

## БЛИЖНИЙ ПОРЯДОК В СПЛАВАХ Fe–Cr: МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ РЕШЕТОЧНОГО МОНТЕ-КАРЛО

**Г.Д. Баирова, А.А. Мирзоев**

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация*

*E-mail: mirzoevaa@susu.ru*

Проведено исследование ближнего порядка в сплавах Fe–Cr методом Монте-Карло. Моделирование проводилось в рамках алгоритма Метрополиса в программном пакете LAMMPS. Анализ данных моделирования осуществлялся с помощью программного обеспечения для визуализации и анализа данных Ovito. Модель сплава предполагает, что структура решетки фиксирована и что взаимодействия существуют между первыми соседями и вторыми соседями. Установлено взаимодействие Fe–Cr с применением потенциала межатомного взаимодействия Abell–Brenner–Tersoff (АВОР). Были изучены различные концентрации примесей внедрения хрома в железе, а именно 5–50 ат. %. Рассчитана энергия смешения системы Fe–Cr при различных концентрациях примесей внедрения. Расчеты показали, что выбранный потенциал взаимодействия верно воспроизводит изменения знака энергии смешения как функции концентрации Cr. При применении в кинетическом моделировании по методу Монте-Карло потенциал правильно предсказывает разложение первоначально случайных сплавов Fe–Cr в зависимости от концентрации Cr. Определен параметр ближнего порядка Каули, который используется для количественной оценки степени упорядочения. В соответствии с экспериментами наблюдается сильная тенденция упорядочения в распределении Cr при низких концентрациях, что проявляется в отрицательных значениях параметров ближнего порядка.

*Ключевые слова: твердые растворы; моделирование Монте-Карло; энергия смешения; хром; ближний порядок.*

### Введение

Железо-хромистые стали вызывают значительный интерес в связи с широким использованием в промышленности и имеют большое технологическое значение благодаря своим превосходным свойствам. В частности, они используются в реакторных средах из-за их хорошей устойчивости к радиационному набуханию и коррозионной стойкости [1]. Структурное состояние материалов является важным фактором, определяющим их физические и химические свойства. Согласно существующим представлениям, важную роль в формировании физических и химических свойств в сплавах на основе железа играет наличие определенного типа ближнего порядка. Ближний порядок в сплавах зависит как от состава, так и режимов термообработки, а его определение возможно лишь в рамках микроскопического подхода, учитывающего особенности взаимодействий между атомами разных компонентов. К настоящему времени наиболее полно изучен ближний порядок в бинарной системе Fe–Cr. Первоначально фазовая диаграмма для этого сплава была оценена с использованием методологии CALPHAD. Было показано, что диаграмма имеет вид купола расслоения, верхняя точка которого лежит ниже 800 °С. Другими словами, теплота образования считалась положительной во всем диапазоне концентраций [2]. Прорыв в понимании микроструктуры этих сплавов был сделан с помощью нейтронографических измерений в 1984 году [3], которые показали отрицательность параметров ближнего порядка Каули примесей Cr, что указывает на их ближнее упорядочение при малых концентрациях, и инверсию знака этих параметров с увеличением концентрации Cr. Данные результаты затем были многократно проверены и уточнены [4]. Для прояснения атомистических деталей такого поведения этого сплава был предпринят ряд первопринципных исследований [5–7], посвященных расчету энергий взаимодействия между атомами компонентов. Было показано, что инверсия ближнего порядка в твердом растворе Fe–Cr связана с тем, что атомы Cr в матрице Fe отталкиваются при низкой концентрации, тогда как при высокой концентрации они притягиваются. Изменение знака взаимодействия имеет магнитную природу [6]. Обнаруженная особенность может лежать в основе ряда

