УДК 544.022.341, 544.022.382

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИМЕЖУЗЛИЙ В ОЦК-МЕТАЛЛАХ Fe И V

Д.Н. Демидов, А.Б. Сивак, П.А. Сивак

НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия

Исследованы энергетические (энергии образования, энергии связи), кристаллографические и диффузионные (коэффициент диффузии дефекта, коэффициент диффузии меченых атомов, корреляционный множитель меченых атомов) характеристики димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V методами молекулярной статики и молекулярной динамики. Определены наиболее энергетически выгодные конфигурации димежузлий. Рассчитаны температурные зависимости коэффициентов диффузии димежузлий в температурном диапазоне 150—1000 К. Полученные температурные зависимости имеют неаррениусовский характер, возникающий из-за существования нескольких механизмов диффузии. Построены аналитические аппроксимации этих зависимостей на основании предложенной кинетической модели диффузии димежузлий.

Ключевые слова: железо, ванадий, димежузлия, кристаллографические конфигурации димежузлий, энергия образования, энергия связи, коэффициент диффузии димежузлий, корреляционный множитель меченых атомов, механизмы диффузии, кинетические модели диффузии.

CRYSTALLOGRAPHIC, ENERGETIC AND DIFFUSION CHARACTERISTICS OF DI-INTERSTITIALS IN BCC METALS Fe AND V

D.N. Demidov, A.B. Sivak, P.A. Sivak

NRC «Kurchatov Institute», Moscow, Russia

Energetic (formation energies, binding energies), crystallographic and diffusion (defect diffusivity, tracer diffusivity, tracer correlation factor) characteristics of di-interstitials have been investigated by molecular statics and molecular dynamics methods in BCC metals Fe and V. The most energetically favorable configurations of di-interstitials have been determined. The temperature dependences of the di-interstitials diffusivity in the temperature range of 150—1000 K have been calculated. Obtained temperature dependences are non-Arrhenius because of acting of different diffusion mechanisms. Analytical approximations of these dependences based on the proposed kinetic model of di-interstitial diffusion have been constructed.

Key words: iron, vanadium, di-interstitials, crystallographic configurations of di-interstitials, formation energies, binding energies, di-interstitials diffusivity, tracer correlation factor, diffusion mechanisms, kinetic models of diffusion.

DOI: 10.21517/0202-3822-2019-42-3-85-96

ВВЕДЕНИЕ

Диффузия радиационных дефектов к стокам (дислокации, границы зёрен, субграницы, поверхности раздела фаз) и их поглощение приводят к эволюции микроструктуры конструкционных материалов ядерных и термоядерных реакторов и, как следствие, к изменению их физико-механических свойств (радиационно-ускоренная ползучесть, радиационное охрупчивание и вакансионное распухание материалов). Для построения физических моделей изменения свойств материалов под радиационными, механическими и термическими нагрузками необходимо знать характеристики радиационных дефектов, которые являются параметрами таких моделей. В процессе повреждающего нейтронного каскадообразующего облучения образуются не только собственные точечные дефекты (СТД), но и их кластеры [1, 2]. Одним из самых часто образующихся типов кластеров СТД являются димежузлия. В ОЦК-металлах Fe и V в среднем от 10 до 20% выживших после окончания каскада собственных межузельных атомов (СМА) содержатся в димежузлиях [3], поэтому определение их характеристик является важной задачей.

В настоящей работе исследуются энергетические (энергии образования, энергии связи), кристаллографические и диффузионные (коэффициент диффузии дефекта, коэффициент диффузии меченых атомов, корреляционный множитель меченых атомов) характеристики димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V методами молекулярной статики (МС) и молекулярной динамики (МД).

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование проводилось с использованием потенциалов межатомного взаимодействия для Fe [4] и V [5], поскольку они хорошо описывают набор экспериментальных данных об объёмных свойствах кристаллов и их СТД.

Энергетические и кристаллографические характеристики димежузлий рассчитывались МС-методом. Для расчётов использовался кубический модельный кристаллит с длиной стороны $30a$ (a — параметр кристаллической решётки) с жёсткими граничными условиями. Потенциальная энергия кристаллита после создания в ней стартовой конфигурации димежузлия минимизировалась методом градиентного спуска до тех пор, пока максимальная действующая в кристаллите сила не становилась меньше 10^{-6} эВ/нм.

Для МД-моделирования диффузии димежузлий использовался кубический модельный кристаллит с периодическими граничными условиями, представляющий собой микроканонический ансамбль. Значение a выбирали таким образом, чтобы при заданной температуре T давление P в кристаллите было равно нулю с точностью не хуже $0,1$ эВ/нм³. Длина стороны кристаллита выбрана равной $13a$ (количество атомов кристаллита $N = 4394 + 2 = 2 \cdot 13^3$ атомов в узлах решётки плюс два межузельных атома), так как такой размер кристаллита оказался достаточен для исключения влияния граничных условий на определяемые величины. Величину временного шага выбирали таким образом, чтобы смещение самого быстрого атома за одну итерацию было меньше $\sim 0,007a$. Интегрирование уравнений движения выполняли методом Верле [6]. Местоположения двух СМА, составляющих димежузлие, определялись путём анализа заселённости ячеек Вигнера—Зейтца (ЯВЗ) атомами кристаллита.

