

УДК 538.95:544.344.015.4

ПОСТРОЕНИЕ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МОРЗЕ ДЛЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА НА ОСНОВЕ УТОЧНЕНИЯ ЗНАЧЕНИЙ ПАРАМЕТРА ГРЮНАЙЗЕНА И АТОМНОЙ СЖИМАЕМОСТИ

© 2021 г. М. Ю. Семенов¹, *, И. П. Королев¹, В. Арестов¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

*E-mail: Semenov.m.yu@bmstu.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Для атомистических расчетов фазовых превращений разработаны парные потенциалы Морзе никеля и кобальта. Для построения парных потенциалов использованы значения равновесных межатомных расстояний, а также энергий сублимации. Построены парные потенциалы, адекватные значениям объемного модуля упругости при различных температурах, при значениях параметра Грюнайзена никеля приблизительно равным 1.72 для никеля и 1.85 для кобальта.

DOI: 10.31857/S0367676521070206

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что некоторыми исследователями разрабатываются парные потенциалы вида Ми-Леннарда-Джонса (например, для золота и ряда переходных металлов с решеткой ОЦК [1]), согласно [2] именно парный потенциал в форме Морзе в наибольшей мере отражает физическую природу межатомных взаимодействий в переходных металлах и их сплавах.

Парные потенциалы Морзе использовали для оценки энергетического порога полиморфного превращения железа из феррита в аустенит [3]. Элементарный акт фазового превращения был ранее атомистически рассмотрен как двумерное преобразование в кластере, состоящем из четырех атомов железа, согласно которому превращение заключается в переброске диагонали ромба, составленного из двух треугольников. В вершинах треугольников расположены атомы металла, а при полиморфном превращении перебрасывается общее ребро (становится из короткой диагонали длинной диагональю ромба). В момент преодоления энергетического порога превращения ромб становится квадратом, а диагонали, соответственно, равными. Значение энергетического порога может быть рассчитано при помощи парных потенциалов по изменению межатомных расстояний.

Численные параметры функции, аппроксимирующей парный потенциал в форме Морзе [4], были калиброваны по экспериментальным значениям энергий сублимации и температурным зависимостям упругих констант железа. В результате атомистических расчетов при помощи потенциала Морзе получили значение энергетического порога превращения аустенита в феррит при температуре 1184 К, равное 162.1 кДж · моль⁻¹ [5]. Эта численная оценка близка к экспериментальному определению энтальпии активации превращения феррита в аустенит, которая равна 166.4 кДж · моль⁻¹ [6].

Такой подход применили к оценке энергетического порога полиморфного превращения в чистом железе, хrome, марганце, а также сплавах систем Fe–Cr и Fe–Mn [3]. При разработке парных потенциалов в форме Морзе использовали значения атомной сжимаемости железа, хрома и марганца из работы [7]. Адекватность парных потенциалов подтверждается удовлетворительным совпадением температурных зависимостей объемного модуля упругости, полученных расчетным путем из парного потенциала, с известными экспериментальными зависимостями. При этом, согласно выполненным расчетам, значение энергетического порога превращения феррит-аустенит в системе Fe–Cr составило 196 кДж · моль⁻¹, что удовлетворительно соотносится со значением энергии соответствующего превращения в низкоуглеродистой стали 005X9, экспериментально определенным как 199–212 кДж · моль⁻¹ [8].

Целью настоящей работы явилось построение адекватных парных потенциалов никеля и кобальта, необходимых для выполнения атомистических расчетов атомных кластеров в системах Fe–Ni, Fe–Co, Ni–Cr, Ni–Co и других для изучения фазовых превращений, а также диффузионных процессов в сплавах указанных систем легирования.

МЕТОДИКА РАЗРАБОТКИ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И ПРОВЕРКА ИХ АДЕКВАТНОСТИ

В [3, 5], применяли выражение парного потенциала Морзе в виде [2]:

$$U = U_b + U_r = -\alpha \exp\left(-\frac{\lambda d}{2}\right) + \beta \exp(-\lambda d), \quad (1)$$

где U_b – энергия взаимного притяжения атомов (энергия электронной связи); U_r – энергия взаимного отталкивания атомов (энергия взаимодействия одинаково заряженных ионных остовов и электронов), d – межатомное расстояние; λ – атомная сжимаемость (никеля $\lambda = 3.912 \text{ \AA}^{-1}$, кобальта $\lambda = 3.553 \text{ \AA}^{-1}$ [7]); α и β – некоторые коэффициенты.

