. Sandberg, R. Chakarova, and V. Pontikis // PHYSICAL REVIEW B 69, 094103, 2004.
14. Classical Many-Body Potential for Concentrated Alloys and the Inversion of Order in Iron-Chromium Alloys / A. Caro, D. A. Crowson, and M. Caro // PHYSICAL REVIEW LETTERS, 95, 075702, 2005.
15. Коэффициент диффузии хрома и ближний порядок в сплавах Fe-Cr / Д.А. Мурзаев, А.А. Мурзаев, К.Ю.

16. *Окишев, А.С. Созыкина // Вестник ЮУрГУ. 2009. №14.* 17. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.2. Теория конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2001. 493 с*
16. *H.V. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler // J. Appl. Phys. 1970. V.41. P.4404.*

MONTE CARLO SIMULATION DECAY OF CHROMIUM CLUSTERS IN FeCr

© 2013 D.Y. Vostretsov, A.S. Kadochkin

Ulyanovsk State University

In this paper, a simulation of decay process of chromium clusters in FeCr alloy by Monte Carlo Method is performed. Taken into account when modeling the initial cluster size, temperature, concentration of chromium in the matrix. For calculations a multibody potential interparticle interaction was used. As a result of these calculations the dependences of kinetic decay of clusters at different temperatures are obtained. In addition, the simulation cluster decay chromium was performed by solving the diffusion equation.

Key words: simulation, Monte Carlo Method, decay process of chromium clusters, FeCr alloy.

This work was supported by the Ministry of Education in the framework of the public task for 2012-2014.

*Dmitry Vostretsov, Candidate of Physics and Mathematics,
Senior Research Fellow at the Research Institute of Technology.*

E-mail: Dimka97@mail.ru

*Alex Kadochkin, Candidate of Physics and Mathematics, Senior
Research Fellow at the Research Institute of Technology.*

E-mail: askadochkin@sv.ulsu.ru