Для определения диффузионных характеристик димежузлия для разных температур T моделировалось от нескольких штук до нескольких десятков траекторий, содержащих десятки тысяч скачков двух СМА. В табл. 1 сведены данные по числу рассчитанных диффузионных траекторий M , суммарных по всем траекториям времени моделирования t_M и числу скачков дефектов N_M для Fe и V при разных T . Количество траекторий и их длительность подбирались в результате компромисса между имеющимися вычислительными ресурсами и стремлением получить результаты с максимально возможной точностью. В случае, если два СМА расходились на расстояние, превышающее $5a$, считалось, что произошла диссоциация димежузлия, и расчёт прерывался.

Таблица 1. Число рассчитанных диффузионных траекторий M , суммарные по всем траекториям время моделирования t_M и число скачков дефектов N_M для Fe и V

T, K	Fe			V		
	M	$t_M, \text{нс}$	N_M	M	$t_M, \text{нс}$	N_M
150	2	515	200 000	—	—	—
200	2	74	200 000	4	848	400 000
250	50	551	2 500 000	2	256	200 000
300	50	384	2 500 000	50	1089	1 560 339
350	50	311	2 439 772	50	558	1 538 010
400	50	275	2 413 395	50	439	1 924 488
450	60	310	2 958 464	60	396	2 386 971
500	160	758	7 826 570	160	963	7 264 301
600	100	437	4 995 348	100	436	4 198 032
700	60	212	2 643 054	160	286	3 196 263
800	—	—	—	260	150	1 832 408
1000	60	47	677 077	—	—	—

Коэффициент диффузии димежузлия рассчитывался для каждой траектории, следуя [7, 8]:

$$D_k^d = \frac{1}{N_S} \sum_{i=1}^{N_S} D_i = \frac{1}{N_S} \sum_{i=1}^{N_S} \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} \frac{R_{i,j}^2}{6\tau_i}, \quad (1)$$

где k — номер траектории; N_S — количество серий разбиений траектории на изохронные отрезки длительностью τ_i ; n_i — число отрезков в серии i ; $R_{i,j}$ — модуль вектора смещения дефекта на отрезке j в серии i . Окончательно коэффициент диффузии димежузлия D^d определялся как средняя величина по всем коэффициентам диффузии D_k^d .

Коэффициенты диффузии меченых атомов (коэффициент самодиффузии в расчёте на один СМА) для каждого расчёта из набора рассчитывался с использованием соотношения Эйнштейна для случая трёхмерной (3D) диффузии:

$$D_k^r = \frac{1}{c_d} \frac{\langle R^2(t_k) \rangle}{6t_k}, \quad (2)$$

где t_k — полное время моделирования траектории k ; $\langle R^2(t_k) \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t_k) - \mathbf{r}_i(0)|^2$ — среднеквадратичное смещение меченых атомов (все атомы кристаллита рассматривались как меченые, следуя [8]); $\mathbf{r}_i(0)$ и $\mathbf{r}_i(t_k)$ — начальные и конечные позиции атома i ; $c_d = 2/N$ — концентрация дефектов (два СМА в модельном кристаллите). Коэффициент диффузии меченых атомов D^{tr} определялся как средняя величина по всем D_k^{tr} .

Корреляционный множитель меченых атомов f^{tr} определялся как отношение коэффициентов D^{tr} и D^{d} . Величина f^{tr} зависит от действующих механизмов диффузии. Например, в случае одномерной (1D) диффузии дефекта $f^{\text{tr}} = 0$ [9]. Поэтому по значению f^{tr} можно судить о вкладе того или иного механизма диффузии.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Кристаллографические и энергетические характеристики димежузлий. Реализующиеся механизмы диффузии димежузлий во многом определяются тем, какие конфигурации димежузлий являются наиболее энергетически выгодными. Димежузлия имеют множество разнообразных конфигураций, различающихся как расстоянием между составляющими его СМА, так и конфигурациями этих СМА. Поэтому поиск наиболее энергетически выгодных конфигураций строился в несколько этапов.

На первом этапе рассматривались конфигурации димежузлий, состоящих из гантелей $\langle 110 \rangle$, так как одиночные гантели $\langle 110 \rangle$ обладают наименьшими энергиями образования среди всех конфигураций СМА в Fe и V [4, 5]. Варьировались как расстояние между положениями гантелей $\langle 110 \rangle$, так и их взаимные ориентации. Таким образом, были рассчитаны все возможные конфигурации димежузлий, состоящих из гантелей $\langle 110 \rangle$, разделённых расстоянием от первых до шестых ближайших соседей (БС) ОЦК-решётки. МС-расчёты показали, что значительными энергиями связи обладают только конфигурации, в которых гантели $\langle 110 \rangle$ расположены на расстояниях от 1-БС до 4-БС. На больших расстояниях энергия связи с расстоянием быстро убывает.

На втором этапе рассматривались конфигурации димежузлия, состоящего из гантелей $\langle 111 \rangle$, так как они создают сильное дальнедействующее поле деформаций, а значит их взаимодействие между собой может приводить к относительно низким энергиям образования состоящего из них димежузлия. МС-расчёты показали, что наибольшими энергиями связи обладают конфигурации, состоящие из параллельно ориентированных гантелей $\langle 111 \rangle$, расположенных в двух соседних цепочках узлов плотноупакованных направлений ОЦК-решётки на расстояниях 3-БС, 1-БС, 7-БС (в порядке уменьшения энергии связи). Различие в энергиях связи этих трёх конфигураций не превышает 0,06 и 0,09 эВ в Fe и V соответственно.

