

*На правах рукописи*

Романов Владимир Александрович

**КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ, ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И  
КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ  
ДЕФЕКТОВ И ИХ КЛАСТЕРОВ В ОЦК ЖЕЛЕЗЕ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

**Москва – 2008**

Работа выполнена в ГНЦ РФ - Физико-энергетическом институте  
имени А.И. Лейпунского

**Научный руководитель:**

- доктор физико-математических наук, профессор

Чернов Вячеслав Михайлович

**Официальные оппоненты:**

- доктор физико-математических наук

Петухов Борис Владимирович;

- доктор физико-математических наук

Заболотный Владимир Тихонович

**Ведущая организация:**

Московский инженерно-физический институт (государственный университет) -  
МИФИ (ГУ)

Защита состоится « 9 » декабря 2008 г. в 12 час. 30 мин.

на заседании диссертационного совета Д 002.114.01

при Институте кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН

по адресу: 119333, Москва, Ленинский пр. 59

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке

Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН

Автореферат разослан « 8 » ноября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.114.01

Института кристаллографии имени А.В. Шубникова РАН,

кандидат физико-математических наук

\_\_\_\_\_ Каневский Владимир Михайлович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы и перспективы

Изменение микроструктуры и, как следствие, физико-механических свойств (распухание, упрочнение, ползучесть, др.) конструкционных материалов в условиях радиационных, температурных и механических воздействий является предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований, так как эти изменения в значительной мере определяют ресурс материалов ядерных энергетических установок, а понимание физико-химической природы таких изменений лежит в основе разработки новых материалов для ядерной техники.

Первичными структурными дефектами, формирующими основные компоненты радиационно индуцируемой микроструктуры конструкционных материалов (поры, дислокационные петли, фазовые выделения и др.), являются точечные дефекты (вакансии, собственные и примесные межузельные атомы), образование и взаимодействие которых между собой, с макродефектами структуры, с полями внешних и внутренних напряжений, лежит в основе многих моделей, прогнозирующих временное поведение физико-механических свойств конструкционных материалов ядерных и термоядерных технологий.

Перспективными конструкционными материалами для реакторов деления четвёртого поколения и реакторов термоядерного синтеза в настоящее время признаются, имеющие ОЦК структуру ферритно-мартенситные стали. ОЦК железо является базисным компонентом ферритно-мартенситных сталей, поэтому всестороннее изучение собственных дефектов в железе, механизмов их кластеризации и взаимодействия с атомами легирующих элементов является важной задачей теории как необходимый этап создания моделей прогнозирующих поведение ферритных материалов в температурных и нейтронных полях реакторов деления и синтеза.

Наиболее эффективными и информативными методами расчета характеристик структурных дефектов и их взаимодействий являются дискретные методы теоретического описания основанные на применении приближений квантово-механической теории к расчету дефектных кристаллов в рамках теории функционала электронной плотности (расчеты “из первых принципов” или *ab initio* методы), или полуэмпирических моделей, использующих понятие потенциала взаимодействия (методы молекулярной статики, молекулярной динамики и др.).

В силу ограниченных компьютерных возможностей, *ab initio* методы удается использовать только на модельных кристаллитах незначительного размера (порядка

сотен атомов). Применение *ab initio* методов к изучению большинства практически важных характеристик процессов с участием дефектов (механизмы диффузии, кластерообразования, фазового распада, сегрегации, первичной повреждаемости и др.) очень затруднено, т.к., в силу необходимости учета эффектов релаксации, требуются кристаллиты существенно больших размеров. Учитывая ограниченные возможности *ab initio* методов, для изучения значительно более разнообразного спектра явлений и процессов с участием точечных и протяженных дефектов, с большим успехом применяются методы компьютерного моделирования, основанные на использовании полуэмпирических многочастичных потенциалов взаимодействия.

Пространственно-временные масштабы явлений, изучаемых в рамках радиационного физического материаловедения очень велики (начиная от времен и размеров характерных для атомного уровня и заканчивая временами работы и размерами реальных энергетических установок), поэтому решение задачи поиска радиационно стойких конструкционных материалов может быть найдено только в рамках методов, использующих подходы основанные на многоуровневом моделировании, которое предполагает синтез современных экспериментальных методов высокого разрешения в комбинации с методами теоретического анализа.

В определенном смысле, результаты представленной диссертации получены и обоснованы следуя основным подходам и принципам многоуровневого моделирования дефектов в кристаллах, поскольку исследования проводились в рамках единого комплекса разработанных программ, моделей и методов включающих:

1. Проведение расчетов характеристик СТД и их кластеров с использованием разработанных программных средств, реализующих методы компьютерного моделирования дефектной структуры ОЦК железа, в основе которых лежит использование предложенного в работе метода описания кристаллов переходных металлов и разработанного в рамках этого метода многочастичного потенциала взаимодействия.

2. Применение моделей, использующих подходы и методы анизотропной теории упругости и кинетической теории, к анализу и интерпретации экспериментальных измерений, полученных для ОЦК кристалла чистого железа и железа, содержащего контролируемые количества примесей.

### **Цель диссертации:**

1. Обоснование формализма, положенного в основу предложенной модели переходных металлов.

2. Разработка метода параметризации и расчёт многочастичного потенциала межатомного взаимодействия в ОЦК кристалле железа.

3. Построение моделей собственных точечных дефектов (СТД) и их кластеров как упругих диполей в анизотропном кристалле ОЦК железа и использование полученных выражений для интерпретации экспериментальных измерений (упругих и геометрических характеристик собственных межузельных атомов (СМА), дислокационных петель и др.).

4. Расчет на основе предложенного потенциала межатомного взаимодействия кристаллографических, энергетических и кинетических характеристик собственных точечных дефектов (вакансий, СМА) и их кластеров в ОЦК кристалле железа.

5. Изучение методом молекулярной динамики температурных зависимостей коэффициента диффузии СМА, частоты прыжков, корреляционных факторов, механизмов диффузии. Анализ причин нелинейности графиков Аррениуса.

6. Проведение расчетов упругих полей и энергофакторов дислокаций методами анизотропной теории упругости и компьютерного моделирования с целью определения соответствия результатов компьютерной модели и анизотропной теории упругости.

7. Получение массива физических данных по упругим, энергетическим, кристаллографическим и кинетическим характеристикам собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК кристалле железа как основы дальнейшего построения физических моделей функциональных свойств ОЦК кристалла железа и основанных на нем конструкционных сталей и сплавов.

**Для реализации поставленной цели** в диссертации предложены и использованы модели анизотропных ОЦК кристаллитов, точечных и линейных дефектов, расчетные алгоритмы и программы. Расчеты для ОЦК железа проводились методами компьютерного моделирования с использованием предложенного и разработанного в диссертации полуфеноменологического потенциала межатомного взаимодействия, учитывающего эффекты многочастичности, и методами анизотропной теории упругости.