механических и прочностных свойств ОЦК твердых растворов Fe–Cr. Например, большинство механических свойств данных растворов сильно немонокотны при изменении концентрации Cr, с заметным изменением поведения вблизи концентрации хрома  $x = 0,1$ . В то же время достижения в первопринципном моделировании энергий взаимодействий между атомами компонентов в системе Fe–Cr послужили основой для разработки точных моделей межатомного потенциала, которые позволяют широкомасштабное моделирование микроструктуры данных сплавов при различных значениях концентрации и температуры методом Монте-Карло и молекулярной динамики. Наиболее полное изучение температурной зависимости параметров ближнего порядка проведено в работе [7] с использованием EAM потенциалов. Однако следует отметить, что нержавеющие железо-хромистые стали, используемые в реальных условиях, соответствуют дополнительному введению некоторого количества углерода в базовый сплав Fe–Cr, в результате чего возникают более сложные типы микроструктуры стали. Вполне возможно, что добавки углерода могут существенно изменить картину ближнего порядка базовой системы. Это ставит задачу изучить ближний порядок в тройной системе Fe–Cr–C, а не просто полагаться на результаты, полученные для чисто металлической системы Fe–Cr. Для изучения тройной системы железо–хром–углерод в недавней работе [8] была предложена система новых межчастичных потенциалов, описывающих ковалентную природу углеродных связей ВОР-типа (*bond-order potential*) [9]. Прежде чем приступить к моделированию тройной системы, необходимо убедиться, что предлагаемые потенциалы способны правильно воспроизвести ближний порядок в базовой системе Fe–Cr. В связи с этим в данной работе проведено моделирование параметров ближнего порядка системы Fe–Cr на основе потенциалов работы [8]. Проводимое исследование ставит двоякую цель: с одной стороны, убедиться, что предлагаемые потенциалы позволяют правильно воспроизвести экспериментальные данные работы [3, 4], а во-вторых, изучить, насколько чувствительны результаты такого моделирования относительно выбора типа межчастичного потенциала.

### Методы

Экспериментально установлено, что степень дальнего порядка не полностью определяет характер взаимного расположения атомов разного сорта по узлам кристаллической решетки. Энергия взаимодействия между атомами разного сорта разная, и поэтому каждый атом стремится окружить себя или атомами другого сорта, или одноименными атомами. Разница в энергии взаимодействия между атомами различного рода и одного вида может быть достаточной для того, чтобы соседи одного или другого рода находились вблизи каждого атома, даже если в твердом растворе нет дальнего порядка. Именно это распределение атомов называется ближним порядком.

Мера ближнего порядка – это отношение  $N_i^{AB}$  – числа атомов  $A$  и  $B$ , расположенных на расстоянии  $r_i$  к  $Nc_Ac_B$ , к числу пар атомов  $A$  и  $B$ , которые были бы на этом расстоянии с их полностью хаотичным расположением вдоль узлов решетки (здесь  $N$  – общее число атомов,  $c_i$  – количество узлов в  $i$  координационной сфере,  $c_A$  и  $c_B$  – концентрации атомов сорта  $A$  и  $B$ ) [10].

Следовательно, параметром ближнего порядка в неупорядоченном твердом растворе для  $i$ -й координационной сферы называют величину, которую также называют параметрами порядка Каули:

$$\alpha_i = 1 - \frac{N_i^{AB}}{Nc_Ac_Bc_i} = 1 - \frac{P_i^{AB}}{c_B}, \quad (1)$$

где  $P_i^{AB}$  – вероятность нахождения атома  $B$  на  $i$  координационной сфере около атома  $A$ , находящегося в начале координат.

В предыдущих экспериментальных исследованиях ближнего порядка в Fe–Cr использовали параметр ближнего порядка, специфичный для ОЦК-решетки [3]. Этот параметр определяется как среднее по среднему значению параметров ближнего порядка, определенных для первой и второй соседних оболочек из (1):

$$\alpha_{1,2} = \frac{8a_1 + 6a_2}{14}, \quad (2)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – параметры ближнего порядка 1 и 2 координационных сфер соответственно. Для обеспечения согласованности с литературой и упрощения сравнения мы сосредоточимся на этом средневзвешенном параметре SRO.

Существуют определенные методы определения параметров ближнего порядка, к примеру, метод учета диффузного рассеяния рентгеновских лучей, связанного со статическими смещениями атомов-компонент твердых растворов, метод остаточного электросопротивления при изохронном отжиге [11]. В химически неупорядоченных бинарных сплавах для моделирования фазовых переходов упорядочения-разупорядочения для различных типов кристаллической решетки успешно применяется метод Монте-Карло, благодаря высокой скорости и большой емкости памяти в современных вычислительных машинах [12–14].