На третьем этапе рассматривались конфигурации димежузлий, у которых два СМА находятся в одной ЯВЗ. Расстояние между двумя такими СМА будет далее обозначаться как расстояние 0-БС. МС-расчёты показали, что наиболее энергетически выгодными конфигурациями такого типа являются конфигурации, в которых три атома, находящиеся в одной ЯВЗ, образуют равносторонние треугольники со сторонами, параллельными направлениям типа $\langle 112 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в Fe и V соответственно. Далее такие конфигурации обозначаются как I_A^2 . Ранее конфигурации I_A^2 в ОЦК Fe наблюдались в [10—12], где расчёты проводились как с использованием потенциального подхода, так и в рамках теории функционала плотности (ТФП).

Кроме перечисленных конфигураций димежузлий, были рассмотрены конфигурации, состоящие из гантелей $\langle 100 \rangle$ и/или октаэдрических межузельных атомов. Все они обладают либо низкими положительными, либо отрицательными энергиями связи, за исключением одной конфигурации в V, состоящей из двух СМА, расположенных в двух ближайших октапорах. Её энергия связи составляет 0,258 эВ.

Схематическое изображение конфигураций с наибольшими энергиями связи среди всех рассмотренных на расстояниях от 0-БС до 4-БС, их энергии образования и энергии связи представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Конфигурация димежузлий с наибольшей энергией связи из всех возможных для расстояний от 0- до 4-БС, их энергия образования E^F и энергия связи E^B

Расстояние между двумя СМА	Fe	V
0-БС	$E^F = 8,008 \text{ эВ}; E^B = 0,760 \text{ эВ}$	$E^F = 5,877 \text{ эВ}; E^B = 0,453 \text{ эВ}$
1-БС	$E^F = 7,884 \text{ эВ}; E^B = 0,884 \text{ эВ}$	$E^F = 5,836 \text{ эВ}; E^B = 0,494 \text{ эВ}$
2-БС	$E^F = 8,021 \text{ эВ}; E^B = 0,747 \text{ эВ}$	$E^F = 5,929 \text{ эВ}; E^B = 0,401 \text{ эВ}$
3-БС	$E^F = 7,986 \text{ эВ}; E^B = 0,782 \text{ эВ}$	$E^F = 5,819 \text{ эВ}; E^B = 0,511 \text{ эВ}$
4-БС	$E^F = 8,405 \text{ эВ}; E^B = 0,504 \text{ эВ}$	$E^F = 5,922 \text{ эВ}; E^B = 0,408 \text{ эВ}$

В Fe и V димежузлия, состоящие из двух гантелей $\langle 110 \rangle$ в 1-БС и 3-БС соответственно (см. табл. 2), обладают наибольшими значениями E^B среди всех рассчитанных конфигураций. Далее они обозначаются как I_{110}^2 и в Fe, и в V. Конфигурации димежузлия, состоящие из двух параллельных гантелей $\langle 111 \rangle$ в 3-БС, как в Fe (значения E^F и E^B приведены в табл. 2), так и в V ($E^F = 6,090 \text{ эВ}$ и $E^B = 0,240 \text{ эВ}$) обладают наибольшими значениями E^B среди состоящих из гантелей $\langle 111 \rangle$ димежузлий. Такая конфигурация далее обозначается как I_{111}^2 .

Диффузионные характеристики димежузлий. На рис. 1 показаны рассчитанные МД-методом температурные зависимости D^d и D^{tr} в аррениусовских координатах (по оси абсцисс отложена величина β , $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B — постоянная Больцмана). Видно, что температурные зависимости коэффициентов диффузии имеют неаррениусовский (нелинейный) характер. Такое поведение обусловлено наличием различных действующих механизмов диффузии, чьи вклады в общую подвижность димежузлия зависят от температуры. Во всём исследованном температурном диапазоне коэффициент D^d в V ниже, чем D^d в Fe (различие в области 200—300 К достигает двух порядков). В отличие от D^d D^{tr} в V в области высокой температуры (≥ 700 K) превышает значение D^{tr} в Fe, а в области 200—300 K ниже, чем D^{tr} в Fe, всего на порядок. Такое различие обусловлено различными соотношениями вкладов разных механизмов диффузии, как можно видеть на рис. 2, представляющем температурную зависимость корреляционного множителя f^{tr} .

Рис. 1. Температурные зависимости коэффициентов диффузии в Fe (●) и V (■): а — коэффициент диффузии димежузлий D^d ; б — коэффициент диффузии меченых атомов D^{tr} ; 1 — 1000; 2 — 800; 3 — 700; 4 — 600; 5 — 500; 6 — 450; 7 — 400; 8 — 350; 9 — 300; 10 — 250; 11 — 200; 12 — 150

В [5] предложено выражение для аппроксимации расчётных температурных зависимостей f^{tr} для диффузии СМА в V

$$f^{tr}(T) = f^{tr}(0) - b \left[1 + (T'/T)^m \right]^{-1}, \quad (3)$$

где b , T' и m — подгоночные параметры; $f^{tr}(0)$ — значение при асимптотическом стремлении температуры к абсолютному нулю. На рис. 2 пунктирными линиями показаны аналитические приближения (3) для расчётных температурных зависимостей f^{tr} одиночных СМА, полученные в [5, 13] для тех же потенциалов, что используются в настоящей работе. Параметры этих зависимостей: $b = 0,148$, $T' = 40$ K, $m = 6$, $f^{tr}(0) = 0,419$ для Fe и $b = 0,136$, $T' = 559$ K, $m = 6$, $f^{tr}(0) = 0,283$ для V.