Минимум межатомного потенциала $U = U_0$ при равновесном межатомном расстоянии $d = d_0 = 2r_0$ равен энергии сублимации металла:

$$U_0 = -U_s. \quad (2)$$

Температурная зависимость энергии сублимации представляет собой сумму:

$$U_s = H_s + S_s T; \quad (3)$$

где H_s – энтальпия сублимации; S_s – энтропия сублимации при 450–1250 К; T – температура.

Энтальпию сублимации никеля при комнатной температуре приняли равной $421 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [9], кобальта – $389 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [10].

Величину S_s определяли аналогично энтропии активации диффузии по формуле [11, 12]:

$$S_s = \frac{H_s}{G_0} \frac{\partial G}{\partial T}, \quad (4)$$

где G – модуль сдвига; G_0 – модуль сдвига при $T = 0 \text{ К}$.

Калибровку энергии сублимации проводили при помощи формулы (4) по температурной зависимости модуля сдвига:

$$G = G(T) = G_0 + \zeta T, \quad (5)$$

где ζ – коэффициент пропорциональности, который находили путем регрессионного анализа экспериментальных данных.

В результате регрессионного анализа экспериментальных данных из работы [13], выражение (5) для никеля приобрело вид:

$$G = 85.80 - 0.0221T. \quad (6)$$

Используя данные [14] для кобальта выражение (5) преобразовали в:

$$G = 81.12 - 0.0247T. \quad (7)$$

Проверку адекватности выражения парного потенциала выполняли путем сравнения с экспериментальными данными расчетного значения объемного модуля упругости при равновесном межатомном расстоянии:

$$B(d = d_0) = \Omega \frac{\partial^2 U}{\partial \Omega^2}, \quad (8)$$

где Ω – атомный объем.

Расчитанное на основе парного потенциала (1) значение объемного модуля упругости никеля при температурах 500–1000°C превосходит экспериментальные значения почти вдвое. Также к неудовлетворительным результатам приводит парный потенциал (1) для кобальта (расчетное и эмпирическое значения объемного модуля упругости при 700°C соотносятся как 272 и 171 ГПа, соответственно). Отклонение от экспериментальных данных возрастает при применении потенциала Ми–Леннарда–Джонса.

В этой связи приняли парный потенциал Морзе в форме:

$$U = U_b + U_r = U_s \times \left\{ \exp\left[-2\varphi\left(\frac{d}{d_0} - 1\right)\right] - 2 \exp\left[-\varphi\left(\frac{d}{d_0} - 1\right)\right] \right\}, \quad (9)$$

где φ – константа, равная: $\varphi = 2\gamma$, где γ – параметр Грюнайзена.

Равновесное межатомное расстояние d_0 в никеле и кобальте принято равным 0.248 и 0.250 нм, соответственно.

Значения параметра Грюнайзена для выражения (9) подбирали итерационным методом таким образом, чтобы обеспечить максимальную сходимость расчетных и экспериментальных значений объемного модуля упругости. Получили для никеля $\gamma = 1.72 \pm 0.05$, а для кобальта $\gamma = 1.85 \pm 0.05$.

Расхождение между расчетными экспериментальными значениями объемного модуля упругости Ni и Co при 500–900°C минимально (табл. 1). Таким образом достигнута удовлетворительная адекватность парного потенциала (9) для никеля и кобальта.