Идея метода Монте-Карло заключается в конструировании алгоритма, применяемого к выбранной системе атомов и позволяющего построить статистический ансамбль ее конфигураций, с бальмановским распределением по энергиям. Вместо прямой генерации случайных конфигураций, что является достаточно сложным делом, используется процедура перестановок атомов местами (алгоритм Метрополиса).

В предлагаемом нами подходе при моделировании системы Fe–Cr используется потенциал межатомного взаимодействия Abell–Brenner–Tersoff (ABOP). Применение этого потенциала обосновано тем, что еще в 2013 году группа финских ученых (К.О.Е. Henriksson, С. Vjorkas и К. Nordlund) в своей работе представили аналитическую параметризацию в форме Abell–Brenner–Tersoff для системы Fe–Cr–C. Потенциал воспроизвел параметр решетки, энергии формирования и упругие свойства основных карбидов Fe и Cr, была построена кривая энергии формирования Fe–Cr, при этом было достигнуто отличное согласование с предыдущими исследованиями и экспериментальными данными [8].

Моделирование проводилось методом Монте-Карло в рамках алгоритма Метрополиса в программном пакете LAMMPS. Анализ данных моделирования осуществлялся с помощью программного обеспечения для визуализации и анализа данных Ovito. Были использованы ячейки моделирования с  $20 \times 20 \times 20$ ,  $22 \times 22 \times 22$  ОЦК единичными ячейками, содержащими 16 000 и 21 296 атомов соответственно при температуре 700 К. Содержание хрома варьировалось от 5 до 50 атомных процентов. Начальная конфигурация задавалась случайным распределением атомов двух типов.

Энергия формирования системы Fe–Cr определялась выражением:

$$E_f = E_t(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x) - (N_{\text{Fe}}E_c(\text{Fe}) + N_{\text{Cr}}E_c(\text{Cr})) \quad (3)$$

где  $E_t$  – общая потенциальная энергия,  $N_{\text{Fe}}$  и  $N_{\text{Cr}}$  число атомов Fe и Cr соответственно,  $E_c(\text{Fe})$  – энергия 1 атома Fe в ОЦК структуре,  $E_c(\text{Cr})$  – энергия 1 атома Cr.

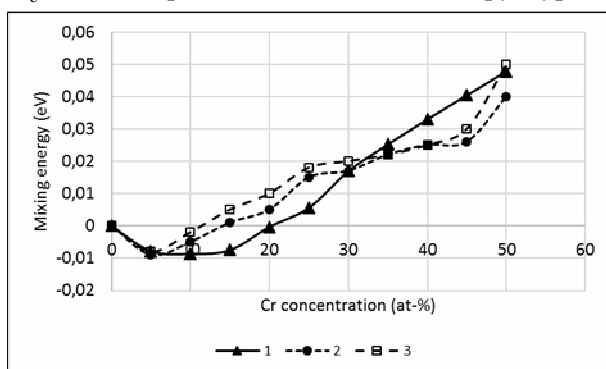


Рис. 1. Энергия формирования бинарного сплава Fe–Cr (ОЦК решетка, содержащая 21 296 атомов). 1 – результаты данной работы, 2 – результаты работы [8], 3 – результаты работы [5]

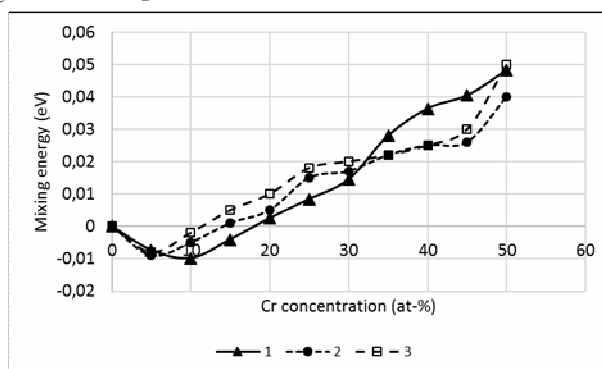


Рис. 2. Энергия формирования бинарного сплава Fe–Cr (ОЦК решетка, содержащая 16 000 атомов). 1 – результаты данной работы, 2 – результаты работы [8], 3 – результаты работы [5]