На рис. 2 видно, что выражение (3) хорошо аппроксимирует полученные МД-методом в настоящей работе температурные зависимости f^{tr} для димежузлий в Fe и V при значениях парамет-

Рис. 2. Температурные зависимости корреляционного множителя меченых атомов f^{tr} при диффузии димежузлий и СМА в Fe и V: —, — (—, —) — аналитические аппроксимации (3) для f^{tr} димежузлий (СМА) в Fe и V соответственно; ●, ■ — МД-данные для димежузлий

ров $b = -0,0856$, $T' = 149$ К, $m = 1,88$, $f^{\text{tr}}(0) = 0$ для Fe и $b = 0,291$, $T' = 293$ К, $m = 3,54$, $f^{\text{tr}}(0) = 0,415$ для V, за исключением данных для самых высоких рассмотренных температур (1000 К в Fe и 600—800 К в V), на которые оказывают влияние процессы диссоциации (СМА, составляющие димежузлие, часто оказываются на больших расстояниях друг от друга, что приводит к ослаблению коррелированности их поведения и, как следствие, к росту f^{tr}). Величина f^{tr} для димежузлий меньше, чем для СМА во всём рассмотренном температурном диапазоне, что говорит о большем вкладе 1D-механизма в диффузию димежузлий. В Fe для димежузлий виден противоположный характер изменения f^{tr} с понижением T по сравнению с СМА: рост в случае СМА и спад в случае димежузлий. В V f^{tr} с уменьшением T растёт как для СМА, так и для димежузлий. Объяснение полученных результатов требует построения кинетической модели диффузии димежузлий, что будет сделано в следующем подразделе.

Анализ диффузионных траекторий димежузлий показал, что, помимо конфигураций I_{110}^2 и I_{111}^2 , часто возникают конфигурации I_{Δ}^2 , поэтому важно было изучить вопрос их возможного вклада в диффузию. На рис. 3, а показан пример зависимости координат одного из СМА, составляющего димежузлие, от числа скачков в V при 200 К (зависимости в V при всех температурах и в Fe при $T > 400$ К имеют качественно схожий вид). В областях графика между пунктирными линиями 1 и 2, 3 и 4, 5 и 6, 7 и 8 составляющие димежузлие СМА совершают в общей сложности около 80% скачков от всех скачков данной траектории, однако димежузлие остаётся фактически неподвижным в указанных интервалах дли-

Рис. 3. Свойства конфигурации I_{Δ}^2 : а — пример зависимости координат X (—), Y (—), Z (—) одного из двух СМА, составляющих димежузлие, от числа скачков, совершённых СМА, для V при 200 К (1—7 — отмечают возникновения и исчезновения конфигурации I_{Δ}^2 , 8 — отмечает окончание расчёта): 1 — 60,15; 2 — 60,64; 3 — 227,65; 4 — 233,66; 5 — 236,84; 6 — 242,19; 7 — 268,12; 8 — 270,57 нс; б — температурные зависимости средней доли времени χ_0 для Fe (—) и V (—) — аналитические приближения (4), ●, ■ — МД-данные

тельностью, составляющей около 5% от длительности всей траектории. Анализ координат атомов, составляющих димежузлие, показал, что такая остановка димежузлия является следствием образования конфигурации I_{Δ}^2 . Три атома, находящиеся в одной ЯВЗ, располагаются близко к её границам и вследствие этого в процессе тепловых колебаний вокруг своих локальных положений равновесия часто пересекают границы ЯВЗ, что алгоритм трактует как скачки СМА, хотя фактически это фиктивные скачки, не отвечающие реальному перемещению димежузлия. Поэтому для определения доли времени χ_0 , которое димежузлие проводило в конфигурации I_{Δ}^2 от общего времени моделирования, был реализован следующий подход. Для диффузионной траектории определяются моменты времени, при которых возникает конфигурация I_{Δ}^2 и соответствующие им положения димежузлия. Затем последовательно рассчитыва-

ются расстояния d между каждой парой соседних по времени положений. Если $d = 0$, то это означает, что диффузии на этом отрезке времени нет, а скачки — фиктивные, т.е. конфигурация I_{Δ}^2 существует в течение всего рассматриваемого отрезка времени. Соответственно доля χ_0 определяется как отношение суммарного времени существования конфигурации I_{Δ}^2 за время моделирования ко времени моделирования. На рис. 3, б показаны рассчитанные таким образом температурные зависимости величины χ_0 для Fe и V.

Для температурных зависимостей χ_0 (см. рис. 3, б) построена кинетическая модель и на её основе определены аналитические аппроксимации рассчитанных результатов. В модели предполагалось, что стабильная конфигурация I_{110}^2 имеет возможность перехода в метастабильную конфигурацию I_{Δ}^2 , а также в любые другие метастабильные конфигурации. Для простоты модели все эти метастабильные конфигурации, за исключением I_{Δ}^2 , были заменены одной эффективной метастабильной конфигурацией I_M^2 . Параметрам, относящимся к описанию конфигураций $I_{110}^2, I_{\Delta}^2, I_M^2$, здесь и далее будут присваиваться индексы «3» (3D-диффузия), «t», «m» соответственно. Из метастабильных конфигураций разрешены только обратные переходы в стабильную конфигурацию. Тогда доля времени χ_0 может быть определена из соотношения

$$\chi_0 = \frac{\frac{v_{3t}^0}{v_{t3}^0} \exp(-\beta \Delta E_{3t})}{1 + \frac{v_{3t}^0}{v_{t3}^0} \exp(-\beta \Delta E_{3t}) + \frac{v_{3m}^0}{v_{m3}^0} \exp(-\beta \Delta E_{3m})}, \quad (4)$$

где v_{ij}^0 — предэкспоненциальные множители для соответствующих переходов из одной конфигурации в другую; $\Delta E_{ij} = E_{ij} - E_{ji}$, E_{ij} — высота энергетического барьера для перехода из конфигурации i в конфигурацию j ($i, j = 3, t, m$). Параметры аналитической аппроксимации (4), полученные подгонкой к МД-данным для Fe и V, приведены в табл. 3. Аппроксимации на основании разработанной кинетической модели с хорошей точностью описывают полученные результаты (см. рис. 3, б). Несмотря на простоту используемой модели, значения ΔE_{3t} , представленные в табл. 3, хорошо согласуются с значениями, рассчитанными напрямую по МС-данным табл. 2 (0,124 эВ и 0,058 эВ для Fe и V соответственно).

