Оглавление

[1 Введение 2](#_Toc512109556)

[2 Литературный обзор 4](#_Toc512109557)

[2.1 Реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем 4](#_Toc512109558)

[2.2 Выбор материала для оболочек ТВЭЛ. 6](#_Toc512109559)

[2.3 Ферритно-мартенситные стали, состав и особенности. Сталь ЭП-823 6](#_Toc512109560)

[2.4 Физико-химическое взаимодействие стали со свинцовым теплоносителем в активной зоне реактора. 8](#_Toc512109561)

[2.4.1 Механизмы окисления чистого железа при взаимодействии с кислородом. 8](#_Toc512109562)

[2.4.2 Физико-химические аспекты взаимодействия стали со свинцом. 8](#_Toc512109563)

[2.5 Обоснование выбора компьютерного моделирования как основного метода исследования. 9](#_Toc512109564)

[2.5.1 Постановка компьютерного эксперимента. 9](#_Toc512109565)

[3 Метология исследований 11](#_Toc512109566)

[3.1 Компьютерное моделирование. 11](#_Toc512109567)

[3.1.1 Энергии и силы 11](#_Toc512109568)

[3.1.2 Молекулярная статика. 11](#_Toc512109569)

[3.1.3 Молекулярная динамика. 11](#_Toc512109570)

[3.2 Основные приближения, используемые во время моделирования. 12](#_Toc512109571)

[3.2.1 Статистические ансамбли. 12](#_Toc512109572)

[3.2.2 Термостат. 12](#_Toc512109573)

[3.2.3 Потенциалы. 12](#_Toc512109574)

[3.2.4 Ab-initio моделирование 12](#_Toc512109575)

[3.2.5 LAMMPS 12](#_Toc512109576)

[3.3 Обработка и визуализация выходных данных. 13](#_Toc512109577)

[3.3.1 Пакет Ovito. 13](#_Toc512109578)

[3.3.2 Пакет Origin. 13](#_Toc512109579)

[4 Компьютерный Эксперимент 13](#_Toc512109580)

[4.1 Расчет энергетически выгодных состояний. 13](#_Toc512109581)

[4.2 Моделирование эволюции роста оксидной пленки на поверхности стали. 13](#_Toc512109582)

[4.3 Моделирование облучения высокоэнергетическими частицами. 14](#_Toc512109583)

# Введение

В 1936 году Нильсом Бором на основании исследований Энрико Ферми была создана теоретическая модель ядерной реакции при захвате ядром атома нейтрона названная капельной моделью атомного ядра. В 1938 году Отто Ган и Фриц Штрассман открыли процесс деления ядер. Их заключение содержало гипотезу, что облучение ядра урана нейтронами может привести к образованию ядра с массой примерно в два раза меньше первоначальной. Через 4 года под руководством Ферми был создан первый в мире ядерный реактор в Чикагском университете в рамках Манхэттенского проекта. Позднее, в СССР, в 1954 году была запущена первая 5 МВт АЭС в г. Обнинске под руководством Игоря Курчатова. Так началась эра атомной энергетики.

В дальнейшем – три «громких» аварии на АЭС Три-Майл-Айленд (1979), Чернобыльская-4 (1986), Фукусима-1 (2011). Каждая из аварий заставляла специалистов в области ядерной энергетики пересматривать проблему безопасности эксплуатации АЭС. Все три АЭС, так или иначе, имели воду в качестве теплоносителя.

В настоящий момент, в России, идет разработка реактора на быстрых нейтронах (БН) нового типа, реактор БРЕСТ. По сравнению с реакторами на тепловых нейтронах, реактор на быстрых нейтронах безопаснее: в реакторе нет высокого давления, практически отсутствует риск потери теплоносителя по причине выкипания, нет риска пароциркониевой реакции (реакция взаимодействия водяного пара и циркониевых оболочек).

Главная особенность реактора БН состоит в том, что они открывают возможность использования не делящихся в реакторах на тепловых нейтронах изотопов тяжёлых элементов. В топливный цикл могут быть вовлечены запасы 238U и 232Th, которых в природе значительно больше, чем 235U — основного топлива для реакторов на тепловых нейтронах. Кроме того, эти реакторы позволяют относительно безопасно избавиться от самых активных и долгоживущих изотопов в отработанном ядерном топливе, принципиально сократив срок его биологической опасности.

В активной зоне реактора БН не должно быть замедлителя нейтронов. Такое требование полностью исключает возможность использования воды и углеводородов в качестве теплоносителя. Так, нужно использовать металлы с большим атомным номером, которые будут плохо замедлять нейтроны, и которые будут легкоплавкими, к примеру, натрий, ртуть, свинец. Хотя у ртути температура плавления находится в области комнатной температуры, от ртути отказались из-за ее высокой коррозионной активности. Натрий, обладая высокой теплоемкостью, горит и пенится на воздухе, что вызывает трудности в эксплуатации. Свинец является перспективным металлом, не лишенным недостатков, который будет использоваться в качестве теплоносителя в реакторе БРЕСТ. Один из недостатков свинца – отсутствие исследований по взаимодействию его с конструкционными материалами в активной зоне.