Полученные при помощи выражения (9) значения энергий взаимного притяжения и отталкивания атомов легирующих элементов, а также железа [3] использовали для решения асимметричной задачи, т.е. расчета энергий взаимного

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения объемного модуля упругости никеля и кобальта при 500–900°C

Температура, °C	Объемный модуль упругости, ГПа			
	никель		кобальт	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
500	185	183	184	186
700	173	171	169	171
900	162	160	154	156

притяжения и отталкивания пары атомов Fe и X (Ni или Co) ($U_b^{\text{Fe-X}}(d)$ и $U_r^{\text{Fe-X}}(d)$, соответственно) при произвольном межатомном расстоянии d согласно выражению [2]:

$$U_b^{\text{Fe-X}}(d) = -W^{\text{Fe-X}}(d) N_d^{\text{Fe-X}} (10 - N_d^{\text{Fe-X}}) / 20, \quad (10)$$

где $N_d^{\text{Fe-X}}$ – среднее количество валентных d -электронов в атомах железа и легирующего элемента; $W^{\text{Fe-X}}(d)$ – средняя ширина валентной зоны атомов железа и легирующего элемента при межатомном расстоянии d . Эта характеристика определяется уравнением:

$$W^{\text{Fe-X}}(d) = \left\{ 0.5 \left[W^{\text{Fe}}(d)^2 + W^{\text{X}}(d)^2 \right] \right\}^{0.5}, \quad (11)$$

где $W^{\text{Fe}}(d)$ и $W^{\text{X}}(d)$ (далее $W^{\text{Me}}(d)$) – соответственно ширина валентной зоны атомов железа и легирующего элемента при межатомном расстоянии d . Ширина валентной зоны легирующего элемента описывается уравнением:

$$W^{\text{Me}}(d) = \frac{20}{N_d} U_b^{\text{Me}}(d) (1 - N_d), \quad (12)$$

где $U_b^{\text{Me}}(d)$ – рассчитанная ранее энергия взаимного притяжения атомов данного металла Me на расстоянии d ; N_d – количество валентных d -электронов. При этом

$$U_r^{\text{Fe-X}}(d) = W^{\text{Fe-X}}(d) N_d^{\text{Fe-X}} (10 - N_d^{\text{Fe-X}}) / 40, \quad (13)$$

где $N_d^{\text{Fe-X}}$ – среднее арифметическое количества d -электронов в атомах Fe и легирующего элемента XN_d .

Тогда межатомный потенциал кластера железо – легирующий элемент при межатомном расстоянии d может быть определен по уравнению [2]:

$$U^{\text{Fe-X}}(d) = U_b^{\text{Fe-X}}(d) + U_r^{\text{Fe-X}}(d). \quad (14)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определенное в настоящей работе значение параметра Грюнайзена Ni (1.72) сопоставили с

литературными данными, в соответствии с которыми γ никеля принимает значения от 1.3 до 1.9. Так, согласно [15] параметр Грюнайзена Ni равен 1.3; согласно [16] – 1.73; согласно [17] – 1.87. Значение параметра Грюнайзена Co по нашим данным (1.85) заметно отличается от данных [17], согласно которым γ кобальта равен 2.15. В [18] параметр Грюнайзена определяли экспериментально по акустическим данным, при этом γ никеля определили как 1.70; а γ кобальта – как 1.85.

Таким образом, полученное нами значение параметра Грюнайзена никеля, в целом, находится в удовлетворительном согласии с литературными данными. Определенное в настоящей работе значение параметра Грюнайзена кобальта существенно уточняет данные [17], при этом совпадает с результатами анализа акустических данных, представленными в [18]. Найденным значениям параметра Грюнайзена соответствуют значения атомной сжимаемости из выражения (1) никеля $\lambda = 2.78 \text{ \AA}^{-1}$ и кобальта $\lambda = 2.96 \text{ \AA}^{-1}$, которые существенно отличаются от предложенных Петтифором в [7].

Расчетные и экспериментальные температурные зависимости объемного модуля упругости в системах Fe–Ni и Fe–Co, установленные при помощи парных потенциалов железа [3], а также никеля, кобальта и асимметричных потенциалов атомов Fe и Ni, Fe и Co, полученных в настоящей работе, показывают наличие наиболее сильной химической связи между атомами железа и никеля (рис. 1), а также железа и кобальта (рис. 2) по сравнению со связями между атомами одного сорта (Fe, Ni, Co).