### Результаты и обсуждение

Для проверки адекватности составленного потенциала и работоспособности программы было проведено моделирование структуры сплава Fe–Cr. Была рассчитана энергия формирования структуры и построена зависимость энергии формирования от концентрации Cr. На рис. 1 и 2

приведены графики зависимости энергии формирования для структуры, содержащей 21 296 и 16 000 атомов. Полученные результаты были сравнены с результатами работ [8] и [5], из графиков видно, что результаты воспроизводятся неплохо. Небольшое расхождение связано с тем, что моделирование в этих работах было проведено методами молекулярной динамики, в данной работе – методом Монте-Карло.

Таблица 1

Постоянная решетки и энергия когезии для чистого хрома			
величины	Вычисления [8]	Вычисления [5]	Данная работа
$a, \text{Å}$	2,872	2,878	2,873
$E_c(\text{Cr}), \text{eV/atom}$	-4,0994	-4,1	-4,095

В табл. 1 приведены данные для чистого Cr (параметр решетки и энергия когезии), которые также были сравнены с данными предыдущих работ.

### Определение параметров ближнего порядка Каули

С помощью программного обеспечения Ovito были определены координационные числа для Fe и Cr по 1 и 2 координационным сферам и по формуле (1) рассчитаны параметры ближнего порядка для структуры, содержащей 21 296 и 16 000 атомов (табл. 2, 3). Также приведены рассчитанные из (2) средние значения параметров. На рис. 3 показана зависимость параметров ближнего порядка от концентрации, результаты расчетов данной работы сравниваются с результатами [3].

Из графика видно, что значение усредненного параметра ближнего порядка при концентрации Cr 5 ат. % близко к своему максимальному отрицательному значению и меняет знак примерно при концентрации Cr 11 ат. %.

Таблица 2

Значения параметров ближнего порядка для сплава Fe–Cr (21 296 атомов)			
	Fe–Cr, Cr 5 ат, %	Fe–Cr, Cr 10 ат, %	Fe–Cr, Cr 15 ат, %
$\alpha_1$	-0,01349288	-0,007461376	0,002408333
$\alpha_2$	-0,029393676	-0,028678848	0,179015983
$\alpha_{1,2}$	-0,020307507	-0,016554578	0,078097326

Таблица 3

Значения параметров ближнего порядка для сплава Fe–Cr (16 000 атомов)			
	Fe–Cr, Cr 5 ат, %	Fe–Cr, Cr 10 ат, %	Fe–Cr, Cr 15 ат, %
$\alpha_1$	-0,011842879	-0,002258001	0,015275
$\alpha_2$	-0,033326444	-0,034959427	0,146297094
$\alpha_{1,2}$	-0,021050122	-0,016272898	0,071427326

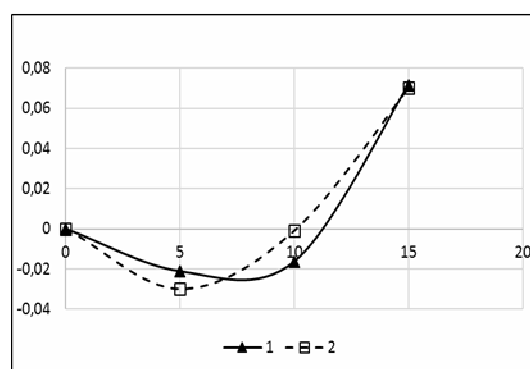
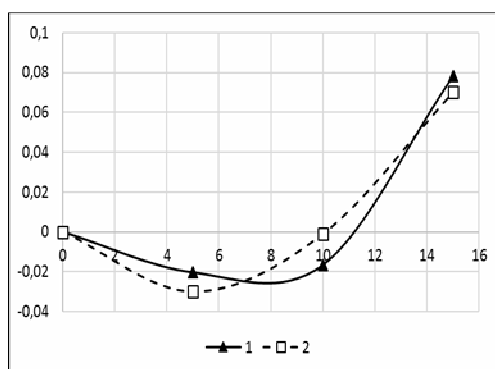


