Właściwości defektów punktowych w stopach Fe-Cr-Ni z pierwszych zasad

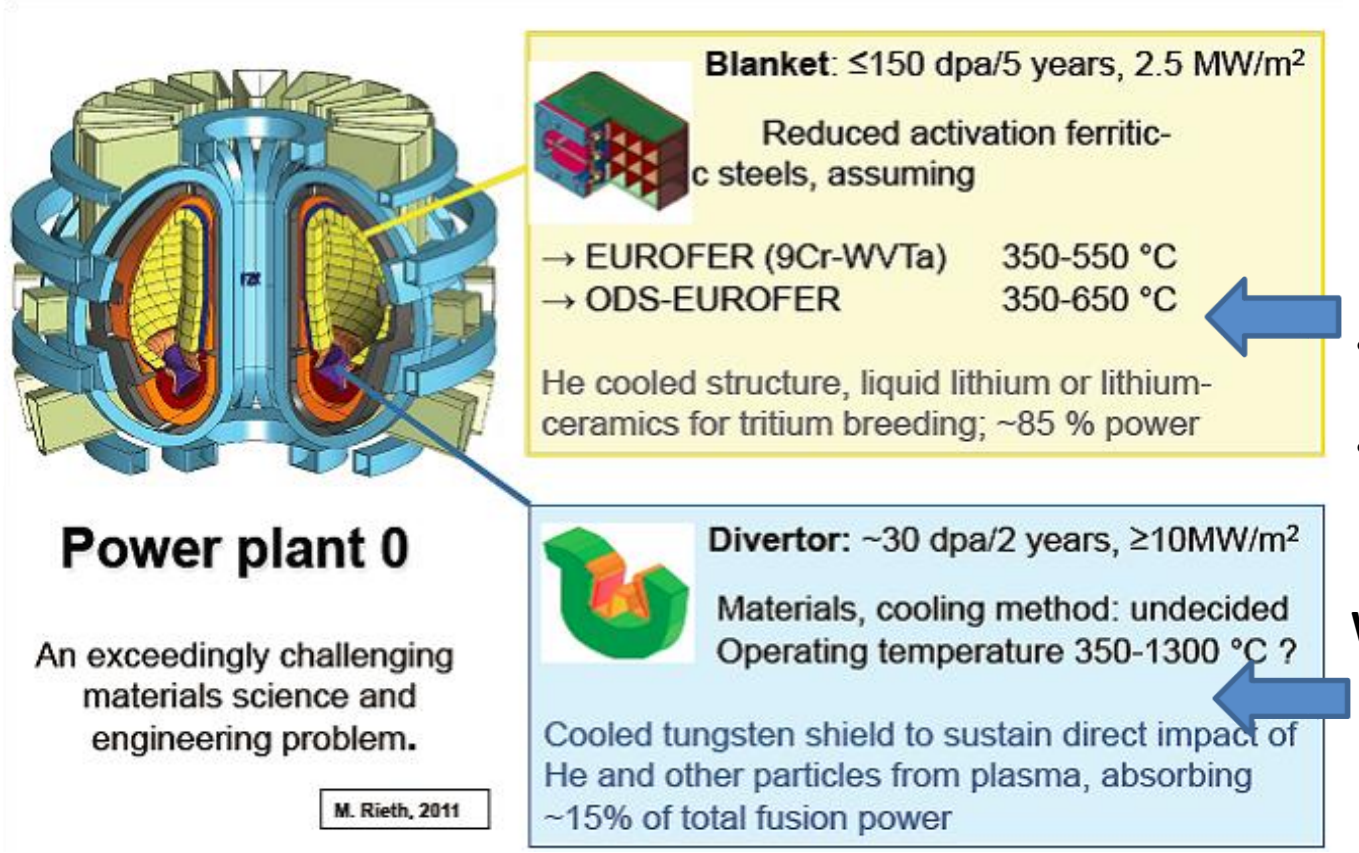
Jan S. Wróbel

Wydział Inżynierii Materiałowej

Politechnika Warszawska

we współpracy z: D. Nguyen-Manh, S.L. Dudarev, K.J. Kurzydłowski

Motywacja: Materiały do zastosowań w reaktorach termofuzyjnych



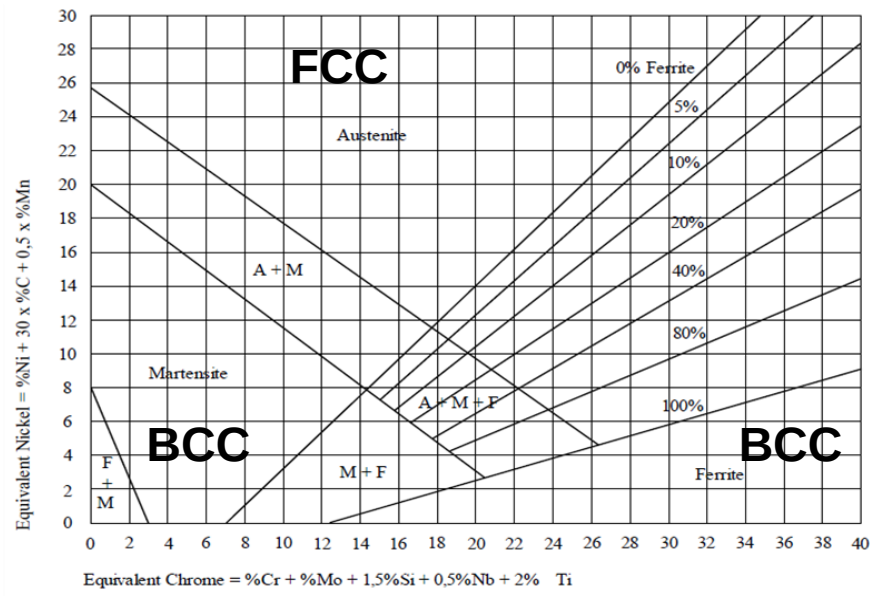
Stopy oparte na układzie Fe-Cr i Fe-Cr-Ni:

- Wytrzymałość w wysokich temperaturach
- Odporność na promieniowanie

Wolfram oraz jego stopy:

Układ Fe-Cr-Ni

Diagram Schaefflera

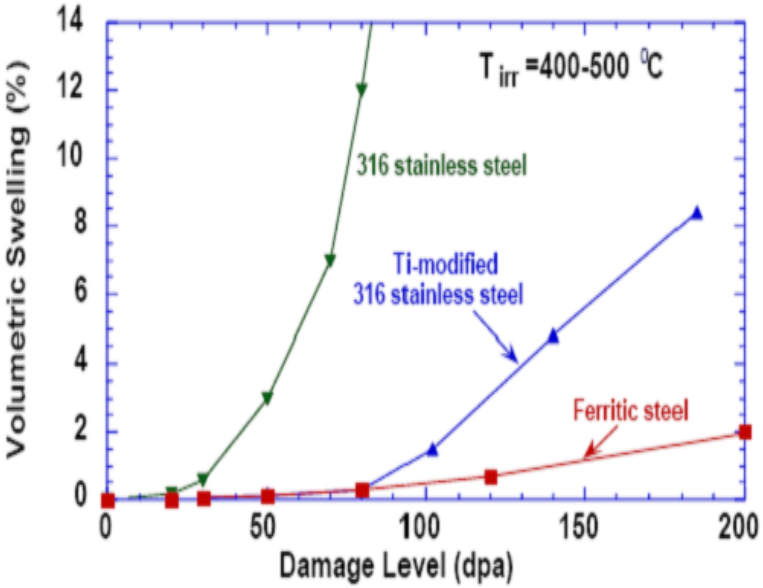


Stopy Fe-Cr-Ni są jednymi z najlepiej poznanych stopów trójskładnikowych, będących podstawą stali nierdzewnych.