Расчетное и экспериментальное значение объемного модуля упругости в системе железо–никель при 1000°C составляет около 175 ГПа (см. рис. 1). Для сравнения объемный модуль упругости в системе железо–хром при 1000°C составляет менее 150 ГПа [3], что указывает на значительно меньшую энергию связи. Действительно, как показывает анализ выражений коэффициента диффузии хрома и никеля в аустените [19], коэффициент диффузии хрома в ГЦК железе при 1000°C почти в 5 раз выше, чем никеля.

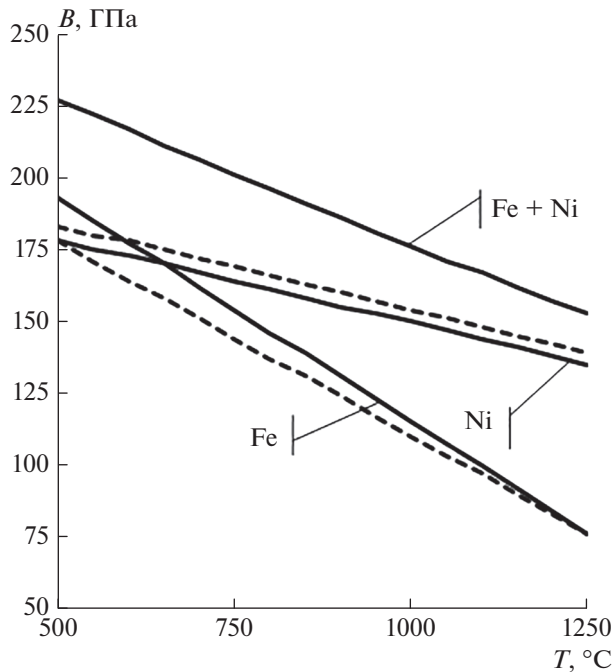


Рис. 1. Расчетные (сплошные) и экспериментальные (пунктирные) температурные зависимости объемного модуля упругости в системе железо–никель.