### **Основные результаты работы, имеющие научную новизну:**

- предложен формализм и методика параметризации модели ОЦК переходных металлов, разработан и обоснован многочастичный полуэмпирический потенциал межатомного взаимодействия и компьютерная модель ОЦК кристалла железа;

- с использованием предложенного потенциала межатомного взаимодействия методом компьютерного моделирования (молекулярной статики и молекулярной динамики) рассчитаны энергетические, кристаллографические и кинетические характеристики собственных точечных дефектов (вакансии и межузельные атомы) и их кластеров в ОЦК кристалле железа;

- методом компьютерного моделирования исследованы области ядер дислокаций разных типов и определены их характеристики (энергия и радиус ядра). Рассчитаны энергофакторы дислокаций и показано их соответствие расчетам в рамках анизотропной теории упругости;

- создан массив количественных данных по энергетическим, кристаллографическим и кинетическим характеристикам собственных точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы) и их кластеров в анизотропном ОЦК кристалле железа, многие из которых, существенно уточняют имеющиеся результаты, либо получены впервые;

- на основе полученных результатов дана интерпретация ряда экспериментально наблюдаемых явлений и процессов в кристалле ОЦК железа с участием рассмотренных дефектов.

### **Практическая ценность работы:**

В работе получен массив экспериментально и теоретически оцененных количественных кристаллографических, энергетических и кинетических характеристик собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК кристалле железа, который может быть использован: а) при разработке феноменологических моделей зарождения и эволюции радиационной повреждаемости и микроструктуры в ОЦК кристалле железе, сталях и сплавах на его основе; б) при создании моделей функциональных исходных и радиационных свойств железа, сталей и сплавов для ядерной техники, работающих в сложно-напряженных состояниях (распухание, ползучесть, упрочнение, охрупчивание, жаропрочность, др.); в) для обоснования практических рекомендаций с целью выбора оптимального элементного состава и уровня исходной микроструктуры, обеспечивающих заданный проектный ресурс

повреждаемости конструкционных ферритно-мартенситных сталей на основе ОЦК железа; г) при разработке и интерпретации экспериментов, направленных на изучение характеристик дефектов в железе и процессов с их участием.

### **Положения, выносимые на защиту.**

На защиту выносятся выводы, сформулированные в разделе «Основные выводы и результаты работы» (стр. 21 данного автореферата), которые в кратком изложении сводятся к следующим, представленным на защиту, основным положениям:

1. Математический формализм модели ОЦК переходных металлов и модели кристалла ОЦК железа, функциональная форма и метод параметризации многочастичного потенциала межатомного взаимодействия, разработанные модели, алгоритмы и программы для расчета энергетических, кристаллографических и кинетических характеристик собственных точечных дефектов (вакансии, СМА) и их кластеров и дислокаций в ОЦК железе. Результаты тестирования моделей и методов и исследования их согласованности с анизотропной теорией упругости.

2. Представленные в виде таблиц, графиков и рисунков результаты расчетов энергетических, кристаллографических и кинетических характеристик собственных точечных дефектов и их кластеров и дислокаций в ОЦК кристалле железа, составляющие основу базы данных для создания новых, и совершенствования уже имеющихся, физических моделей функциональных свойств ОЦК железа и материалов на его основе.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались на научных конференциях и семинарах:

1. 10<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM 10), г. Баден-Баден, Германия, 14–19 октября 2001 г.

2. 2<sup>nd</sup> IAEA International Energy Agency Fusion Materials Agreement Workshop on Modeling and Experimental Validation, г. Ле Диаблере, Швейцария, 30 сентября – 4 октября 2002 г.

3. 6<sup>th</sup> International ISTC Science Advisory Committee Seminar on Science and Computing, г. Москва, Россия, 15–17 сентября 2003 г.

4. Российская научная конференция «Материалы ядерной техники. Радиационная повреждаемость и свойства – теория, моделирование, эксперимент» (МАЯТ-ТЕМЭК), б/о Агой, Краснодарский край, 22–26 сентября 2003 г.

5. 11<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM 11), г. Киото, Япония, 7–12 декабря 2003 г.

6. Отраслевой семинар “Физика радиационных повреждений материалов атомной техники”, г. Обнинск, 18-20 мая 2004 г.

7. Российская научная конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-II), б/о Агой, Краснодарский край, 19–23 сентября 2005 г.

8. Российская научная конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2007), г. Звенигород, 2007 г.

9. 12<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM 12), г. Санта Барбара, США, 2005 г.

10. 21-я конференция МАГАТЭ по термоядерной энергетике. Китай, г. Ченгду, 16-21 октября 2006 г.

11. 13-я Международная конференция по материалам термоядерных реакторов (ICFRM 13), Франция, г. Ницца, 10-14 декабря 2007 г.

12. Российский семинар «Теория и многоуровневое моделирование дефектов, явлений и свойств материалов ядерной техники (ТММ-2008)» Москва, 4-6 июня 2008 г.

### **Публикации:**

По теме диссертации опубликовано в научных журналах 9 статей и 5 тезисов докладов опубликованных в трудах международных и всероссийских семинаров и конференций.

### **Структура и объём диссертации:**

Диссертация состоит из Введения, шести глав основного содержания, Заключения, содержит 162 страницы, включая 25 рисунков, 17 таблиц и список литературы (по главам, всего 264 наименований).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Приведено обоснование актуальности темы диссертации, ее практическое значение, формулируются основные цели и план исследований, основные положения, выдвигаемые на защиту.

## **ГЛАВА 1. ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЦК ЖЕЛЕЗА И ПОТЕНЦИАЛ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

В главе 1 дано описание и обоснование, положенной в основу метода моделирования дефектов структуры переходных металлов, полуэмпирической модели, включающей в расчет взаимодействия ионных остовов атомов посредством парного центрально-симметричного потенциала и вклад многочастичных электрон-ионных взаимодействий. Дано обоснование функциональной формы и метода параметризации, использованного для моделирования дефектов кристаллической решетки в ОЦК кристалле железа, потенциала взаимодействия, учитывающего эффекты многочастичности взаимодействий. В Приложение А к главе 1 рассмотрены методы получения УС основного состояния кристалла ОЦК железа.

## **ГЛАВА 2. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ДЕФЕКТОВ И РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕСТИРОВАНИЯ ИСПОЛЬЗУЕМОЙ МОДЕЛИ**

В главе 2 представлены основные соотношения для расчета энергии образования собственных дефектов и их кластеров, дипольного тензора, тензора собственных деформаций и релаксационного объема дефектов кристаллической решетки, которые необходимы для изучения радиационных явлений и интерпретации экспериментальных измерений.

Получено достаточно убедительное доказательство адекватности результатов моделирования характеристик точечных дефектов экспериментальным измерениям (табл. 1). Представлены результаты тестирования предложенной (глава 1) модели в отношении описания достаточно большого комплекса экспериментально измеренных объемных и термических свойств ОЦК железа, характеристик собственных точечных дефектов и дислокаций. Проведены расчеты кристаллографической структуры и энергетических параметров краевых  $a/2\langle 111 \rangle \{110\}$ ,  $a/2\langle 111 \rangle \{112\}$ ,  $a\langle 100 \rangle \{100\}$  и винтовой  $a/2\langle 111 \rangle$  дислокаций. Вычисленные методом компьютерного моделирования значения энергофакторов дислокаций практически совпадают с результатами расчета по анизотропной теории упругости (АТУ), что свидетельствует о согласованности компьютерной модели и АТУ.