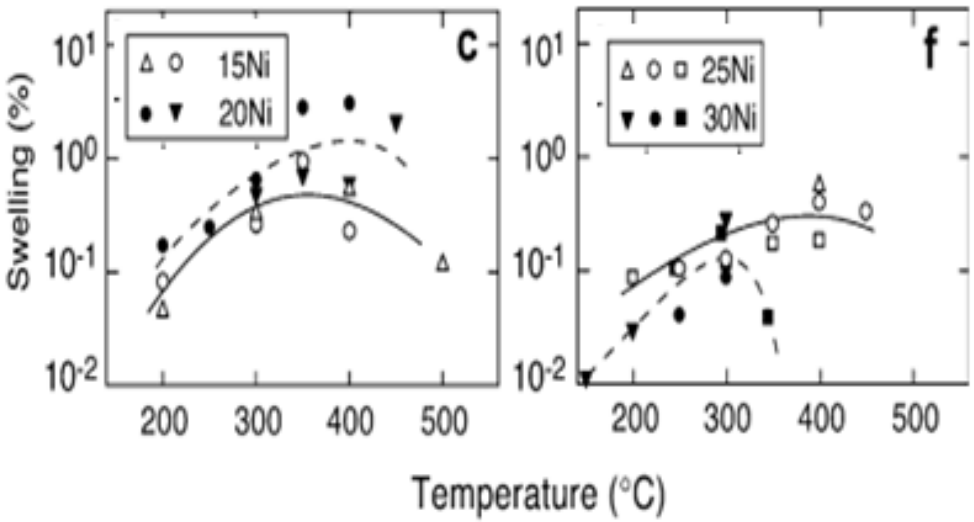
Cr stabilizuje fazę ferrytyczną (BCC)
Ni stabilizuje fazę austenityczną (FCC)

W zastosowaniach jądrowych i termofuzyjnych występuje większa ilość czynników wpływających na stabilność fazową stopów Fe-Cr-Ni.

Pęcznienie pod wpływem promieniowania: stale austenityczne i ferrytyczne



Lowest swelling is observed in body-centered cubic alloys (V alloys, ferritic steel)



Zależność temperaturowa pęcznienia pustek w stopach Fe–15Cr–xNi (x = 15, 20, 25, 30 wt%) pod wpływem promieniowania elektronowego o mocy 6 dpa

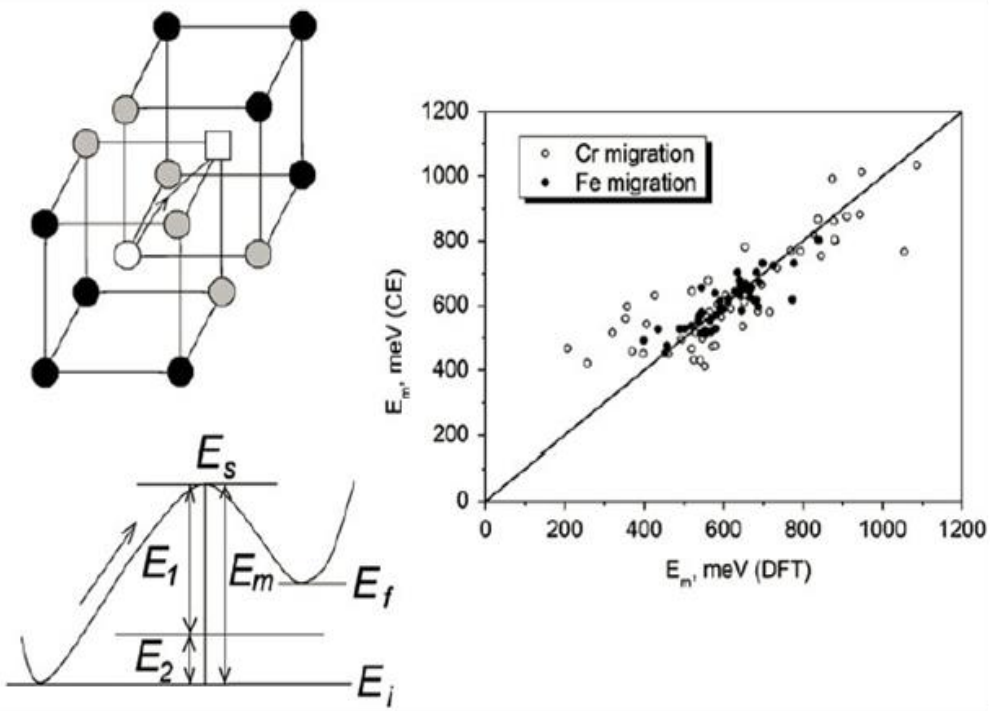
Satoh et al. , JNM 367-370, 972 (2007)

Najmniejsze pęcznienie pustek pod wpływem promieniowania jest obserwowane w stopach BCC (stopy oparte na V, stale ferrytyczne). Okazuje się jednak, że zjawisko tworzenia pustek nie występuje również w stopach austenitycznych Fe-15Cr-30Ni pod wpływem promieniowania o mocy 6 dpa powyżej temperatury **350°C.**

Defekty radiacyjne - DFT

Defekty radiacyjne w stopach mogą być badane przy użyciu metody ab-initio (m.in. energie tworzenia defektów radiacyjnych, energie migracji wakansów i atomów międzywęzłowych)

Fig. 13 DFT validation of vacancy migration energy in Fe–Cr alloys using CE model



D. Nguyen-Manh *et al.*,
J. Mater. Sci 47, 7385 (2012)

Do obliczeń defektów w stopach wieloskładnikowych kluczowe jest **wytworzenie reprezentatywnej struktury stopu.**

Formalizm metody *Cluster Expansion*

Entalpia tworzenia może być zapisana jako:

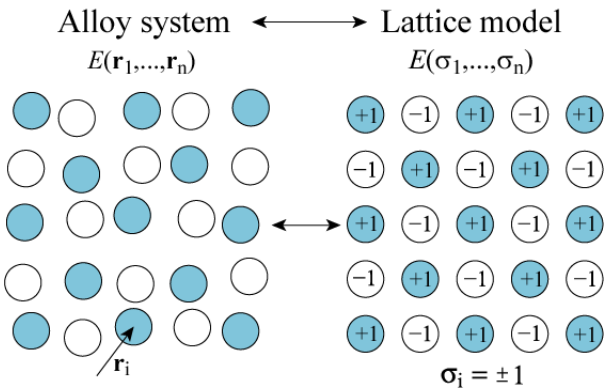
$$\Delta H_{CE}(\vec{\sigma}) = \sum_{\omega} m_{\omega} J_{\omega} \langle \Gamma_{\omega'}(\vec{\sigma}) \rangle_{\omega} ,$$

gdzie sumowanie jest po wszystkich klastrach ω, J_{ω} jest **efektywnym oddziaływaniem klastrów** a $\langle \Gamma_{\omega}(\vec{\sigma}) \rangle$ są uśrednionymi **funkcjami klastra**.

$\boldsymbol{H(\sigma) = J_0 + J_1 + J_{2,1}}$ $\boldsymbol{+ J_{2,2}}$ $\boldsymbol{+ \cdots + J_{3,1}}$ $\boldsymbol{+ \cdots + J_{4,1}}$ $\boldsymbol{+ \cdots}$

Dla układów dwu-składnikowych:

$$\Gamma_{\omega}(\vec{\sigma}) = \sigma_1 \sigma_2 \ldots \sigma_{|\omega|} \qquad \sigma_i = -1, +1$$



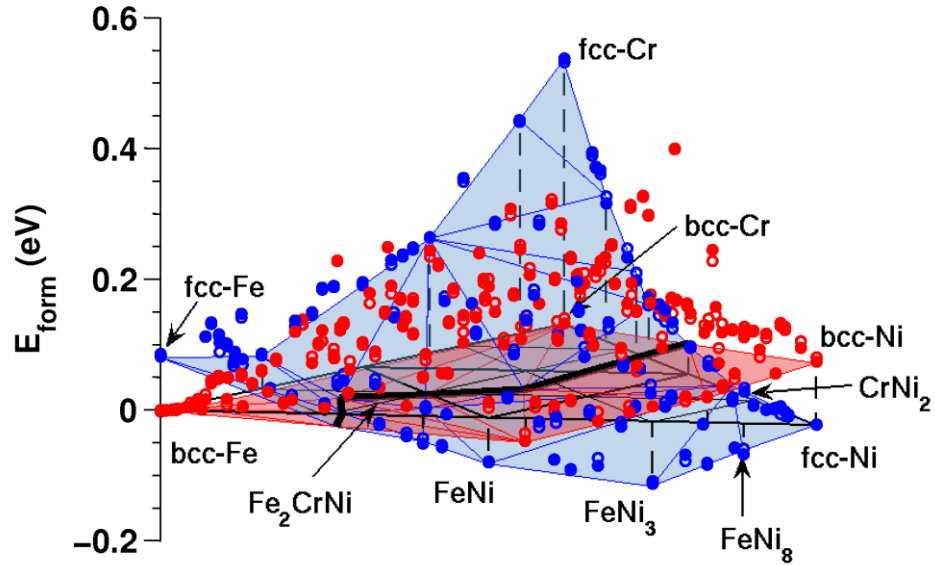
Dla układów *M* - składnikowych:

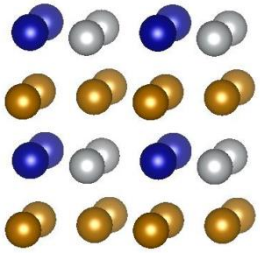
$$\Gamma_{\omega}(\vec{\sigma}) = \gamma_{1,M}(\sigma_1)\gamma_{2,M}(\sigma_2) \ldots \gamma_{|\omega|,M}(\sigma_{|\omega|})$$

$$\gamma_{0,3}(\sigma_i) = 1, \qquad \gamma(\sigma_i) = -cos\left(\frac{2}{3}\pi\sigma_i\right), \qquad \gamma_{2,3}(\sigma_i) = -sin\left(\frac{2}{3}\pi\sigma_i\right), \qquad \sigma_i = 0,1,2$$

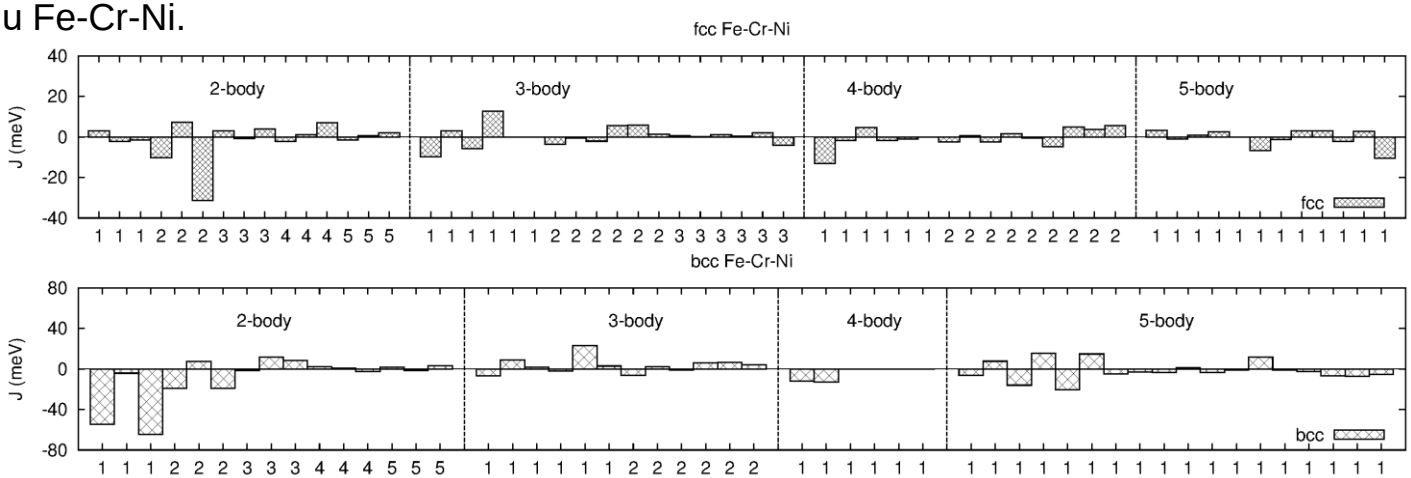
Zastosowanie dla magnetycznych stopów Fe-Cr-Ni

- Efektywne oddziaływania klastrów (J_ω) zostały otrzymane poprzez odwzorowanie energii DFT poszczególnych struktur CE. Błąd pomiędzy energiami DFT oraz CE jest poniżej 10 meV.
- Obliczenia DFT zostały wykonane dla ponad 500 struktur dla sieci krystalicznych *fcc* i *bcc*.
- Wyznaczone stany podstawowe dla stopów dwu-składnikowych (FeNi, $FeNi_3$, $CrNi_2$) zgadzają się z eksperymentalnymi diagramami fazowymi.
- Faza **Fe_2CrNi** (typu Cu_2NiZn) jest **stanem podstawowym** układu Fe-Cr-Ni.





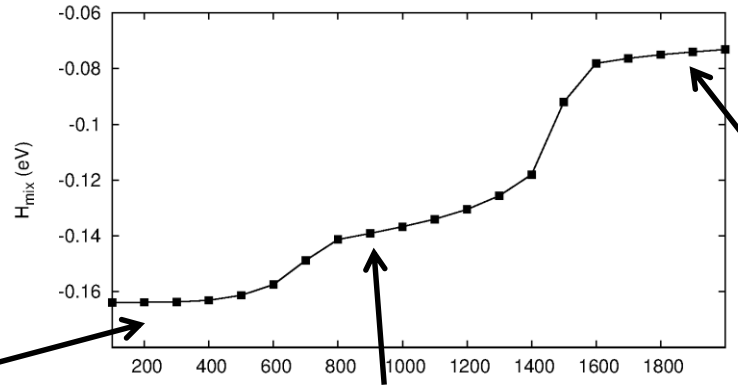
Faza Fe_2CrNi



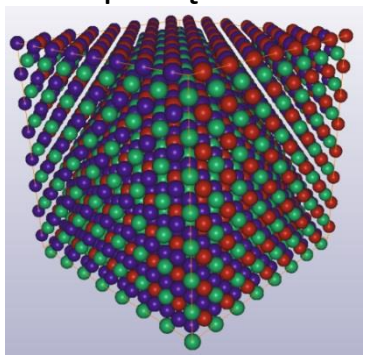
Symulacje Monte Carlo

Hamiltonian otrzymany z metody Cluster Expansion został zastosowany w symulacjach Monte Carlo w zespole kanonicznym w celu badania uporządkowania w stopach.

Faza **Fe_2CrNi** (typu Cu_2NiZn) jest **uporządkowana do temperatury 650 K**, ale uporządkowanie pomiędzy atomami Fe-Cr oraz Cr-Ni pozostaje do temperatury 1450 K.

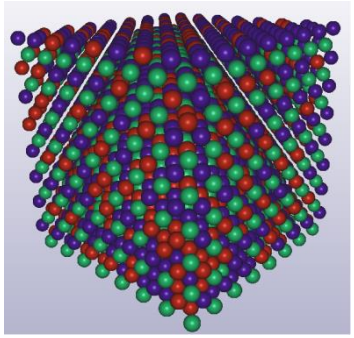


Faza uporządkowana

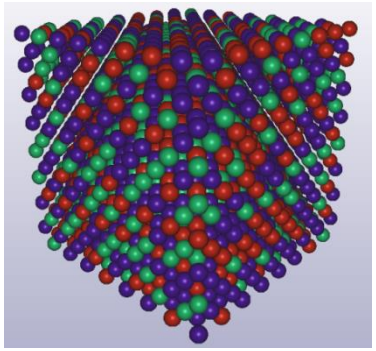


Fe – Niebieski
Cr – Zielony
Ni – Czerwony

Uporządkowanie bliskiego zasięgu



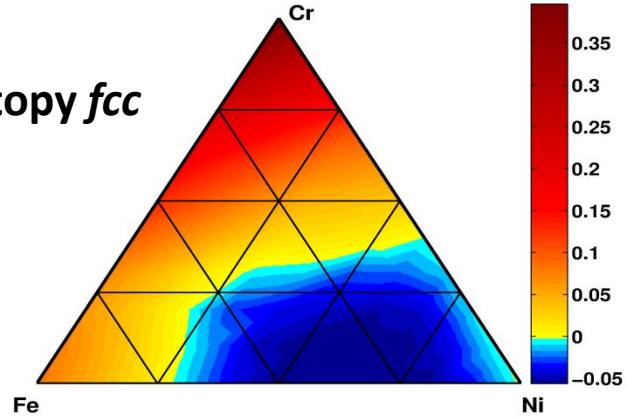
Faza nieuporządkowana



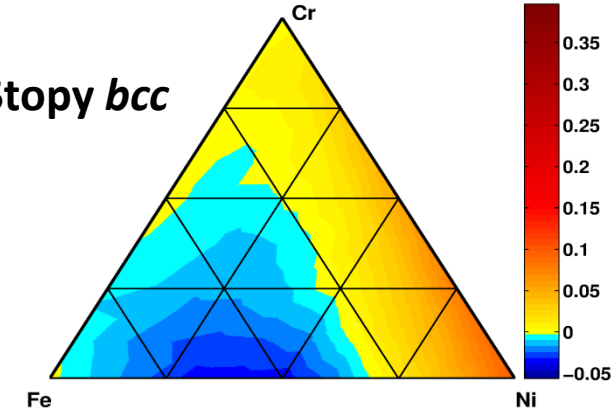
Stabilność fazowa: Entalpia tworzenia

Symulacje Monte Carlo uzupełniają układy równowagi fazowej o entalpie tworzenia dla niskich temperatur, dla których badania eksperymentalne są bardzo czasochłonne.