Т а б л и ц а 3. Параметры аппроксимации (4) температурных зависимостей χ_0 для Fe и V

Материал	v_{3t}^0/v_{t3}^0	v_{3m}^0/v_{m3}^0	ΔE_{3t} , эВ	ΔE_{3m} , эВ
Fe	0,341	7,75	0,114	0,062
V	1,216	306	0,061	0,183

Из анализа представленных на рис. 3 данных можно сделать вывод, что образование конфигураций I_{Δ}^2 оказывает влияние на диффузию димежузлий в Fe и V, так как димежузлие проводит в этой неподвижной конфигурации заметную долю времени (до 9% в V при 350 К и до 2% в Fe при 1000 К).

Кинетические модели диффузии димежузлий. Исходная предпосылка построения кинетических моделей диффузии димежузлий в Fe и V заключается в том, чтобы просуммировать вклады двух механизмов диффузии с весом времени, которое димежузлие проводило в конфигурации, обеспечивающей фиксированный механизм:

$$D^d = \frac{\lambda^2}{6} \left(f_1^d v_1 \frac{t_1}{t} + f_3^d v_3 \frac{t_3}{t} \right), \quad (5)$$

где λ — длина элементарного скачка; f_3^d — корреляционный множитель для скачков I_{110}^2 конфигурации (3D-диффузия); f_1^d — корреляционный множитель для скачков I_{111}^2 конфигурации (1D-диффузия); v_1 и v_3 — частота скачков соответствующих конфигураций; $t = t_0 + t_1 + t_3$ — общее время диффузии; t_0 , t_1 и t_3 — время, проведённое димежузлием в конфигурациях I_{Δ}^2 , I_{111}^2 и I_{110}^2 соответственно. Отношения t_1/t и t_3/t могут быть выражены через величину $\chi_0 = t_0/t$ и величины v_{31} и v_{13} — частоты реориентаций конфигурации I_{110}^2 в I_{111}^2 и обратно соответственно:

$$\begin{aligned}\frac{t_1}{t} &= \frac{v_{31}}{v_{13} + v_{31}}(1 - \chi_0); \\ \frac{t_3}{t} &= \frac{v_{13}}{v_{13} + v_{31}}(1 - \chi_0).\end{aligned}\quad (6)$$

Подстановка (6) в (5) даёт для коэффициента диффузии D^d выражение

$$D^d = \frac{\lambda^2}{6} \frac{f_1^d v_1 v_{31} + f_3^d v_3 v_{13}}{v_{13} + v_{31}} (1 - \chi_0). \quad (7)$$

В случае, когда энергетические барьеры для миграции (E_1 и E_3 — энергии миграции по 1D- и 3D-механизмам соответственно) и реориентации (E_{31} и E_{13} — энергии реориентации конфигурации I_{110}^2 в I_{111}^2 и обратно соответственно) в разы выше средней энергии тепловых флуктуаций, температурные зависимости частот этих событий подчиняются аррениусовской кинетике, в противном случае частоты имеют линейную зависимость от T [13, 14]. В Fe по МС-данным [15] и настоящей работы $E_1 = 0,056$ эВ, $E_3 = 0,172$ эВ, $E_{31} = 0,26$ эВ, $E_{13} = 0,158$ эВ. В V по МС-данным и настоящей работы $E_1 = 0,057$ эВ, $E_{31} = 0,281$ эВ, $E_{13} = 0,010$ эВ. Значение E_3 для V МС-методом не определялось, но предполагается, что $E_3 > 0,1$ эВ.

Таким образом, для частот миграций и реориентаций в Fe можно применить соотношения

$$v_1 = A_1 \beta^{-1} + B_1; \quad (8)$$

$$v_3 = v_3^0 \exp(-\beta E_3); \quad (9)$$

$$v_{13} = v_{13}^0 \exp(-\beta E_{13}); \quad (10)$$

$$v_{31} = v_{31}^0 \exp(-\beta E_{31}), \quad (11)$$

где v_3^0 , v_{13}^0 , v_{31}^0 , A_1 , B_1 — параметры. Анализ траекторий димежузлий в Fe показал, что вклад 3D-механизма диффузии при всех температурах незначителен: в основном происходит 1D-диффузия вдоль одного плотноупакованного направления $\langle 111 \rangle$, чередуемая реориентациями димежузлия, приводящими к смене одного плотноупакованного направления на другое. Поэтому вторым слагаемым в числителе выражения (7) можно пренебречь. С учётом этого, а также подставляя (8)—(11) в (7), можно получить формулу, удобную для подгонки МД-результатов:

$$D_{\text{Fe}}^d = A \frac{1 + B\beta^{-1}}{1 + C \exp(\beta \Delta E)} (1 - \chi_0), \quad (12)$$

где $A = \frac{\lambda^2}{6} B_1 f_1^d$; $B = \frac{A_1}{B_1}$; $C = \frac{v_{13}^0}{v_{31}^0}$; $\Delta E = E_{31} - E_{13}$; χ_0 — определяется выражением (4) с параметрами из табл. 3.