Таблица 1.

Рассчитанные в диссертации и экспериментально измеренные (ссылки даны в диссертации) характеристики собственных точечных дефектов в ОЦК железе ( $E_V^F$  – энергия образования вакансии,  $E^{sd}$  – энергия активации самодиффузии,  $E_V^M$  – энергия миграции вакансии,  $E_I^F$  – энергия образования СМА,  $E_I^M$  – энергия миграции СМА,  $E_I^R$  – энергия реориентации СМА,  $V_I^R$  – релаксационный объем СМА,  $E_{FP}^F$  – энергия образования пары френкеля)

Величина	Расчет	Эксперимент	Величина	Расчет	Эксперимент
$E_V^F$ , эВ	1.920	1.79 ± 0.1 (парамагнитная фаза) 2.0 ± 0.2 * (ферромагнитная фаза)	$E^{sd}$ , эВ	2.655	2.66 (парамагнитная фаза) 2.62 ± 0.05 ; 2.75 (ферромагнитная фаза)
$E_V^M$ , эВ	0.735	0.7 ± 0.1 *	$E_I^R$ , эВ	0.250	0.25 ± 0.03
$E_I^F$ , эВ	4.38	4.45 ± 1.35 **	$V_I^R$ , $\Omega_0$	1.480	1.5 ± 0.2 *
$E_I^M$ , эВ	0.246	0.25 ± 0.04; 0.3 ± 0.05; 0.3 ± 0.15	$E_{FP}^F$ , эВ	6.304	6.45 ± 1.15 *
* величины, которые были использованы при определении параметров модели и потенциала межатомного взаимодействия					
** энергия образования СМА, вычисленная как разность экспериментально измеренных значений энергии пары Френкеля (6.45 ± 1.15 эВ) и энергии образования вакансии (2.0 ± 0.2 эВ)					

### ГЛАВА 3. ВАКАНСИИ

В главе 3, на основе полученных результатов компьютерного моделирования равновесных и диффузионных характеристик вакансий в ОЦК железе, проведен анализ существующей к настоящему времени экспериментальной и теоретической информации о свойствах вакансий, как одного из наиболее важных точечных дефектов, участвующих в формировании микроструктуры железа под облучением. Приведены результаты изучения равновесных и диффузионных характеристик вакансий и рассмотрены качественные особенности влияния на их поведение в кристалле ОЦК железа примесей внедрения.

### ГЛАВА 4. ВАКАНСИОННЫЕ КЛАСТЕРЫ

В главе 4 методами компьютерного моделирования проведены расчеты кристаллографических, энергетических и кинетических свойств вакансионных кластеров.

На основе полученных результатов проведен анализ имеющейся экспериментальной и теоретической информации о свойствах вакансионных кластеров и механизмах их образования и роста.

В таблице 2 систематизированы полученные для ОЦК железа результаты расчета энергии образования  $E^F$ , энергии связи  $E^B$ , релаксационного объема  $V^R$  и пространственных конфигураций наиболее стабильных вакансионных комплексов, содержащих до пяти вакансий. В последней колонке таблицы 2 указана симметрия действующего упругого поля кластеров.

Таблица 2.

Свойства стабильных и метастабильных вакансионных комплексов, содержащих  $n_V$  вакансий, в ОЦК железе (● – вакансии, • – атомы железа)

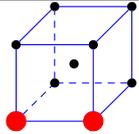
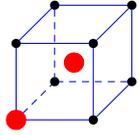
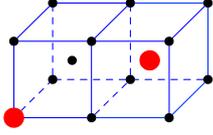
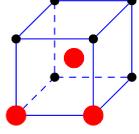
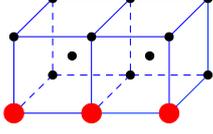
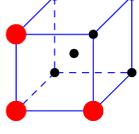
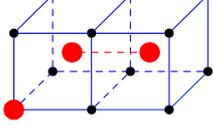
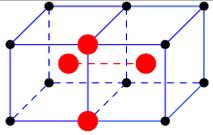
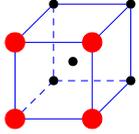
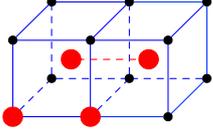
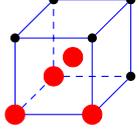
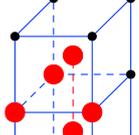
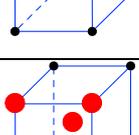
Число $n_V$	Конфигурация	$E^F$ , эВ	$E^B$ , эВ	$V^R$ , $\Omega_0$	Симметрия
2		3.625	0.215	-0.36	Тетрагональная
2		3.762	0.077	-0.24	Тригональная
2		3.799	0.041	-0.29	Моноклиная
3		5.301	0.244	-0.43	Орторомбическая
3		5.309	0.236	-0.59	Тетрагональная
3		5.337	0.208	-0.58	Орторомбическая
3		5.424	0.121	-0.47	Моноклиная

Таблица 2.

Продолжение

4		6.667	0.553	-0.54	Тетрагональная
4		6.752	0.469	-0.88	Тетрагональная
4		6.817	0.404	-0.62	Моноклиная
4		6.830	0.390	-0.61	Моноклиная
5		8.013	0.574	-0.67	Орторомбическая
5		8.043	0.544	-0.90	Тетрагональная

Наиболее устойчивой конфигурацией дивакансии обладает кластер  $V_2^{(2)}$ , имеющий тетрагональную симметрию, в котором вакансии располагаются на расстоянии вторых ближайших соседей в ОЦК решетке. Стабильные конфигурации тривакансии, тетравакансии и пентавакансии ( $V_3$ ,  $V_4$  и  $V_5$ , таблица 2) формируют наиболее компактные структуры в ОЦК решетке, имеющие соответственно орторомбическую, тетрагональную и орторомбическую симметрию упругого поля.

Механизмы миграции наиболее энергетически выгодных вакансионных комплексов, содержащих от двух до пяти вакансий, и соответствующие им энергетические барьеры исследовались в данной работе путем поиска седловых конфигураций вдоль пути перемещении кластера из одного пространственного состояния в другое кристаллографически эквивалентное. Найденные таким методом наиболее вероятные пути миграции стабильных конфигураций и соответствующие им энергетические барьеры приведены на рис. 1.