Рис. 3. Изменение среднего значения параметра ближнего порядка в зависимости от концентрации. 1 – данная работа, 2 – работа [3]; а) 21 296 атомов; б) 16 000 атомов

Позже благодаря оптимизации экспериментального оборудования были проведены улучшенные измерения, которые дали более точное определение параметров ближнего порядка. Было

определено, что усредненный параметр ближнего порядка меняет знак при концентрации Cr 11 ат. % [4]. Для сравнения с этими результатами было проведено моделирование Fe–Cr при 873 К (рис. 4).

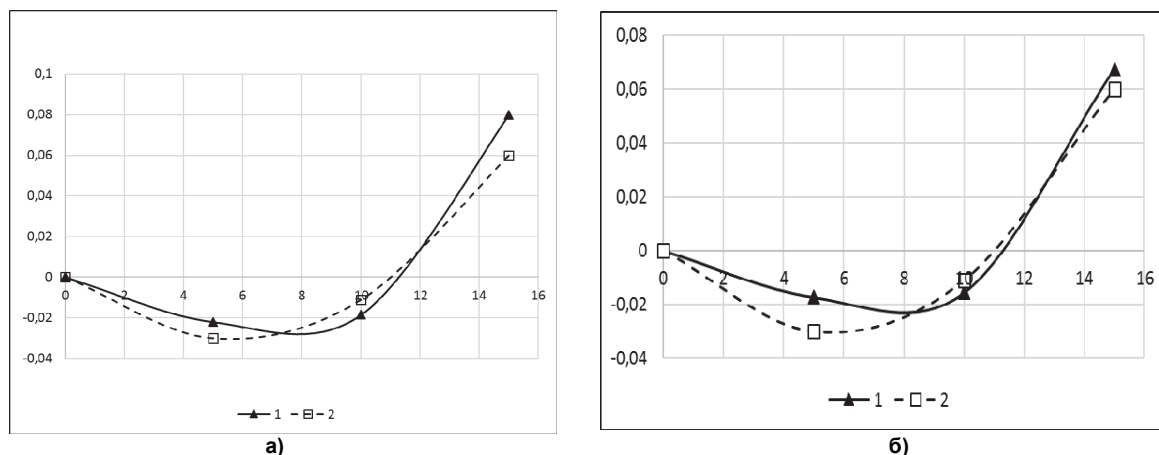


Рис. 4. Изменение среднего значения параметра ближнего порядка в зависимости от концентрации. 1 – данная работа, 2 – работа [4]; а) 16 000 атомов; б) 21 296 атомов

Как видим из рис. 4, концентрация инверсии при моделировании составила примерно 11,3 ат. %, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [4].

### Заключение

С использованием нового типа потенциалов межатомного взаимодействия (АВОР-потенциалов) проведено моделирование параметров ближнего порядка в бинарных сплавах Fe–Cr методом Монте-Карло. Проведено тестирование выбранного потенциала взаимодействия и используемой программы путем сравнения результатов с данными эксперимента [3, 4], а также с результатами моделирования с использованием потенциалов ЕАМ-типа [6]. Изучена зависимость средних значений параметров ближнего порядка для 1 и 2 координационных сфер от концентрации и температуры. Показано, что рассчитанные параметры ближнего порядка с небольшим расхождением совпадают с результатами работы [6], а также хорошо согласуются с данными эксперимента [3, 4].

Авторы благодарят Министерство науки и высшей школы за поддержку работы в рамках грантов №3.8385.2017/ВУ и 3.9660.2017/ВЧ.