Stopy *fcc*

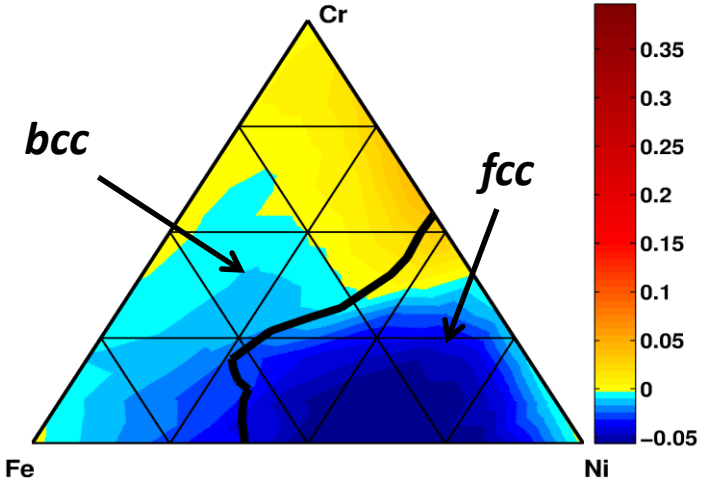


Stopy *bcc*



T = 300 K

Wróbel et al., Phys. Rev. B **91**, 024108 (2015)



Czarna linia oznacza przejście fazowe *fcc-bcc* pomiędzy bogatymi w Ni stopami *fcc* oraz bogatymi w Fe i Cr stopami *bcc*.

Uporządkowanie struktury atomowej w stopach Fe-Cr-Ni

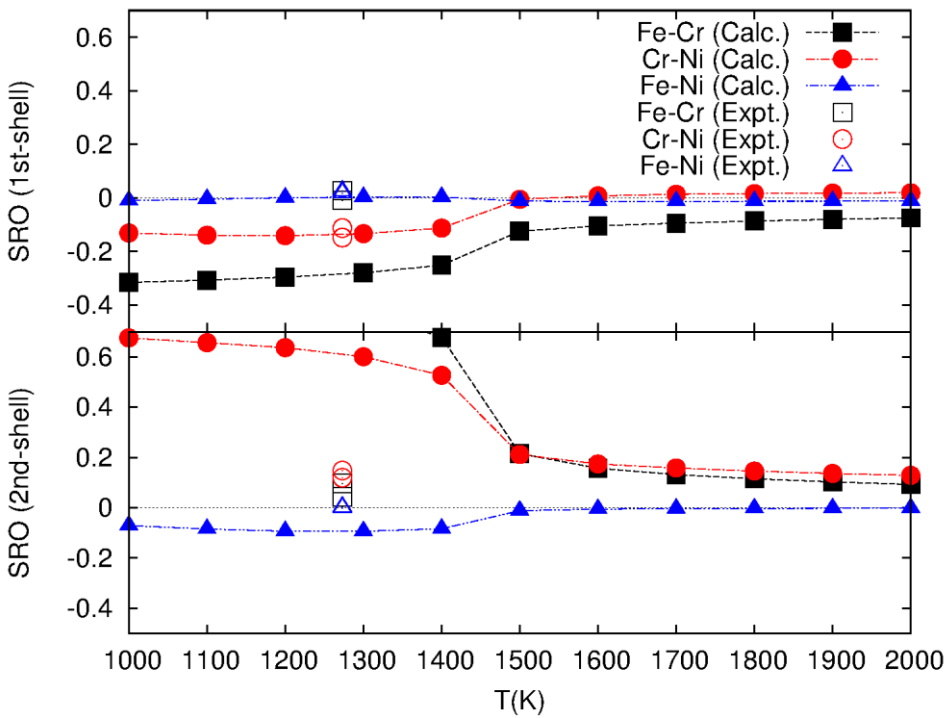
Parametry uporządkowania bliskiego zasięgu Warren'a-Cowley'a:

$$\alpha_n^{IJ}(c_J) = 1 - \frac{P_n^{I-J}}{c_J}$$

P_n^{I-J} - warunkowe prawdopodobieństwo znalezienia atomu *J* w *n*-tym sąsiedztwie atomu *I*.

- $P_n^{I-J} = c_J \rightarrow \boldsymbol{\alpha_n^{IJ} = 0}$ - **nie ma preferencji** dla rozpatrywanego atomu aby być otoczonym przez atomy danego typu (idealny roztwór stały)
- $P_n^{I-J} = 0 \rightarrow \boldsymbol{\alpha_n^{IJ} = 1}$ - **segregacja** atomów
- $P_n^{I-J} = 1 \rightarrow \boldsymbol{\alpha_n^{IJ} = \frac{-(1-c_J)}{c_J} < 0}$ - tendencja do **uporządkowania** (fazy międzymetaliczne)

Uporządkowanie bliskiego zasięgu – porównanie z danymi eksperymentalnymi

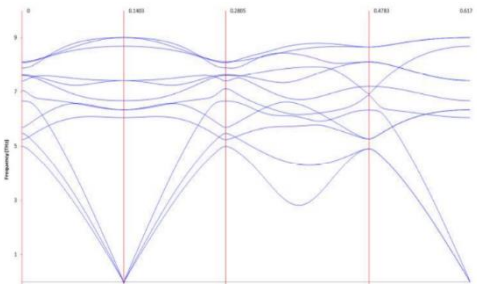


Symulacje MC dla stopu *fcc* $\mathbf{Fe_{56}Cr_{21}Ni_{23}}$ potwierdzają **brak uporządkowania Fe-Ni** i **silne uporządkowanie pomiędzy atomami Cr i Ni** będącymi najbliższymi sąsiadami.

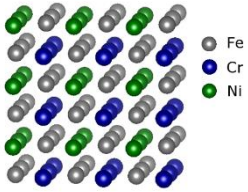
Parametr **uporządkowania pomiędzy atomami Fe i Cr** jest zawyżony w porównaniu z wartością eksperymentalną dla temperatury 1273 K (temperatura uporządkowania pomiędzy atomami Fe i Cr w modelu jest najprawdopodobniej zawyżona ze względu na brak fononów)

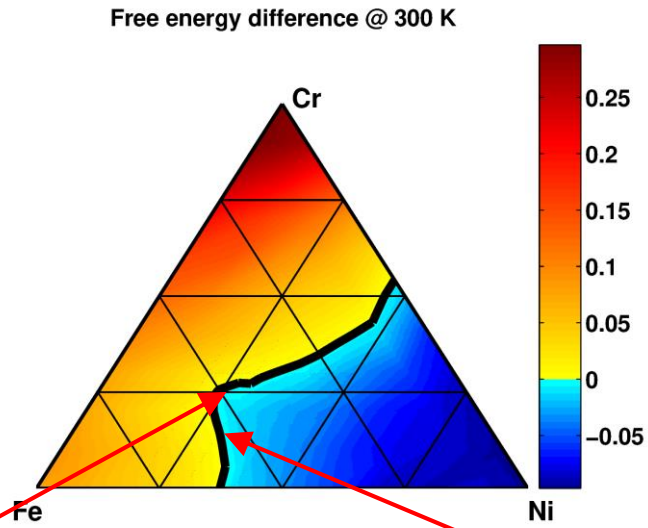
Dane eksperymentalne: *P. Cenedese, F. Biley, S. Lefebvre, Acta Cryst.* ***A40****, 228 (1984)*

Uporządkowanie atomowe w stopach Fe-Cr-Ni



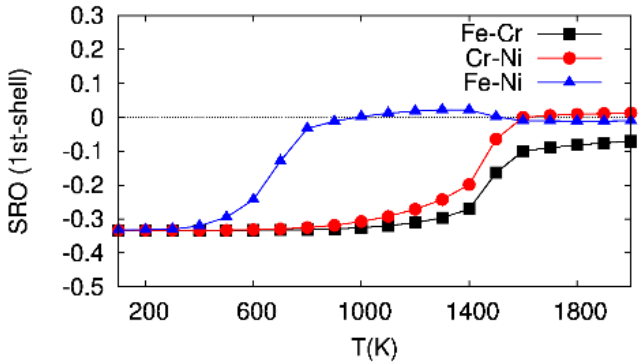
Widmo fononowe potwierdza, że faza Fe_2CrNi jest mechanicznie **stabilna**