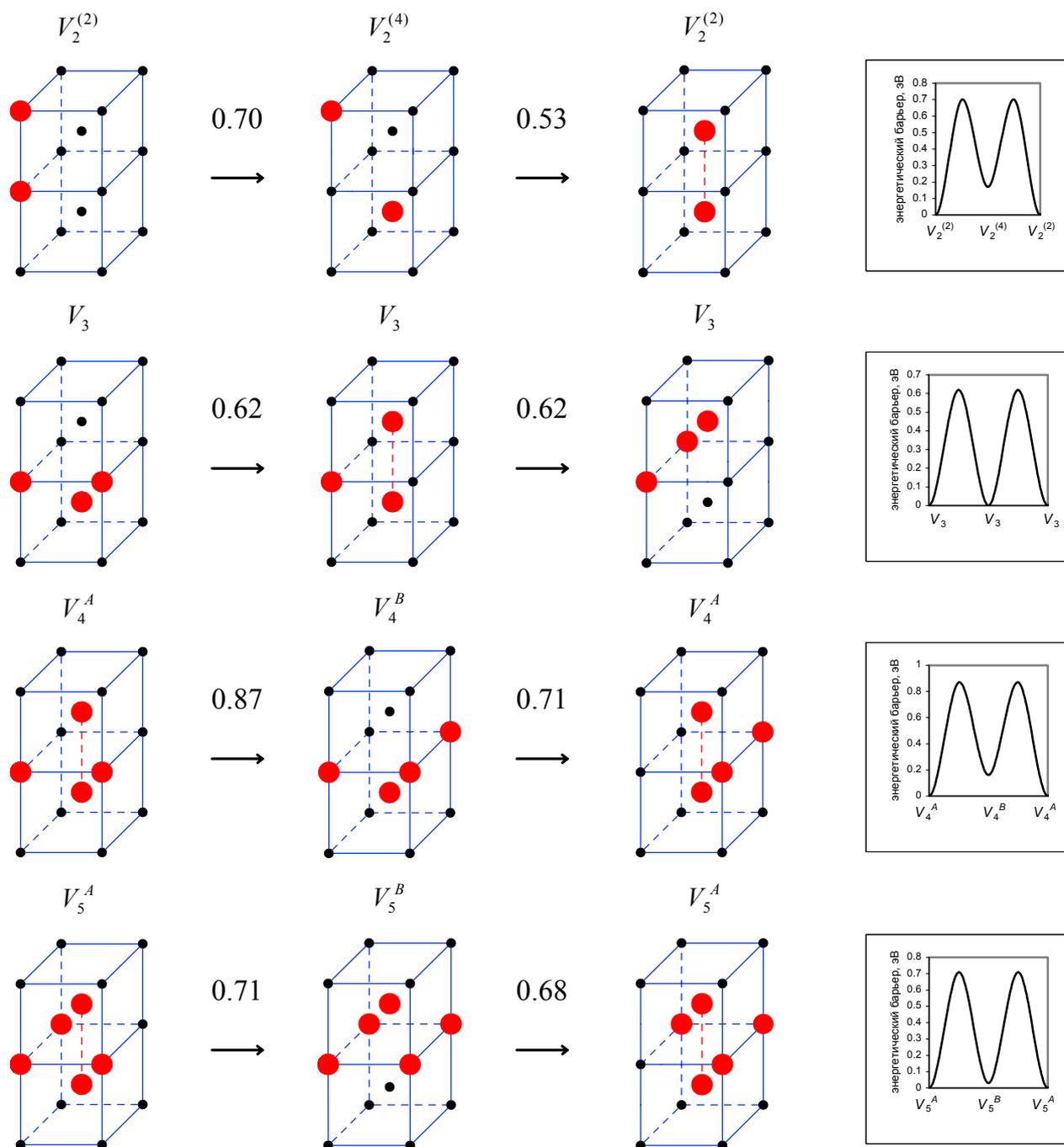


Рисунок 1. Вероятные пути миграции и соответствующие им энергии активации вакансионных комплексов (над стрелками приведены значения энергии миграции в эВ). В правой части рисунка схематически приведены профили энергетических барьеров при миграции комплексов. ● – вакансии, • – атомы железа

Энергетика и механизмы формирования более крупных (до 10 вакансий) вакансионных кластеров представлены на рис. 2.

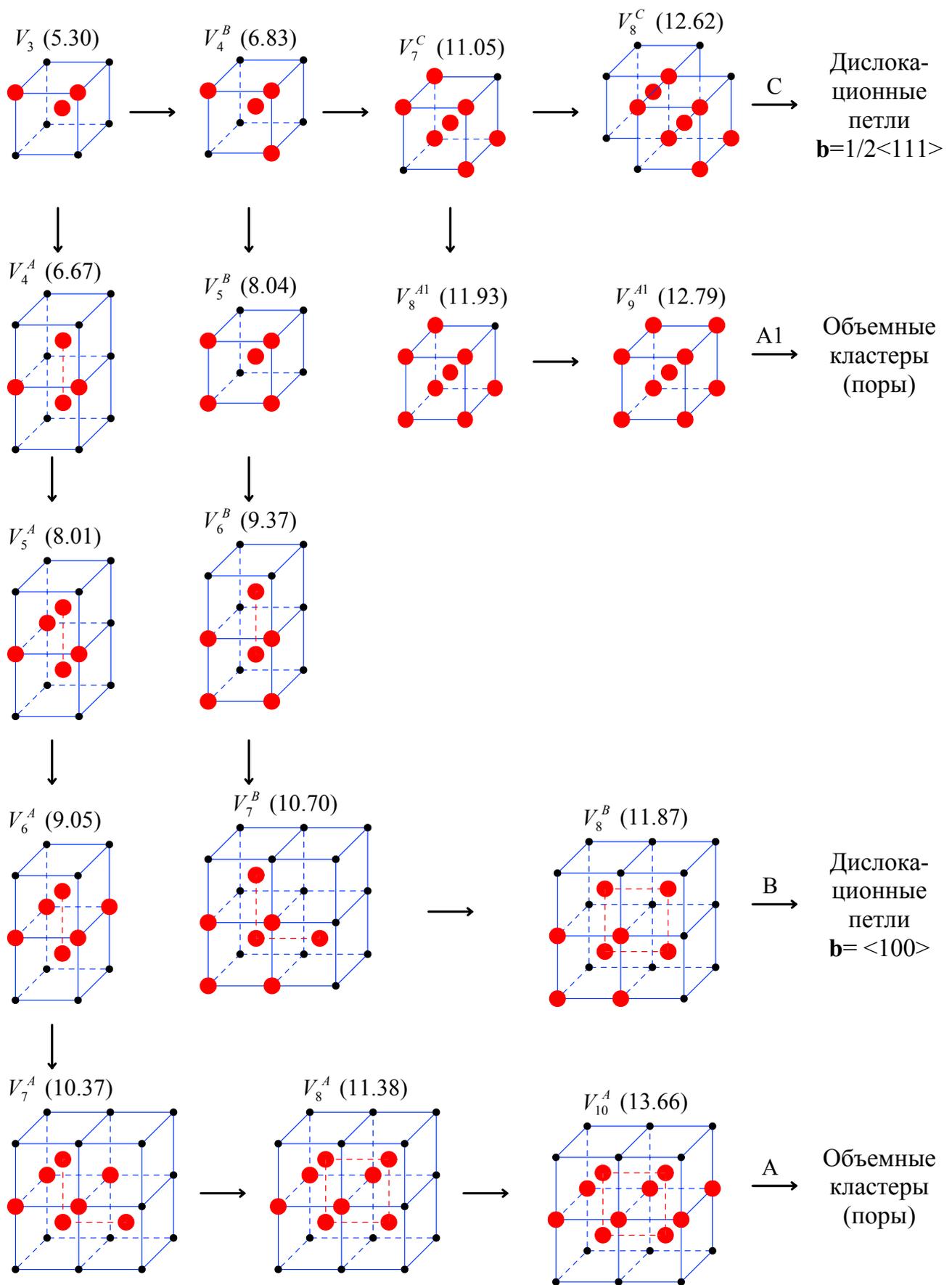


Рисунок 2. Наиболее энергетически выгодные пути формирования объемных и плоских вакансионных скоплений. Цифры на рисунке указывают энергию образования комплексов (эВ). ● – вакансии, • – атомы железа.