Для V применим набор соотношений

$$v_1 = A_1 \beta^{-1} + B_1; \quad (13)$$

$$v_3 = v_3^0 \exp(-\beta E_3); \quad (14)$$

$$v_{13} = A_{13} \beta^{-1} + B_{13}; \quad (15)$$

$$v_{31} = v_{31}^0 \exp(-\beta E_{31}), \quad (16)$$

где v_3^0 , v_{31}^0 , A_1 , B_1 , A_{13} , B_{13} — параметры. Подстановка (13)—(16) в (7) дала формулу, которая была использована для подгонки МД-данных в V. Анализ показал, что наилучшее описание МД-данных получается, когда параметры B_1 и B_{13} равны нулю. Поэтому получившаяся формула может быть упрощена и записана как

$$D_V^d = \frac{G \exp(-\beta E_3)}{1 + F \beta \exp(-\beta E_{31})} [1 + K \exp(-\beta(E_{31} - E_3))] (1 - \chi_0), \quad (17)$$

где $G = \frac{\lambda^2}{6} f_3^d v_3^0$; $F = \frac{v_{31}^0}{A_{13}}$; $K = \frac{f_1^d v_{31}^0 A_1}{f_3^d v_3^0 A_{13}}$; χ_0 — определяется выражением (4) с параметрами из табл. 3.

Подгонка к МД-данным дала значения параметров аналитических приближений (12) и (17) для D^d в Fe и V: $A = 1,75 \cdot 10^{-4}$ см²/с; $B = 20,3$ эВ⁻¹; $C = 0,0126$; $\Delta E = 0,103$ эВ; $G = 1,84 \cdot 10^{-3}$ см²/с; $E_3 = 0,142$ эВ; $F = 108$ эВ; $E_{31} = 0,325$ эВ; $K = 202$.

На рис. 4 построены аналитические аппроксимации (12) и (17) вместе с расчётными МД-данными для Fe и V. Видно, что удалось получить высокую точность описания расчётных данных как для Fe, так и для V (коэффициент корреляции R в обоих случаях не менее 0,9999).

Для Fe по МС-данным $\Delta E = 0,102$ эВ, для V рассчитанное МС-методом значение E_{31} равно 0,281 эВ, что хорошо согласуется с подгочными значениями. Таким образом, статические энергетические барьеры согласуются с значениями, полученными из анализа МД-данных, проведённого с использованием предложенной кинетической модели.

В области криогенных температур аррениусовская кинетика применима для частот всех типов событий. Анализ соотношения (7) показывает, что с уменьшением T 1D-механизм диффузии начинает превалировать над 3D-механизмом в случае, если $E_1 + \Delta E < E_3$. При этом с понижением температуры длина одномерных сегментов траектории без смены направления диффузии будет расти, если $E_{13} > E_1$. Такой случай реализуется для Fe: $0,056$ эВ + $0,102$ эВ < $0,172$ эВ и $0,158$ эВ > $0,056$ эВ. Одновременное выполнение этих двух неравенств приводит при $T \rightarrow 0$ к асимптотическому стремлению к диффузии димежузлия исключительно по 1D-механизму и соответственно к стремлению f^{tr} к нулю (отчётливо видно на рис. 2), даже несмотря на то, что конфигурация I_{111}^2 является метастабильной. Энергия активации диффузии при этом стремится к величине $E_1 + \Delta E$, равной 0,158 эВ. Если же $E_1 + \Delta E > E_3$, то при $T \rightarrow 0$ диффузия димежузлия носит всё более трёхмерный характер. Этот случай реализуется для V: $0,057$ эВ + $0,271$ эВ > $0,142$ эВ. При чистой 3D-диффузии гантелей $\langle 110 \rangle$ по механизму Джонсона $f^{tr} = 0,4151 \pm 0,0001$ (значение получено авторами методом атомистического кинетического Монте-Карло — моделировалось 30 диффузионных траекторий гантели $\langle 110 \rangle$, совершающей случайные блуждания, каждая траектория содержала 10^6 скачков дефекта). На рис. 2 видно, что значения f^{tr} растут с понижением T , приближаясь к этой величине. Энергия активации диффузии стремится к величине E_3 , равной 0,142 эВ. Несмотря на похожие энергии активации диффузии в Fe и V при низких температурах (0,158 и 0,142 эВ соответственно), механизмы диффузии димежузлия совершенно разные.

Сравнение с литературными данными. Расчёты коэффициентов диффузии димежузлий D^d для Fe в [16, 17] с использованием потенциала межатомного взаимодействия [18] дали значения на порядок меньше по сравнению с результатами настоящей работы. Подобное отличие объясняется тем, что в [16, 17] основной вклад в диффузию димежузлий вносит 3D-механизм в отличие от настоящей работы, где основной вклад в диффузию димежузлия вносит 1D-механизм. Так, значения f^{tr} по данным [16] (в расчёте на один СМА, как принято в настоящей работе) варьируются от 0,33 до 0,25 с ростом температуры от

Рис. 4. Температурные зависимости коэффициентов диффузии димежузлий D^d в Fe и V: —, — аналитические аппроксимации (12) и (17) для Fe и V; ●, ■ — МД-данные для Fe и V соответственно; 1 — 1000; 2 — 800; 3 — 700; 4 — 600; 5 — 500; 6 — 450; 7 — 400; 8 — 350; 9 — 300; 10 — 250; 11 — 200; 12 — 150 К

350 до 800 К, в то время как в данной работе f^{tr} варьируются от 0,05 до 0,08 с ростом температуры от 150 до 700 К (см. рис. 2). Различие в соотношении вкладов 1D- и 3D-механизмов диффузии происходит из-за того, что значения разности энергий образования гантелей $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ $\Delta E = E_{111}^{\text{F}} - E_{110}^{\text{F}}$ сильно разнятся для потенциалов [18] и [4]: 0,47 и 0,24 эВ соответственно.