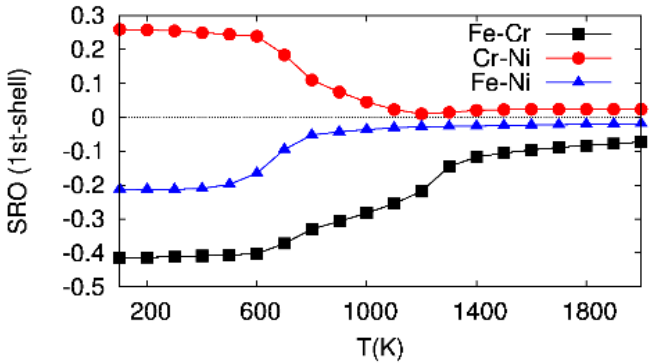




Stop $Fe_{50}Cr_{25}Ni_{25}$

Stop $Fe_{55}Cr_{15}Ni_{30}$

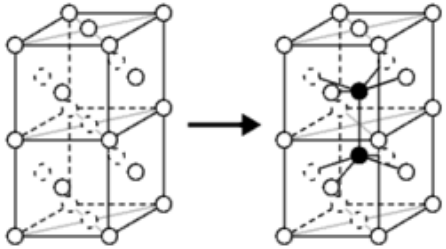




Parametr uporządkowania bliskiego zasięgu pomiędzy atomami Cr i Ni dla stopu **$Fe_{50}Cr_{25}Ni_{25}$** jest **ujemny** i zanika powyżej temperatury ok. 1450 K, podczas gdy dla stopu **$Fe_{55}Cr_{15}Ni_{30}$** jest **dodatni** i zanika powyżej temperatury ok. 1000 K.

Defekty punktowe w fazie międzymetalicznej fcc Fe_2CrNi

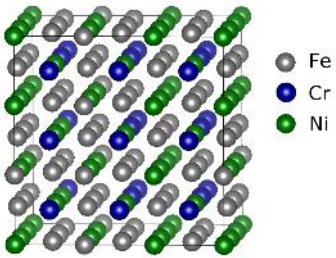
Type of defect	E_f (eV)	Ω_r	Δm (μ_B)	Δm^{local} (μ_B)
Vacancy: fcc Ni	1.427	-0.4	-0.873	
Vacancy: Cr -> vac	2.783	-0.325	5.908	
Vacancy: Fe -> vac	2.817	-0.311	-2.037	
Vacancy: Ni -> vac	2.815	-0.334	-0.115	
<100>: fcc Ni	4.091	1.867	0.547	
<100>: Fe1 -> Fe + Fe	4.455	1.229	-0.275	0.800
<100>: Ni -> Ni + Fe	4.683	1.559	1.763	0.797
<100>: Cr -> Cr + Fe	4.826	1.622	1.870	-0.120
<100>: Fe2 -> Fe + Fe	4.837	1.618	-3.623	0.300
Cr-octahedral: 4Fe2Ni	4.840	1.638	-5.480	-0.644
<111>: Cr -> Cr + Cr	4.905	1.451	0.212	-0.331
<100>: Cr -> Cr + Cr	4.968	1.602	0.207	-0.517
<111>: Cr -> Cr + Fe	4.998	1.473	2.019	0.006
Cr-octahedral: 4Fe2Cr	5.036	1.268	-0.828	0.038
<111>: Fe1 -> Fe + Fe	5.037	1.440	1.711	1.312
<111>: Fe2 -> Fe + Fe	5.054	1.438	1.750	1.335
Fe-octahedral: 4Fe2Cr	5.157	1.396	0.888	1.436
SIA<100>: Ni -> Ni + Ni	5.192	1.598	0.077	0.234
Fe-tetrahedral: 2Fe1Cr1Ni	5.214	1.537	1.598	1.125
Cr-tetrahedral: 2Fe1Cr1Ni	5.227	1.491	-0.275	-0.287
Cr-octahedral: 2Fe2Cr2Ni	5.377	1.544	-0.133	0.309
<110>: Ni -> Ni + Fe	5.381	1.606	2.049	0.697
<110>: Cr -> Cr + Fe	5.402	1.570	1.983	-0.153
Ni-octahedral: 4Fe2Cr	5.421	1.537	-0.159	0.260
<111>: Ni -> Ni + Fe	5.448	1.705	1.944	0.810
<110>: Cr -> Cr + Cr	5.450	1.544	0.107	-0.454
Fe-octahedral: 2Fe2Cr2Ni	5.467	1.713	2.052	1.843
Fe-octahedral: 4Fe2Ni	5.535	1.723	-6.650	-2.054
Ni-octahedral: 4Fe2Ni	5.581	1.993	-0.140	0.691



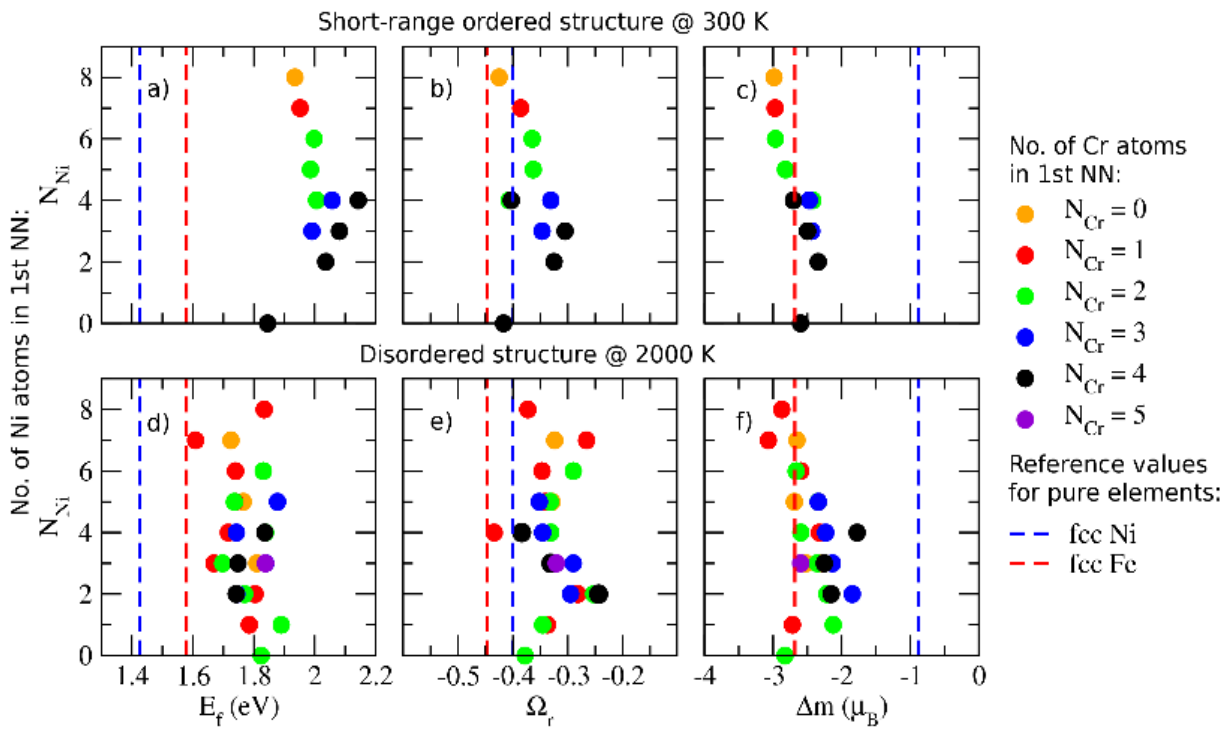
Fe-Fe <100> dumbbell

- **Energia tworzenia** wakansów i atomów międzywęzłowych są **znacząco większe** niż te uzyskane dla czystego fcc Ni.
- Atomy międzywęzłowe **A-Fe <100>** są **najbardziej stabilnymi** konfiguracjami pośród wszystkich rozpatrywanych – podobnie jak w fcc Ni oraz fcc Al.
- **Następnymi najbardziej stabilnymi** konfiguracjami są te z atomami Cr będącymi atomami międzywęzłowymi: **Cr w luce oktaedrycznej**, <111> Cr-Cr, oraz <100> Cr-Cr.
- Dla porównania drugimi najbardziej stabilnymi konfiguracjami atomów międzywęzłowych w **fcc Ni** oraz fcc Al są odpowiednio pozycje w luce o**ktaedrycznej** i tetraedrycznej.