Теоретически рост вакансионных кластеров может приводить к образованию плоских или объемных скоплений. Разделение путей формирования плоских и объемных скоплений начинается с кластера  $V_3$ . Присоединяя дополнительную вакансию, кластер  $V_3$  формирует одну из двух конфигураций тетравакансии. Дальнейшие возможные пути изображены на рис. 2. В конечном итоге, в зависимости от энергетики, рост кластеров может приводить к формированию дислокационных петель с вектором Бюргерса  $a\langle 100 \rangle$  (направление роста В) и с вектором Бюргерса  $a/2\langle 111 \rangle$  (направление роста С) или вакансионных пор (направления А и А1).

Из рис. 2 можно видеть, что плоские скопления вакансий менее энергетически выгодны по сравнению с объемными. Кроме того, как показывают расчеты, мелкие плоские скопления, лежащие в начале путей формирования более крупных плоских кластеров, с энергиями активации 0.68-0.71 эВ, термически легко перестраиваются в более энергетически выгодные кластеры, имеющие трехмерную структуру, которые в дальнейшем формируют вакансионные микропоры по направлениям роста А, А1. Из этого следует, что образование крупных плоских вакансионных скоплений в ОЦК железе, которые могли бы формировать дислокационные петли, энергетически невыгодно. Необходимо отметить, однако, что вакансионные петли, достигающие наблюдаемых в электронном микроскопе размеров, в ОЦК железе при определенных условиях облучения все же наблюдаются (например, после облучения нейтронами и тяжелыми ионами). Ответственными за их появление являются неравновесные процессы, имеющие место при схлопывании обогащённых вакансиями центральных областей каскадов смещений.

## ГЛАВА 5. СОБСТВЕННЫЕ МЕЖУЗЕЛЬНЫЕ АТОМЫ (СМА)

В главе 5, с использованием предложенного в главах 1-2 формализма и потенциала межатомного взаимодействия, методом компьютерного моделирования выполнены расчеты энергетических и кристаллографических характеристик различных конфигураций СМА в ОЦК железе. С использованием полученных расчетных результатов проведен количественный анализ имеющегося экспериментального материала по кристаллографическим, кинетическим и энергетическим характеристикам СМА в ОЦК железе и выделен комплекс количественных характеристик СМА, наиболее адекватных эксперименту и.

Рассчитанные с использованием изложенного в диссертации (главы 1-2) формализма

и потенциала характеристики различных конфигураций СМА, в том числе конфигураций, соответствующих седловым точкам (СТ) процессов миграции и реориентации, приведены в Таблице 3.

Таблица 3.

Энергия образования  $E^F$ , релаксационный объем  $V^R$ , собственные значения  $P^{(s)}$  и собственные векторы  $e_P^{(s)}$  дипольного тензора  $P_{ij}$  для различных конфигураций СМА в ОЦК железе.

Конфигурация СМА *	$E^F$ , эВ	$V^R$ , $\Omega$	$P^{(1)}$ , эВ	$P^{(2)}$ , эВ	$P^{(3)}$ , эВ	$e_P^{(1)}$	$e_P^{(2)}$	$e_P^{(3)}$
<110> гантель	4.384	1.480	23.04	13.05	20.39	(1 1 0)	(1 -1 0)	(0 0 1)
СТ миграции <110> гантели	4.630	1.476	27.87	15.62	12.84	(1 1.11 1)	(1 0 -1)	(1 -1.80 1)
СТ реориентации <110>→<111>	4.634	1.457	30.20	13.10	12.32	(1 1 1.23)	(1 1 -1.62)	(1 -1 0)
СТ реориентации <111>→<110>	4.633	1.451	30.80	12.30	12.27	(1 1 1.23)	(1 1 -1.62)	(1 -1 0)
<111> гантель	4.627	1.436	31.00	11.90	11.90	(1 1 1)	(1 -1 0)	(1 1 -2)
Краудион	4.635	1.442	30.99	12.02	12.02	(1 1 1)	(1 -1 0)	(1 1 -2)
Тетраэдрическая	5.149	1.286	15.60	16.74	16.74	(1 0 0)	(0 1 0)	(0 0 1)
Октаэдрическая	5.464	1.174	21.02	11.89	11.89	(1 0 0)	(0 1 0)	(0 0 1)
<100> гантель	5.618	1.171	19.86	12.41	12.41	(1 0 0)	(0 1 0)	(0 0 1)
* СТ – седловые точки процессов миграции и реориентации								

Наиболее стабильной конфигурацией СМА по результатам моделирования является <110> гантельная конфигурация ( $E^F = 4.384$  эВ), имеющая орторомбическую симметрию упругого поля. Этот результат подтверждается данными многочисленных экспериментальных измерений (внутреннее трение, магнитное последствие, рассеяние рентгеновских лучей), в которых доказана стабильность СМА, имеющего орторомбическую симметрию в ОЦК железе при температурах ниже температуры стадии  $I_E$  отжига облученных образцов (100 - 130 К). Относительно стабильной является <111> гантельная конфигурация СМА с энергией образования на 0.243 эВ выше стабильной <110> конфигурации СМА. Для энергии миграции <110>

конфигурации СМА и реориентации её в положение  $\langle 111 \rangle$  гантели получено 0.25 эВ. На рис. 3 и рис. 4 приведены результаты расчета методом молекулярной динамики (МД-методом) температурных зависимостей коэффициента диффузии СМА и корреляционного фактора в интервале температур от 250 К до температуры плавления. Как можно видеть диффузия СМА характеризуется меняющейся с температурой эффективной энергией активации (выраженная нелинейность графика Аррениуса). В области низких температур энергия активации диффузии СМА очень близка к статическому барьеру при миграции и реориентации  $\langle 110 \rangle$  конфигурации СМА (0.25эВ) и хорошо согласуется с экспериментальными измерениями (таблица 1).