Высокое значение ΔE для потенциала [18] обусловлено тем, что его параметры при разработке определялись в том числе подгонкой к характеристикам СМА, рассчитанным в рамках ТФП, из которых следует, что $\Delta E = 0,7$ эВ [19—21]. Для V величина ΔE по ТФП-данным имеет отрицательное значение около $-0,3$ эВ [22—24], в то время как для потенциала, использованного в настоящей работе, $\Delta E = 0,42$ эВ. Сравнение экспериментальных значений фактора упругой анизотропии $A_{\text{el}} = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ (c_{44} , c_{11} , c_{12} — упругие постоянные) с ТФП-значениями показывает их значительное рассогласование. Так, в Fe при температуре около 0 К A_{el} имеет значение 1,35—1,65 по ТФП-данным [25], в то время как эксперимент даёт значение 2,32 [26]. Для V несоответствие ещё заметней: 0,35—0,37 по ТФП-данным [22] против экспериментального значения 0,81 [27]. Несоответствие ТФП-значений с экспериментальными данными в отношении объёмных свойств ОЦК-решётки Fe и V вызывает сомнение в надёжности описания свойств СТД ТФП-методами, особенно в отношении разности энергий различных конфигураций таких анизотропных дефектов с дальнодействующим упругим полем, как СМА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы энергетические, кристаллографические и диффузионные характеристики димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V методами молекулярной статики и молекулярной динамики с использованием потенциалов межатомного взаимодействия, ранее хорошо себя зарекомендовавших в отношении описания объёмных свойств кристаллических решёток, свойств их точечных дефектов, каскадов атомных столкновений.

Методом молекулярной статики рассчитаны энергии образования и энергии связи различных конфигураций димежузлий. Определены наиболее энергетически выгодные конфигурации димежузлий:

— димежузлия, состоящие из двух гантелей $\langle 110 \rangle$ на расстоянии первых и третьих ближайших соседей в Fe и V соответственно, обладают наибольшими значениями энергии связи среди всех рассчитанных конфигураций;

— димежузлие, состоящее из двух параллельных гантелей $\langle 111 \rangle$ на расстоянии 3-БС, обладает наибольшим значением энергии связи среди димежузлий, состоящих из гантелей $\langle 111 \rangle$. Их энергии образования выше энергий образования стабильных конфигураций димежузлий на 0,10 и 0,27 эВ в Fe и V соответственно;

— обнаружены конфигурации димежузлия, у которых три атома, находящихся в одной ячейке Вигнера—Зейтца, образуют равносторонний треугольник со сторонами, параллельными направлениям типа $\langle 112 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в Fe и V соответственно. Их энергии образования выше энергий образования стабильных конфигураций димежузлий на 0,12 и 0,06 эВ в Fe и V соответственно.

Методом молекулярной динамики рассчитаны температурные зависимости коэффициента диффузии димежузлий, коэффициента диффузии меченых атомов при диффузии димежузлий и корреляционного множителя меченых атомов в температурном диапазоне 150—1000 К:

— относительно частое образование метастабильных конфигураций, у которых три атома находятся в одной ячейке Вигнера—Зейтца, оказывает заметное влияние на коэффициент диффузии димежузлий, так как димежузлия в таких конфигурациях не способны перемещаться, а доля времени, в течение которого димежузлие проводит в данной конфигурации, может составлять до 9%;

— температурные зависимости коэффициентов диффузии имеют неаррениусовский характер, а значения корреляционного множителя меченых атомов меняются с температурой, что обусловлено наличием различных действующих механизмов диффузии (1D и 3D), чьи вклады в общую подвижность димежузлия зависят от температуры. Значения корреляционного множителя значительно ниже (в 2—4 раза в зависимости от температуры) в Fe по сравнению с V, что говорит о том, что вклад 1D-механизма в подвижность димежузлий значительно больше в Fe по сравнению с V;

— на основании предложенной кинетической модели диффузии димежузлий построены аналитические аппроксимации температурных зависимостей коэффициентов диффузии, с высокой точностью описывающих расчётные данные. Полученные параметры кинетической модели позволили сделать вывод, что:

в Fe с понижением температуры диффузия димежузлия приобретает все более одномерный характер, а энергия активации процесса стремится к величине 0,16 эВ;

в V с уменьшением температуры трёхмерный механизм диффузии начнёт превалировать над одномерным механизмом, а энергия активации процесса стремится к величине 0,14 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-01205-а с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (<http://ckp.nrcki.ru/>).