### Литература

1. Garner, F.A., Comparison of swelling and irradiation creep behavior of FCC-austenitic and BCC-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure / F.A. Garner, M.B. Toloczko, B.H. Sence // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol. 276. – Issues 1–3. – P. 123–142
2. Saunders, N. Thermodynamic Models for Solution and Compound Phases / N. Saunders, A.P. Miodownik // CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide, Pergamon Materials Series Vol. 1. – Elsevier Science Ltd, 1998. – P. 92.
3. Mirebeau, I. First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy / I. Mirebeau, M. Hennion, G. Parette // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53. – Issue 7. – P. 687–690.
4. Mirebeau, I. Neutron study of the short range order inversion in  $Fe_{1-x}Cr_x$  / I. Mirebeau, G. Parette // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – Issue 10. – P. 104203.
5. Olsson, P. Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe–Cr alloys / P. Olsson, I.A. Abrikosov, J. Wallenius // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – Issue 10. – P. 104416.
6. Мирзоев, А.А. Расчет энергии смешения сплавов Fe–Cr первопринципными методами компьютерного моделирования / А.А. Мирзоев, М.М. Ялалов, Д.А. Мирзаев // Физика металлов и металловедение. – 2004. – Т. 97, № 4. – С. 11–16.
7. Klaver, T.P.C. Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe–Cr alloys / T.P.C. Klaver, R. Drautz, M.W. Finnis // Phys. Rev. – 2006. – Vol. 74. – Issue 9. – P. 094435.

8. Henriksson, K. Atomistic simulations of stainless steels: a many-body potential for the Fe–Cr–C system / K. Henriksson, C. Bjorkas, K. Nordlund // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – Vol. 25, no. 44. – P. 445401.

9. Krasko, G.L. A bond-order potential for atomistic simulations in iron / G.L. Krasko, B. Rice, S. Yip // *Journal of Computer-Aided Materials Design*. – 1999. – Vol. 6. – Issue 2–3. – P. 129–136.

10. Иверонова, В.И. Ближний порядок в твердых растворах / В.И. Иверонова, А.А. Кацнельсон. – М.: Наука, 1977. – 255 с.

11. Силонов В.М. Ближний порядок и размерный эффект в металлических твердых растворах / В.М. Силонов // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии (РЭНСИТ)*. – 2011. – Т. 3, № 1. – С. 34–46.

12. Fosdick, L.D. Calculation of order parameters in a binary alloy by the Monte Carlo Method / L.D. Fosdick // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 116. – Issue 3. – P. 565–573.

13. Flinn, P.A. Monte Carlo calculation of the order-disorder transformation in the body-centered cubic lattice / P.A. Flinn, G.M. McManus // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 124. – Issue 1. – P. 54–59.

14. Мирзоев, А.А. Новая методика моделирования структуры ближнего порядка бинарных неупорядоченных систем в рамках метода сильной связи / А.А. Мирзоев, Н.А. Смолин, Б.Р. Гельчинский // *Известия Челябинского научного центра*. – 1998. – Вып. 2. – С. 21–26.

*Поступила в редакцию 6 февраля 2019 г.*

---

*Bulletin of the South Ural State University  
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"  
2019, vol. 11, no. 2, pp. 51–57*

---

DOI: 10.14529/mmph190207

### SHORT-RANGE ORDER IN Fe–Cr ALLOYS: SIMULATION BY THE LATTICE MONTE CARLO METHOD

**G.D. Bairova, A.A. Mirzoev**

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

*E-mail: mirzoevaa@susu.ru*

Short-range order in Fe–Cr alloys was studied by the Monte Carlo method. The simulation was carried out in the framework of the Metropolis algorithm in LAMMPS software package. Simulation data analysis was carried out using Ovito data visualization and analysis software. The alloy model assumes that the lattice structure is fixed and that interactions exist between the first neighbors and the second neighbors. The FeCr interaction was determined using the Abell–Brenner–Tersoff interatomic interaction potential (ABOP). Various admixture concentrations of chromium interstitial in iron have been studied, namely, 5–50 at. %. The mixing energy of the Fe–Cr system was calculated for various concentrations of interstitial impurities. Calculations showed that the chosen interaction potential correctly simulates changes in the sign of the mixing energy as a function of Cr concentration. When used in Monte Carlo kinetic modeling, the potential correctly predicts decomposition of initially random Fe–Cr alloys, depending on Cr concentration. The Cowley short-range order parameter, which is used for quantitative assessment of the degree of order, has been determined. According to experiments, there is a strong tendency of ordering in distribution of Cr at low concentrations, which becomes evident in negative values of the short-range order parameters.