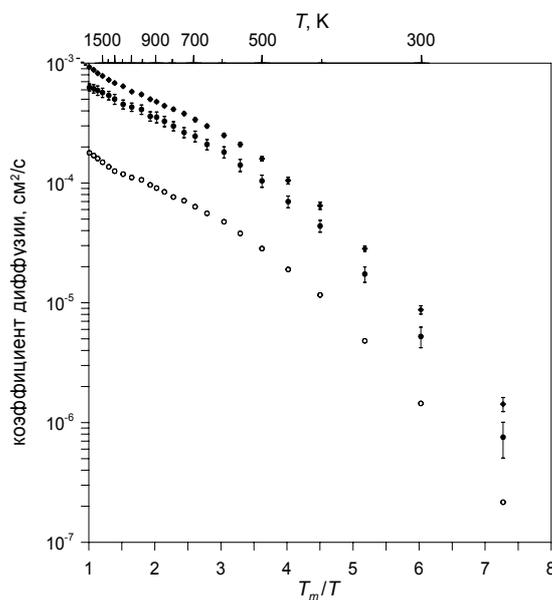


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии СМА, рассчитанная МД-методом в ОЦК железе:

- $T_m$  – температура плавления железа;
- – коэффициент диффузии СМА  $D^d$ ;
- ◆ – коэффициент диффузии СМА  $D^v$ ;
- – коэффициент диффузии меченых атомов  $D^*$ .

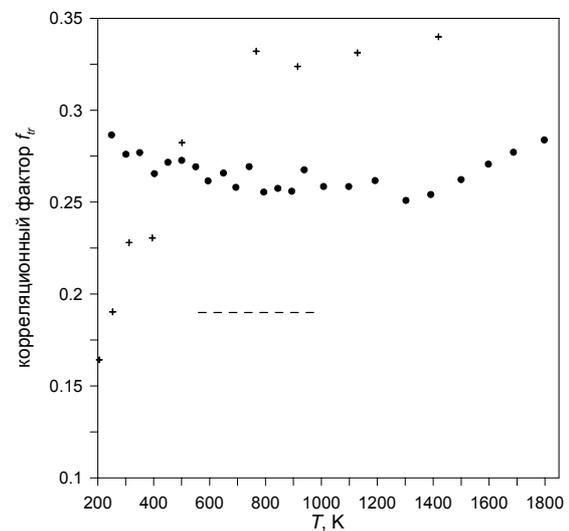


Рис. 4. Температурная зависимость корреляционного фактора  $f_c$  диффузии меченых атомов:

- – результаты настоящей работы;
- + и ----- – литературные данные (ссылки приведены в диссертации).

С увеличением температуры растёт вероятность скачков СМА по  $\langle 111 \rangle$  направлениям с энергией активации 0.008 эВ (табл. 3), что приводит к уменьшению эффективной энергии диффузии приблизительно до 0.1 эВ.

## ГЛАВА 6. КЛАСТЕРЫ СОБСТВЕННЫХ МЕЖУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ

В главе 6, с использованием моделей и межатомного потенциала взаимодействия, изложенных в главах 1-2 диссертации методами КМ, проведено изучение механизмов формирования, энергетических и кристаллографических характеристик наиболее энергетически выгодных в ОЦК решетке железа пространственных конфигураций СМА кластеров, образующихся путем конденсации стабильных конфигураций СМА.

Рассчитанные энергетические характеристики и свойства симметрии упругого поля ряда простейших СМА кластеров, обладающих минимальной энергией образования, представлены в табл. 4.

Таблица 4.

Расчетные значения энергии образования  $E^F$ , релаксационного объема  $V^R$ , собственных значений  $P^{(s)}$  и собственных векторов  $\mathbf{e}^{(s)}$  ( $s = 1,2,3$ ) дипольного тензора  $P_{ij}$  стабильных кластеров СМА  $I_{n_s}$  в ОЦК железе

Кон- фигу- рация	$E^F$ , эВ	$V^R$ , $\Omega_0$	$E^B$ , эВ	$P^{(1)}$ , эВ	$P^{(2)}$ , эВ	$P^{(3)}$ , эВ	$\mathbf{e}^{(1)}$	$\mathbf{e}^{(2)}$	$\mathbf{e}^{(3)}$
$I_2^{\langle 110 \rangle}$	7.88	2.84	0.89	44.11	24.00	40.21	(1 1 0)	(-1 1 0)	(0 0 1)
$I_2^{\langle 111 \rangle}$	7.98	2.89	0.78	62.20	23.14	25.08	(1 1 0.89)	(1 1 -2.25)	(1 -1 0)
$I_3^{\langle 111 \rangle}$	11.04	4.26	1.23	92.76	35.01	34.80	(1 1 0.98)	(1 1 -2.05)	(-1 1 0)
$I_3^{\langle 110 \rangle}$	11.16	4.32	1.11	72.62	55.78	36.38	(1 1 0.54)	(1 1 -3.68)	(-1 1 0)
$I_4$	13.37	5.52	2.05	118.0	49.91	42.69	(1 1 1.05)	(1 1 -1.91)	(-1 1 0)
$I_5$	15.95	6.90	1.81	151.8	54.38	57.26	(1 1 0.87)	(1 1 -2.28)	(-1 1 0)
$I_6$	18.16	8.26	2.17	182.0	66.85	66.45	(1 1 1.01)	(1 1 -1.98)	(-1 1 0)
$I_7$	19.56	9.42	2.98	208.2	75.60	75.60	(1 1 1)	(1 1 -2)	(-1 1 0)
$I_{19}$	38.98	24.32	3.18	545.6	191.4	191.4	(1 1 1)	(1 1 -2)	(-1 1 0)
$I_{37}$	60.87	45.83	3.22	1039.6	354.9	354.9	(1 1 1)	(1 1 -2)	(-1 1 0)

Наиболее устойчивой конфигурацией ди-СМА ( $I_2^{<110>}$ ) оказалось пара ориентированных вдоль направлений  $<110>$  гантельных конфигураций СМА, оси которых параллельны друг другу, а центры гантелей расположены на расстоянии ближайших соседей в ОЦК решетке вдоль прямой, перпендикулярной осям гантелей. Симметрия упругого поля стабильной конфигурации ди-СМА является орторомбической, т.е. совпадает с симметрией поля  $<110>$  гантельной конфигурации СМА. Рассчитанное значение энергии связи ди-СМА составляет 0.89 эВ. При таких относительно высоких значениях энергии связи ди-СМА можно рассматривать как стабильный зародыш минимального размера при формировании дислокационных петель под облучением. Наиболее стабильной конфигурацией три-СМА является почти тригональный кластер  $I_3^{<111>}$ , состоящий из  $<111>$  гантели и двух краудионов, центры которых расположены на минимальных расстояниях друг от друга. На этом основании можно предположить, что движение три-СМА будет в подавляющей степени одномерным с низким значением энергии активации.

Наиболее компактные кластеры, содержащие более трех СМА, независимо от ориентации исходно формирующих их СМА, спонтанно переориентируются в наиболее стабильные конфигурации, в которых СМА расщеплены вдоль  $<111>$  направления. При этом по мере увеличения размера кластеров формируются плоские структуры, приобретающие кристаллографические признаки дислокационных петель.