REFERENCES

1. **Malerba L.** Molecular dynamics simulation of displacement cascades in α -Fe: a critical review. — J. Nucl. Mater., 2006, vol. 351, pp. 28—38.
2. **Stoller R.E.** Primary Radiation Damage Formation in Metals. — Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Elsevier, 2016, Current as of 28 October 2015, ISBN 9780128035818.
3. **Shpanskiy Yu.S., the DEMO-FNS project team.** Progress in the design of the DEMO-FNS hybrid facility. — Nuclear Fusion, 2019, vol. 59, 076014, pp. 1—8.
4. **Romanov V.A., Sivak A.B., Chernov V.M.** Crystallographic, energetic and kinetic characteristics of self-point defects and their clusters in BCC iron. — VANT. Ser. Materialovedenie i novye materialy (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Material authority and new materials), 2006, vol. 1 (66), pp. 129—232 (in Russian).
5. **Romanov V.A., Sivak A.B., Sivak P.A., Chernov V.M.** Equilibrium and diffusion characteristics of self-point defects in vanadium. — VANT. Ser. Termoyadernyi sintez (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Thermonuclear Fusion), 2012, issue 2, pp. 60—80 (in Russian).
6. **Verlet L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. — Phys. Rev., 1967, vol. 159, pp. 98—103.
7. **Guinan M.W., Stuart R.N., Borg R.J.** Fully dynamic computer simulation of self-interstitial diffusion in tungsten. — Phys. Rev. B, 1977, vol. 15, pp. 699—710.
8. **Osetsky Yu.N.** Atomistic study of diffusional mass transport in metals. — Defect and Diffusion Forum, 2001, vol. 188—190, pp. 71—92.
9. **Manning J.R.** Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals. — Toronto, Canada: D. Van Nostrand Company, 1968. 257 p.
10. **Malerba L., Ackland G.J., Becquart C.S., Bonny G., Domain C., Dudarev S., Fu C.-C., Hepburn D., Marinica M.C., Olsson P., Pasianot R.C., Raulot J.M., Soisson F., Terentyev D., Vincent E., Willaime F.** Ab initio calculations and interatomic potentials for iron and iron alloys: achievements within the FP6/perfect project. — J. Nucl. Mater., 2010, vol. 406, pp. 7—18.
11. **Terentyev D.A., Klaver T.P.C., Olsson P., Marinica M.-C., Willaime F., Domain C., Malerba L.** Self-trapped interstitial-type defects in Iron. — Phys. Rev. Letters, 2007, vol. 100, № 145503, pp. 1—7.
12. **Gao F., Bacon D.J., Osetsky Yu.N., Flewitt P.E.J., Lewis T.A.** Properties and evolution of sessile interstitial clusters produced by displacement cascades in α -iron. — J. Nucl. Mater., 2000, vol. 276, pp. 213—220.
13. **Sivak A.B., Romanov V.A., Chernov V.M.** Diffusion characteristics of self-point defects in BCC iron. — Perspektivnye materialy (Perspective materials), 2009, № 6, pp. 5—11 (in Russian).
14. **Dudarev S.L.** The non-Arrhenius migration of interstitial defects in bcc transition metals. — C. R. Physique, 2008, vol. 9, pp. 409—417.
15. **Romanov V.A., Sivak A.B., Chernov V.M.** Crystallographic, energetic and kinetic characteristics of self-point defects and their clusters in BCC iron. 6. Clusters of self interstitial atoms. — VANT. Ser. Materialovedenie i novye materialy (Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Material authority and new materials), 2006, vol. 1 (66), pp. 223—232 (in Russian).
16. **Ryabov V.A., Pechenkin V.A., Molodtsov V.L., Terentyev D.** Contribution of di-SIA to mass transport in Fe—Cr alloys. — J. Nucl. Mater., 1997, vol. 472, pp. 43—46.
17. **Anento N., Serra A., Osetsky Yu.N.** Atomistic study of multimechanism diffusion by self-interstitial defects in α -Fe. — Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2010, vol. 18, № 025008, pp. 1—18.

18. **Ackland G.J., Mendeleev 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, S2629—S2642.
19. **Domain C., Becquart C.S.** Ab initio calculations of defects in Fe and dilute Fe—Cu alloys. — *Phys. Rev. B*, 2001, vol. 65, № 024103, pp. 1—14.
20. **Olsson P., Domain C., Wallenius J.** Ab initio study of Cr interactions with point defects in BCC Fe. — *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, № 014110, pp. 1—12.
21. **Fu C.-C., Willaime F., Ordejón P.** Stability and mobility of mono- and di-interstitials in α -Fe. — *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 92, № 175503, pp. 1—4.
22. **Han S., Zepeda-Ruiz L.A., Ackland G.J., Car R., Srolovitz D.J.** Interatomic potential for vanadium suitable for radiation damage simulations. — *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, pp. 3328—3335.
23. **Mendeleev M.I., Han S., Son W., Ackland G.J., Srolovitz D.J.** Simulation of the interaction between Fe impurities and point defects in V. — *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, № 214105, pp. 1—11.
24. **Nguyen-Manh D., Dudarev S.L., Horsfield A.P.** Systematic group-specific trends for point defects in bcc transition metals: an ab initio study. — *J. Nucl. Mater.*, 2007, vol. 367—370, pp. 257—262.
25. **Souissi M., Numakura H.** Elastic properties of Fe—C and Fe—N martensites. — *ISIJ International*, 2015, vol. 55, pp. 1512—1521.
26. **Rayne J.A., Chandrasekhar B.S.** Elastic constants of iron from 4.2 to 300 K. — *Phys. Rev.*, 1961, vol. 122, pp. 1714—1716.
27. **Bolef D.I., Smith R.E., Miller J.G.** Elastic properties of vanadium. I. Temperature dependence of the elastic constants and the thermal expansion. — *Phys. Rev. B*, 1971, vol. 3, pp. 4100—4108.

AUTHORS

Demidov D.N. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia;
Demidov_DN@nrcki.ru

Sivak A.B. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Sivak_AB@nrcki.ru

Sivak P.A. NRC “Kurchatov Institute”, pl. Akademika Kurchatova 1, 123182 Moscow, Russia; Sivak_PA@nrcki.ru

Received 5 April 2019

Revised 20 June 2019

Accepted 25 June 2019

Problems of Atomic Science and Technology
Ser. Thermonuclear Fusion, 2019, vol. 42, issue 3, pp. 85—96