Defekty punktowe w stopie $Fe_{55}Cr_{15}Ni_{30}$: wakanse



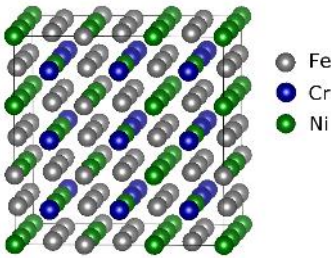
Stop $Fe_{55}Cr_{15}Ni_{30}$
w temp. 300 K



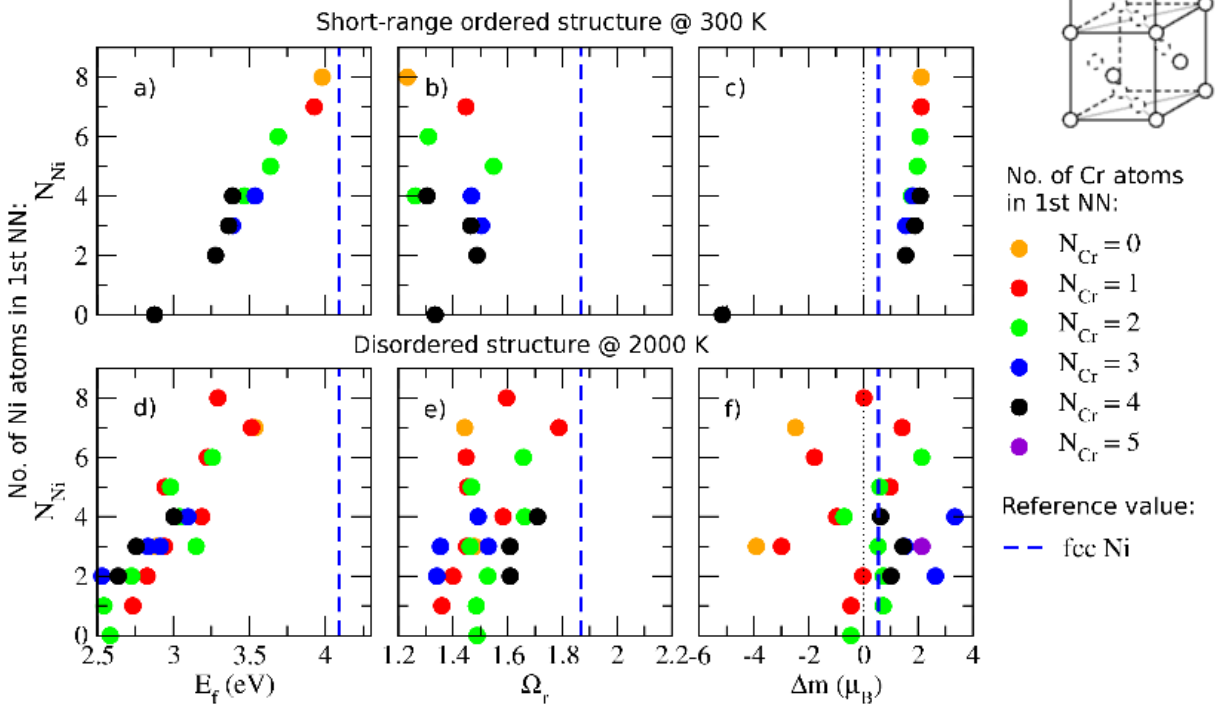
Wróbel et al., NIMB
393, 126 (2017)

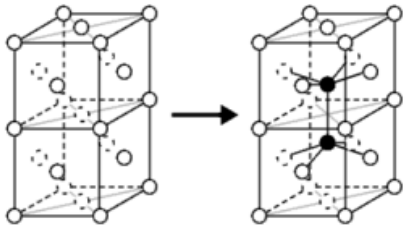
- @300 K, $\mathbf{N_{Cr}}$ **= const.**: $\boldsymbol{E_f^{Vac}}$ **wzrasta** wraz z ilością atomów **Ni** w najbliższym otoczeniu.
- @300 K, $\mathbf{N_{Ni}}$ **= const.**: $\boldsymbol{E_f^{Vac}}$ **wzrasta** wraz z ilością atomów **Cr** w najbliższym otoczeniu.
- Dla struktury z uporządkowaniem bliskiego zasięgu (@300 K): $\boldsymbol{E_f^{Vac}}$ **jest większa** natomiast $\boldsymbol{\Omega_r^{Vac}}$ **jest bardziej ujemna** niż w strukturze nieuporządkowanej (@2000 K)
- Wyniki dla struktury nieuporządkowanej (@2000 K) mają większy rozrzut.

Defekty punktowe w stopie $Fe_{55}Cr_{15}Ni_{30}$: <100> Fe-Fe



Stop $Fe_{55}Cr_{15}Ni_{30}$ w temp. 300 K





Wróbel et al., NIMB **393**, 126 (2017)

- $E_f^{Fe\text{-}Fe}$ **wzrasta** wraz z ilością atomów **Ni** w najbliższym otoczeniu.
- $E_f^{Fe\text{-}Fe}$ **są większe** dla struktury 300 K niż dla struktury 2000 .
- Średnia relaksacja objętości dla atomów międzywęzłowych <100> ($\Omega_r^{Fe\text{-}Fe}$) dla struktury 300 K równa 1.57 jest nieznacznie **większa** niż dla struktury 2000 K (1.50 średniej objętości na atom).
- Wyniki dla struktury nieuporządkowanej (@2000 K) mają większy rozrzut.

Podsumowanie

- Metoda Cluster Expansion połączona z symulacjami Monte Carlo (CE+MC) umożliwia badanie uporządkowania i stabilności fazowej w stopach wieloskładnikowych.

- Metoda CE+MC może być wykorzystywana do tworzenia reprezentatywnych struktur potrzebnych do badania właściwości stopów, np. energia tworzenia wakansów.

- Faza międzymetaliczna Fe_2CrNi jest stanem podstawowym układu Fe-Cr-Ni dla temperatur poniżej 650 K.

- Energia tworzenia wakansów i atomów międzywęzłowych zależą zarówno od lokalnego otoczenia defektów oraz od uporządkowania atomowego w stopie: wartości energii tworzenia są najmniejsze dla struktury nieuporządkowanej, większe dla struktury z uporządkowaniem bliskiego zasięgu i największe dla uporządkowanej fazy międzymetalicznej Fe_2CrNi.