Анализ кристаллографической структуры наиболее энергетически выгодных кластеров с использованием алгоритма идентификации центров масс, составляющих кластер СМА, показал, что отрелаксированные конфигурации кластеров состоят из набора  $<111>$  гантелей и краудионов, центры которых локализуются в ближайших друг к другу последовательностях узлов решетки, расположенных вдоль  $<111>$  направлений в пространстве между  $\{111\}$  и  $\{110\}$  плоскостями. В проекции на  $\{111\}$  плоскость центры составляющих кластеры СМА формируют изображенную на рис. 5 последовательность плоских фигур, имеющих преимущественно шестиугольные конфигурации при числе СМА больше семи. Наиболее энергетически выгодные кластеры, в рассматриваемой последовательности конфигураций, имеют форму правильных шестиугольников, ограниченных отрезками линий, имеющих  $<112>$  направления.

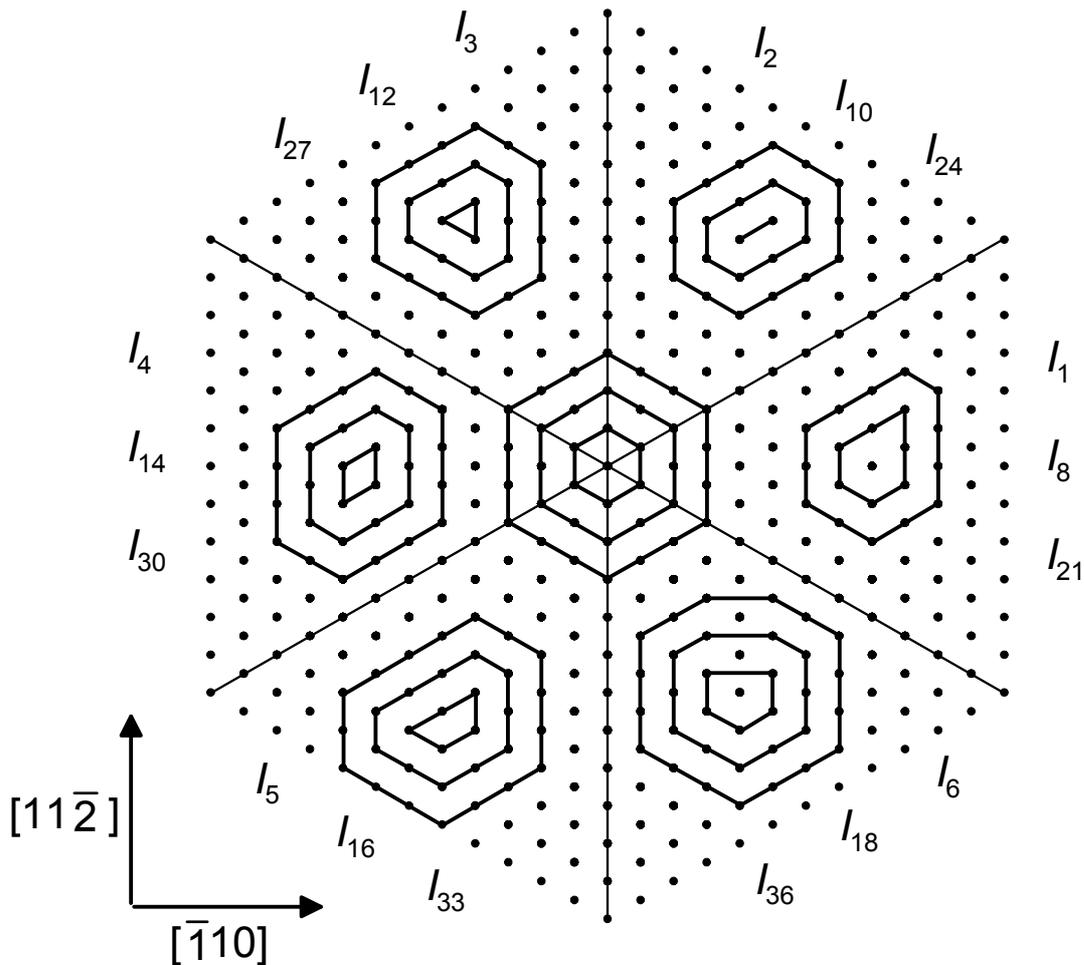


Рисунок 5. Последовательность формирования стабильных конфигураций кластеров СМА в проекции на (111) плоскость (в центре изображены гексагональные кластеры  $I_7, I_{19}, I_{37}$ ).

. Кристаллографический анализ полей смещений показал, что, по мере увеличения числа СМА, кластеры рассматриваемого типа формируют наиболее энергетически выгодные в ОЦК железе гексагональные дислокационные петли с вектором Бюргерса  $a/2\langle 111 \rangle$  и призмой скольжения, ограниченной плоскостями  $\{110\}$ . Расчеты показали, что наиболее стабильные конфигурации  $a/2\langle 111 \rangle$  петель не являются краевыми, т. е. не локализуются в плоскости залегания (111). Петлям этого типа можно приписать некоторую эффективную плоскостью залегания расположенную в пространстве между (111) и (110) кристаллографическими плоскостями.

Межузельные петли с вектором Бюргерса  $a/2\langle 111 \rangle$  наблюдаются в облучённых ОЦК металлах и, в соответствии с современными представлениями, играют важную ( по мнению ряда авторов возможно ключевую) роль в формировании

повреждающей микроструктуры ОЦК металлов и сплавов под облучением. В облученном железе и ферритных сплавах наблюдается, как правило, сосуществование двух подсистем дислокационных петель с векторами Бюргерса  $a/2\langle 111 \rangle$  и  $a\langle 100 \rangle$ , относительное содержание которых сильно зависит от состава сплавов и температуры. Возможно, это обстоятельство определяет индивидуальность поведения этих материалов под облучением (уровень распухания, ползучести, величину температуры хрупко-вязкого перехода) и поэтому заслуживает детального изучения, принимая во внимание то, что оптимальный состав ферритно-мартенситных сталей, удовлетворяющий требованиям по прочностным характеристикам при температурах порядка комнатных пока не найден. Учитывая сказанное, результаты данной главы представляют определенный практический интерес, т. к. являются основой моделей, прогнозирующих поведение дислокационной микроструктуры ОЦК материалов в зависимости от температуры и дозы облучения в рамках многоуровневого моделирования дефектной структуры).

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Изложены основные принципы и формализм полуэмпирической модели переходного металла, лежащей в основе используемого метода компьютерного моделирования дефектов кристаллической решетки. Проведено обоснование аналитической формы и метода параметризации многочастичного потенциала взаимодействия в кристалле ОЦК железа.

2. Приведены результаты обширного тестирования используемых методов моделирования и на количественном уровне продемонстрирована их эффективность в отношении описания ряда измеренных объемных и термофизических характеристик ОЦК железа. Рассчитанные характеристики точечных дефектов показывают достаточно убедительное согласие с экспериментальными измерениями. Расчитаны значения энергофакторов и параметров ядра краевых  $a/2\langle 111 \rangle\{110\}$ ,  $a/2\langle 111 \rangle\{112\}$ ,  $a\langle 100 \rangle\{100\}$  и винтовой  $a/2\langle 111 \rangle$  дислокаций. Вычисленные энергофакторы практически совпадают с результатами расчетов в рамках анизотропной теории упругости.