*Keywords: solid solutions; Monte Carlo simulation; mixing energy; chromium; short-range order.*

#### References

1. Garner F.A., Toloczko M.B., Sence B.H. Comparison of swelling and irradiation creep behavior of fcc-austenitic and bcc-ferritic/martensitic alloys at high neutron exposure. *Journal of Nuclear Materials*, 2000, Vol. 276, Issues 1–3, pp. 123–142. DOI:10.1016/S0022-3115(99)00225-1

2. Saunders N., Miodownik A.P. Thermodynamic Models for Solution and Compound Phases. *CALPHAD, Calculation of Phase Diagrams, A Comprehensive Guide*, Pergamon Materials Series Vol. 1, Elsevier Science Ltd, 1998, p. 92. DOI: 10.1016/S1470-1804(13)60012-7

3. Mirebeau I., Hennion M., Parette G. First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, Vol. 53, Issue 7, pp. 687–690. DOI: 10.1103/PhysRevLett.53.687
4. Mirebeau I., Parette G. Neutron study of the short range order inversion in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x$ . *Phys. Rev. B*, 2010, Vol. 82, Issue 10, p. 104203. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.104203
5. Olsson P., Abrikosov I.A., Wallenius J. Electronic origin of the anomalous stability of Fe-rich bcc Fe–Cr alloys. *Phys. Rev. B*, 2006, Vol. 73, Issue 10, p. 104416. DOI: 10.1103/PhysRevB.73.104416
6. Mirzoev A.A., Yalalov M.M., Mirzaev D.A. Calculation of the energy of mixing for the Fe–Cr alloys by the first-principles methods of computer simulation. *The Physics of Metals and Metallography*, 2004, Vol. 97, no. 4, pp. 336–341. (in Russ.). DOI: 10.1134/s0031918x06040065
7. Klaver T.P.C., Drautz R., Finnis M.W. Magnetism and thermodynamics of defect-free Fe–Cr alloys. *Phys. Rev.*, 2006, Vol. 74, Issue 9, p. 094435. DOI: 10.1103/PhysRevB.74.094435
8. Henriksson K., Bjorkas C., Nordlund K. Atomistic simulations of stainless steels: a many-body potential for the Fe–Cr–C system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, Vol. 25, no. 44, p. 445401. DOI: 10.1088/0953-8984/25/44/445401
9. Krasko G.L., Rice B., Yip S. A bond-order potential for atomistic simulations in iron. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 1999, Vol. 6, Issue 2–3, pp. 129–136. DOI:10.21236/ada382421
10. Iveronova V.I., Katsnel'son A.A. *Blizhniy poryadok v tverdykh rastvorakh* (Nearing order in solid solutions). Moscow, Nauka Publ., 1977, 255 p. (in Russ.).
11. Silonov V.M. *Radioelektronika. Nanosistemy. Informatsionnye tekhnologii*, 2011, Vol. 3, no. 1, pp. 34–46. (in Russ.).
12. Fosdick L.D. Calculation of order parameters in a binary alloy by the Monte Carlo Method. *Phys. Rev.*, 1959, Vol. 116, Issue 3, pp. 565–573. DOI: 10.1103/physrev.116.565
13. Flinn P.A., McManus G.M. Monte Carlo calculation of the order-disorder transformation in the body-centered cubic lattice. *Phys. Rev.*, 1961, Vol. 124, Issue 1, pp. 54–59. DOI: 10.1103/physrev.124.54
14. Mirzoev A.A., Smolin N.A., Gel'chinskiy B.R. Novaya metodika modelirovaniya struktury blizhnego poryadka binarnykh neuporyadochennykh sistem v ramkakh metoda sil'noy svyazi (A new method for modeling the structure of the nearing order of binary disordered systems in the framework of the tight coupling method). *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo tsentra*, 1998, Issue 2, pp. 21–26. (in Russ.).

Received February 6, 2019