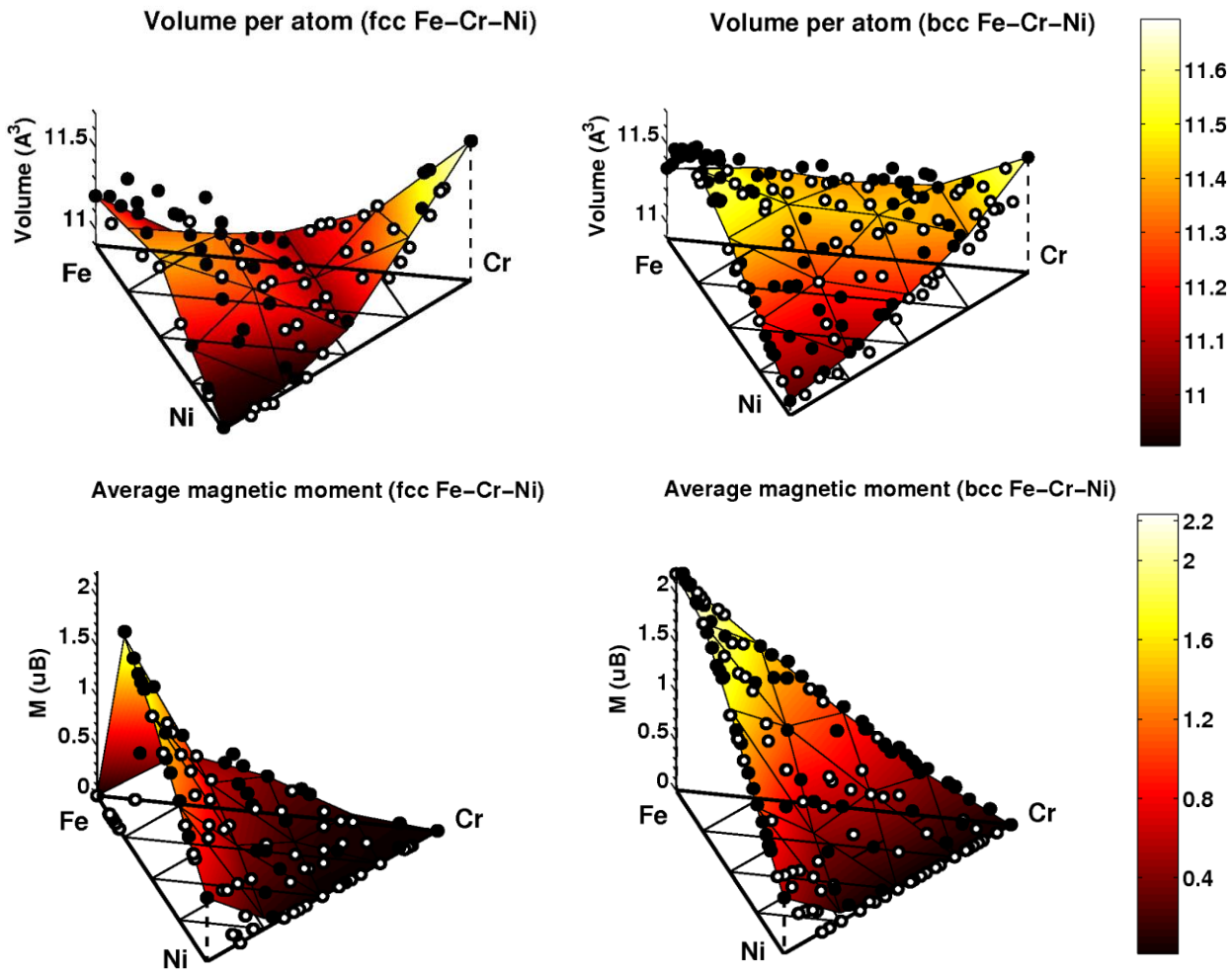
- Wartości objętości relaksacji defektów punktowych wzrastają wraz ze wzrostem uporządkowania atomowego w stopie.

Obliczenia DFT dla struktur uporządkowanych: zależność pomiędzy objętością a momentem magnetycznym

Objętości struktur zależą zarówno od wielkości pierwiastków jak również od właściwości magnetycznych struktur.

Nieliniowość momentów magnetycznych w funkcji stężenia powoduje odstępstwa od **prawa Vegard'a**.

Wróbel et al., Phys. Rev. B **91**, 024108 (2015)



Stabilność fazowa w wyższych temperaturach: entropia i energia swobodna

Energia swobodna tworzenia:

$$F_{form} = H_{form} - T \cdot \left(\Delta S_{conf} + \Delta S_{vibr} + \Delta S_{mag}\right)$$

Jakie jest znaczenie entropii?

Miara nieuporządkowania: konfiguracyjnego, wibracyjnego lub magnetycznego

Entropia konfiguracyjna:

Entropia konfiguracyjna stopów nieuporządkowanych w wyższych temperaturach jest zazwyczaj przybliżana poprzez równanie dla idealnego roztworu stałego.

$$S_{random}(T) = -k_B \sum_i c_i \ln(c_i)$$

Czy to przybliżenie jest wystarczająco poprawne?

Dla 2-składnikowego stopu $A_xB_{(1-x)}$: $S_{random}(T) = -k_B[xlnx + (1-x)\ln(1-x)]$

Stabilność fazowa w wyższych temperaturach: entropia i energia swobodna

Entropia konfiguracyjna może być zdefiniowana jako:

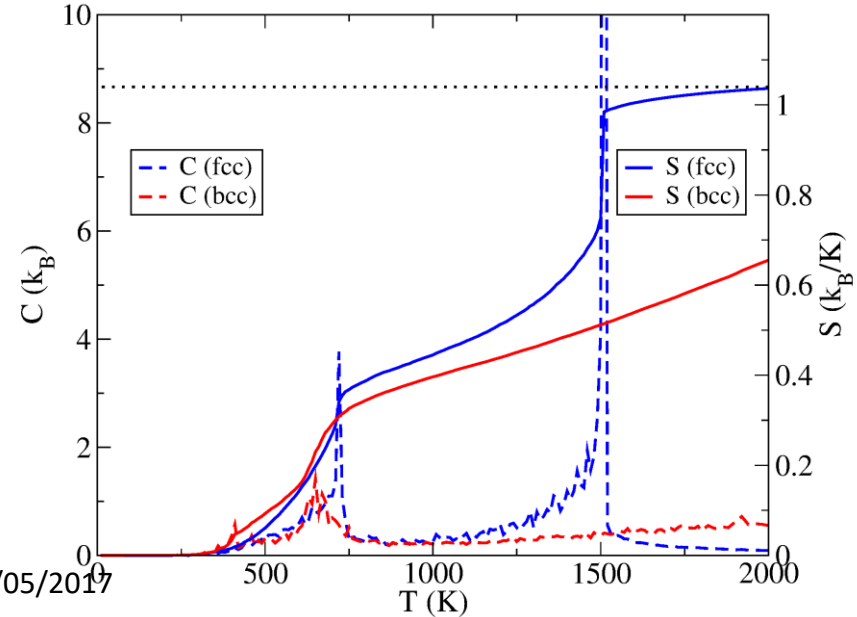
$$S_{\mathrm{conf}}(T) = \int_0^T \frac{C_{\mathrm{conf}}(T')}{T'} dT',$$

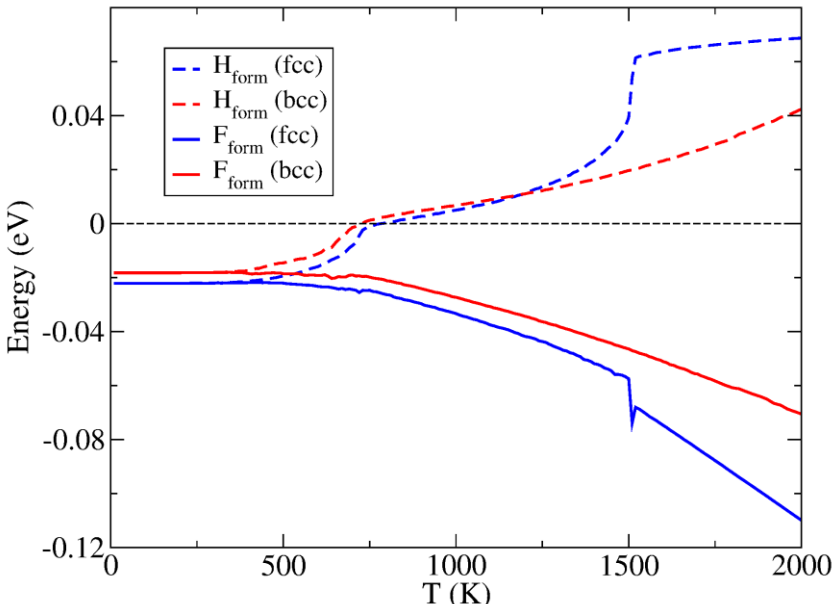
Wróbel et al., Phys. Rev. B **91**, 024108 (2015)

gdzie **konfiguracyjna pojemność cieplna** C_{conf} jest związana z fluktuacjami wartości entalpii mieszania w danej temperaturze

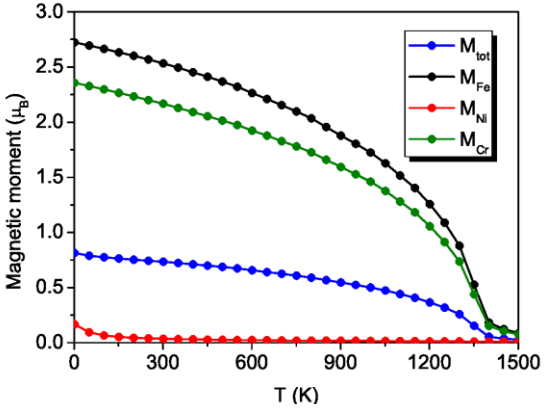
$$C_{\mathrm{conf}}(T) = \frac{\langle H_{\mathrm{mix}}(T)^2\rangle - \langle H_{\mathrm{mix}}(T)\rangle^2}{T^2},$$

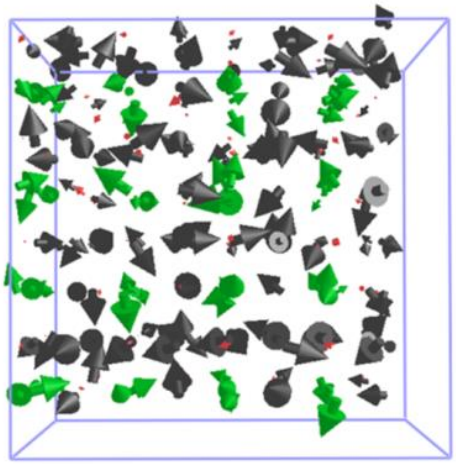
$\langle H_{mix}(T)\rangle$ i $\langle H_{mix}(T)^2\rangle$ są odpowiednio wartością średnią i średnią kwadratową entalpii mieszania.