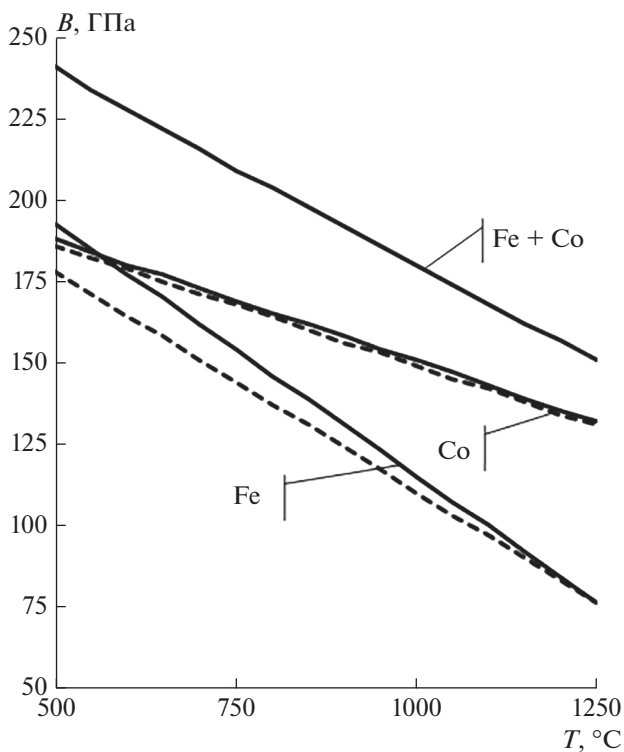


Рис. 2. Расчетные (сплошные) и экспериментальные (пунктирные) температурные зависимости объемного модуля упругости в системе железо–кобальт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа температурных зависимостей объемного модуля упругости и парного потенциала Морзе уточнены значения параметра Грюнайзена никеля и кобальта, которые равны 1.72 ± 0.05 и 1.85 ± 0.05 , соответственно. При этом, они удовлетворительно соотносятся с результатами других исследователей. Определены значения атомной сжимаемости для никеля и для кобальта, равные 2.78 и 2.96 \AA^{-1} , соответственно, обеспечивающие при их применении в парных потенциалах Морзе хорошее совпадение с экспериментальными температурными зависимостями упругих констант. Разработаны ассиметричные парные потенциалы для атомов железа и никеля, а также железа и кобальта, которые показывают сильную химическую связь между атомами Fe и Ni, а также Fe и Co, которая обуславливает заметно более низкое значение коэффициента диффузии никеля в железе по сравнению с коэффициентом диффузии хрома в железе (меньшее в 5 раз при температуре 1000°C). Полученные парные потенциалы могут быть использованы при атомистических расчетах фазовых превращений, а также элементарных актов диффузии легирующих элементов замещения в сплавах на базе железа и никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедов М.Н. // ФТТ. 2020. Т. 62. № 7. С. 998; Magomedov M.N. // Phys. Sol. St. 2020. V. 62. No. 7. P. 1126.
2. Pettifor D.G. Bonding and structure of molecules and solids. Oxford, 1996. 296 p.
3. Семенов М.Ю., Крапошин В.С., Талис А.Л., Симиц-Лафитский Н.Д. // МнТОМ. 2020. № 2. С. 776. С. 8; Semenov M.Yu., Kraposhin V.S., Talis A.L., Simich-Lafitskii N.D. // Met. Sci. Heat Treat. 2020. V. 62. Nos. 1–2. P. 109.
4. Morse P.M. // Phys. Rev. 1929. V. 34. No. 1. P. 57.
5. Kraposhin V.S., Simich-Lafitskiy N.D., Talis A.L. et al. // Acta Cryst. B. 2019. V. B75. P. 325.
6. Caballero F.G., Capdevila C., García de Andrés C. // Mater. Sci. Technol. 2001. V. 17. P. 1114.
7. Pettifor D.G. In: Physical metallurgy. V. 1. Amsterdam, Lausanne, N.Y., Oxford, Shannon, Tokyo, North-Holland, 1996. P. 47.
8. Мирзаев Д.А., Окишев К.Ю., Счастливец В.М. и др. // Изв. ЧНЦ. 1998. № 2. С. 27.
9. Kant A. // Chem. Phys. 1964. V. 41. No. 6. P. 1872.
10. Kant A., Strauss B. // Chem. Phys. 1964. V. 41. No. 12. P. 3806.
11. Zener C. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. No. 4. P. 372.
12. Christian J.W. The theory of transformations in metals and alloys. Amsterdam, Boston, London, N.Y., Oxford, Paris, 2002.
13. Ledbetter H.M., Reed R.P. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. No. 3. P. 531.

14. *Nadal M.H., Hubert C., Oltra R.* // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. No. 2. Art. No. 024906.
15. *Wang X., Nie S., Li J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. No. 12. Art. No. 121918.
16. *Urzendowski R., Guenther A.H.* // AIP Conf. Proc. 1974. V. 17. No. 1. P. 256.
17. *White G.K.* // Proc. Phys. Soc. 1965. V. 86. No. 1. P. 159.
18. *Беломестных В.Н.* // Письма ЖТФ. 2004. Т. 30. № 3. С. 14; *Belomestnykh V.N.* // Tech. Phys. Lett. 2004. V. 30. No. 2. P. 91.
19. *Le Claire A.D., Neumann G.* In: Diffusion in solid metals and alloys. Berlin, Heidelberg, 1990. P. 85.

Derivation of Morse pair potentials for nickel and cobalt on the basis of the Grüneisen parameter and the atomic compressibility values rectification

M. Yu. Semenov^{a,*}, I. P. Korolev^a, V. Arestov^a

^a*Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005 Russia*

^{*}*e-mail: Semenov.m.yu@bmstu.ru*

Morse pair potentials of nickel and cobalt were developed for atomistic calculations of phase transformations. During pair potentials design the values of the equilibrium interatomic distances, as well as the energies of sublimation were used. Pair potentials were obtained, adequate to the values of the bulk modulus of elasticity at different temperatures, with the Grüneisen parameter of nickel equal to about 1.72, and cobalt equal to about 1.85.