3. Предложен аналитический метод компенсации влияния жесткой границы кристаллита на энергию образования дефектов произвольной симметрии, что позволило существенно увеличить возможности моделирования больших кластеров дефектов.

4. Рассчитаны значения энергии образования, энергии миграции, дипольного тензора и релаксационного объема равновесной и седловой конфигураций вакансии. Проведен анализ экспериментальной информации о свойствах вакансий в ОЦК железе и сделан вывод, что энергия миграции вакансии находится в пределах 0.7 – 0.75 эВ, а соответствующая стадия отжига, отвечающая свободной миграции вакансий (в отсутствие центров захвата) имеет место в пределе низких доз облучения при  $\sim 280$  К.

5. Рассмотрены механизмы образования, энергетика и свойства симметрии вакансионных кластеров, содержащих до нескольких десятков вакансий. Показано, что мелкие вакансионные кластеры являются достаточно подвижными дефектами и наряду с одиночными вакансиями могут давать вклад в кинетику формирования более крупных вакансионных скоплений. Исследованы энергетика и механизмы зарождения вакансионных кластеров, формирующих в процессе роста трехмерные вакансионные скопления (поры) и двухмерные структуры являющиеся зародышами дислокационных петель вакансионного типа. Образование трехмерных вакансионных скоплений является наиболее энергетически выгодным направлением роста вакансионных макродефектов. Рассчитанные значения энергии диссоциации мелких вакансионных кластеров хорошо согласуются с измерениями стадий отжига закаленных от высоких температур высокочистых образцов железа.

6. Проведено изучение свойств различных конфигураций СМА (энергии образования, миграции и реориентации, релаксационный объем, дипольный тензор, тензор собственной деформации). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментально измеренными свойствами анизотропии упругого поля СМА, его равновесными и диффузионными характеристиками. Методом молекулярной динамики проведены расчеты температурной зависимости коэффициентов диффузии СМА в ОЦК железе в интервале температур от 250 К до температуры плавления. Полученные зависимости являются существенно неаррениусовскими и характеризуются сложной зависимостью эффективной энергии активации от температуры. При низких температурах, характерных для стадии  $I_E$  отжига облученных образцов, рассчитанная эффективная энергия миграции СМА близка к экспериментально наблюдаемой.

7. Рассмотрены энергетика, механизмы формирования и роста различных пространственных конфигураций кластеров СМА. Компактные кластеры, содержащие более трех СМА, спонтанно переориентируются в наиболее стабильные конфигурации, в которых СМА расщеплены вдоль  $\langle 111 \rangle$  направлений. По мере роста

кластеров, формируются наиболее энергетически выгодные в ОЦК железе гексагональные дислокационные петли с  $a/2\langle 111 \rangle$  вектором Бюргера и призмой скольжения, ограниченной плоскостями  $\{110\}$ . Получены и обоснованы аналитические выражения, определяющие размерную зависимость энергии образования, энергии связи и релаксационного объема кластеров СМА произвольного размера.

8. Получен теоретически и экспериментально обоснованный массив физических данных по энергетическим, кристаллографическим и кинетическим характеристикам собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК кристалле железа, рассматриваемый как основа дальнейшего совершенствования физических моделей микроструктуры и функциональных свойств ОЦК кристалла железа и основанных на нем конструкционных сталей и сплавов в рамках методов многоуровневого моделирования. Многие из полученных в работе результатов существенно уточняют имеющиеся в литературе данные или получены впервые (например: результаты изучения диффузии СМА, результаты расчета дипольного тензора собственных дефектов и их кластеров, параметров ядра дислокаций и др.).

#### **Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 1. Полуэмпирическая модель ОЦК железа и потенциал межатомного взаимодействия // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. – 1(66). – С.129-150.

2. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 2. Основные соотношения для расчёта характеристик дефектов и результаты тестирования используемой модели // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. – 1(66). – С.151-171.

3. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 3. Вакансии // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. – 1(66). – С.172-187.

4. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 4. Вакансионные кластеры // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. – 1(66). – С.188-201.

5. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их

- кластеров в ОЦК железе. 5. Собственные межузельные атомы // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. – 1(66). – С.202-222.
6. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Кристаллографические, энергетические и кинетические свойства собственных точечных дефектов и их кластеров в ОЦК железе. 6. Кластеры собственных межузельных атомов // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2006. – 1(66). – С.223-232.
7. Sivak A.B., Chernov V.M., Dubasova N.A., Romanov V.A. Anisotropy migration of self-point defects in dislocation stress fields in BCC Fe and FCC Cu // J. Nucl. Mater. – 2007. – 367-370. – P.316-321.
8. Chernov V.M., Leonteva-Smirnova M.V., Potapenko M.M., Romanov V.A., et al. Structural materials for fusion power reactors – the RF R&D activities // Nucl. Fusion. – 2007. – 47. – P.839-848.
9. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Энергетика, кристаллография и поля деформаций межузельных дислокационных петель различной геометрии в ОЦК железе // ВАНТ. Сер. Материаловедение и новые материалы. – 2008. – 2(71). – С.138-154.
10. Sivak A.B., Chernov V.M., Romanov V.A. Influence of stress fields of dislocations on formation and spatial stability of point defects (elastic dipoles) in V and Fe crystal // 10<sup>th</sup> International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-10): Сборник тезисов докладов. – Baden-Baden, Germany, 2001. – P.438.
11. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Энергетические и кристаллографические характеристики межузельных кластеров и дислокационных петель с вектором Бюргерса  $a/2\langle 111 \rangle$  в ОЦК-железе // Российская конференция «Материалы ядерной техники. Радиационная повреждаемость и свойства – теория, моделирование, эксперимент» (МАЯТ-ТЕМЭК): Тезисы докладов. – М: ФГУП ВНИИНМ, 2003 г. – С.121.
12. Романов В.А., Сивак А.Б., Чернов В.М. Энергетические и кристаллографические характеристики собственных точечных дефектов и их кластеров различной геометрии в железе // Российская конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-II): Сборник тезисов докладов. – М: ФГУП ВНИИНМ, 2005 г. – С.124.
13. Сивак А.Б., Чернов В.М., Романов В.А. Поля деформаций, энергетические и кристаллографические характеристики межузельных дислокационных петель различной геометрии в ОЦК железе // Российская конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2007): Сборник тезисов докладов. – Звенигород, 2007. – С.61.
14. Сивак А.Б., Чернов В.М., Романов В.А. Энергетика, кристаллография и поля деформаций межузельных дислокационных петель в ОЦК железе // Российский семинар «Теория и многоуровневое моделирование дефектов, явлений и свойств материалов ядерной техники» (ТММ-2008): Сборник тезисов докладов. – Москва, 2008. – С.34.