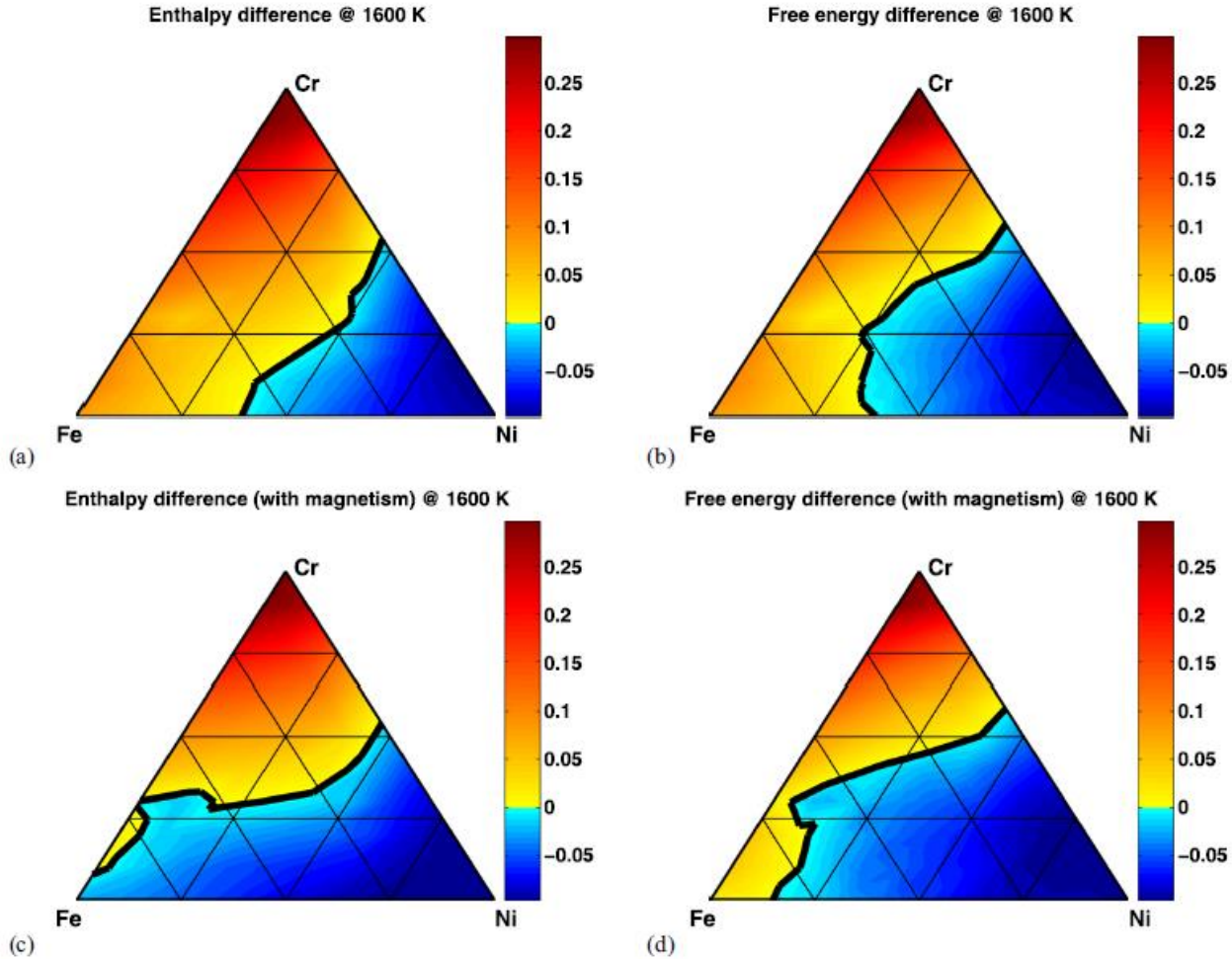


Efekty związane z entropią konfiguracyjną i magnetyczną

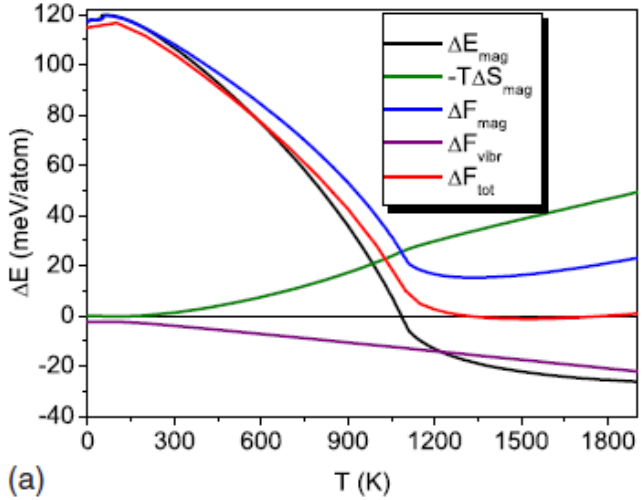




Konfiguracja magnetyczna uporządkowanego stopu fcc $Fe_{0.50}Cr_{0.25}Ni_{0.25}$ w temp. 1000 K.



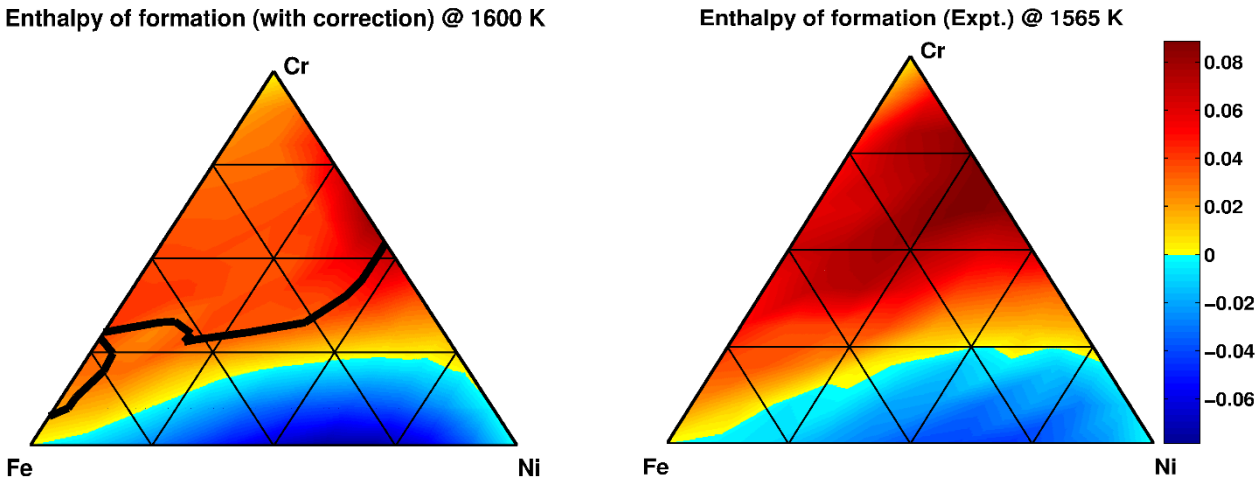
Entalpia tworzenia w wyższych temperaturach: Symulacje vs. dane eksperymentalne



Entalpia tworzenia w wyższych temperaturach może być badana poprzez zastosowanie poprawki związanej z **entropią magnetyczną Fe** wyznaczonej przy użyciu metody Magnetic Cluster Expansion.

*M. Lavrentiev, D. Nguyen-Manh, S. Dudarev, PRB **81**, 184202 (2010)*

Entalpie tworzenia po zastosowaniu tej poprawki są w **bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi**.



Kubaschewski and Stuart, 1967