Одним из условий безопасной эксплуатации ядерных реакторов с жидкометаллическим теплоносителем является использование коррозионностойких конструкционных материалов, и прежде всего – сталей ферритно-мартенситного класса, способных выдерживать интенсивное коррозионное воздействие со стороны теплоносителя в течение всего проектируемого срока эксплуатации в активной зоне реактора. Основным методом защиты материала является использование поверхностных оксидных защитных слоев, предотвращающих прямой контакт теплоносителя непосредственно с материалом. Однако встает вопрос о физико-химическом поведении самих оксидных покрытий, включая их эволюцию под воздействием окружающей среды и внешних радиационных и термомеханических нагрузок в процессе эксплуатации. Прямые испытания роста и стабильности защитных покрытий требуют использования сложного оборудования и значительного времени, а также значительных финансовых затрат. В связи с этим, для оценки свойств покрытий широко применяются методы аналитического и численного моделирования. Существующие подходы и методики моделирования позволяют описать механизм окисления стали в теплоносителе, а значит и помочь в разработке подходов, позволяющих улучшить свойства, используемых материалов.

Именно поэтому целью данной работы является исследование поведения ферритно-мартенситных сталей с жидкометаллическим свинцом методами компьютерного моделирования.

# Литературный обзор

## Реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем

Реактор на быстрых нейтронах – ядерный реактор, в активной зоне которого отсутствует замедлитель нейтронов, а спектр энергии нейтронов близок к энергии нейтронов деления (). Нейтроны с такой энергией называются быстрыми.

Для поддержания цепной ядерной реакции нейтроны, которые появились в результате деления ядра должны взаимодействовать с другими атомами. Вероятность такой реакции зависит от энергии нейтрона.

Природный уран содержит в себе три изотопа 238U, 235U и остатки 234U как продукта распада 238U. Изотоп 238U составляет большую часть природного урана () и делится только при энергиях нейтрона более 5 МэВ. Около природного урана составляет 235U, который делится при взаимодействии с нейтронами любых энергий, но особенно хорошо нейтронами низкоэнергетического спектра. Когда любой из этих изотопов подвергается делению, они выделяют нейтроны с распределением энергии в области 1-2 МэВ. Поток нейтронов с энергиями более 2 МэВ слишком мал, чтобы поддержать деление в 238U, а поток нейтронов с более низкой энергией (<2 МэВ) слишком мал, чтобы поддержать деление в 235U.

В реакторе на быстрых нейтронах есть возможность поддержания цепной реакции с изотопом 238U. Как было сказано, для поддержания реакции с 238U нейтроны должны быть быстрыми, а это значит, что в реакторе не должно быть замедлителя нейтронов (проходя сквозь замедлитель нейтрон теряет энергию из-за упругих столкновений с атомами замедлителя) как в реакторах на тепловых нейтронах (вода, графит).

Во время ядерной реакции, в результате деления ядра, выделяется полезная тепловая энергия. В реакторах на тепловых нейтронах замедлитель, то бишь вода, являлся и теплоносителем, который отводил тепло из активной зоны для дальнейшего парообразования и выработки электрической энергии. Так как в БН реакторе воду использовать нельзя, то нужно выбрать такой материал, который будет плохо замедлять нейтроны и, одновременно, хорошо отводить тепло. На такую роль хорошо подходят жидкие металлы, например, свинец [].

БРЕСТ - энергоблок с быстрым реактором со свинцовым теплоносителем и мононитридным уран-плутониевым топливом с двухконтурной схемой отвода тепла к турбине с закритическими параметрами пара. Особенности реактора БРЕСТ [7]:

1. Использование высококипящего (), радиационно стойкого и слабо активируемого свинцового теплоносителя, химически пассивного при контакте с водой и воздухом, что позволяет осуществлять теплоотвод при низком давлении и исключает пожары, химические и тепловые взрывы при разгерметизации контура, течах парогенератора и любых перегревах теплоносителя;
2. Использование плотного () и теплопроводного мононитридного топлива, работающего при низких температурах ();
3. Использование бесчехловых ТВС с широкой решеткой твэлов в активной зоне, умеренной энергонапряженности (максимальная ~), исключающим потерю теплоотвода при локальном перекрытии проходного сечения в ТВС, обеспечивающим высокий уровень естественной циркуляции теплоносителя;
4. Высокая теплоаккумулирующей способностью свинцового контура.

Основные технические характеристики ядерных ректоров типа БРЕСТ-300 и БРЕСТ-1200 представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики реакторов БРЕСТ-300 и БРЕСТ-1200 [7]

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Характеристика | БРЕСТ-300 | БРЕСТ-1200 |
| Тепловая мощность, МВт | 700 | 2800 |
| Электрическая мощность, МВт | 300 | 1200 |
| Число ТВС в активной зоне, шт. | 185 | 332 |
| Диаметр активной зоны, м | 2,3 | 4,755 |
| Высота активной зоны, м | 1,1 | 1,1 |

Продолжение таблицы 2.1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Диаметр ТВЭЛа, м | 0,0091; 0,0096; 0,00104 | 0,0091; 0,0096; 0,00104 |
| Топливо активной зоны | UN+PuN | UN+PuN |
| Топливная загрузка, т | 16 | 63.9 |
| Коэффициент воспроизводства | ≈1 | ≈1 |
| Температура входа/выхода свинца, ˚C | 420/540 | 420/540 |
| Кампания топлива, лет | 5 | 5-6 |
| Мощностной эффект, % DK/K | 0,16 | 0,15 |
| оболочки твэлов, °С | 650 | 650 |
| КПД нетто энергоблока, % | 43 | 43 |

Существует, однако, не мало «узких мест», связанных с использованием свинцовой технологии на быстрых реакторах: в большом объеме интегральной схемы БРЕСТ не обеспечивается равномерность поддержания кислородного потенциала в узком разрешенном диапазоне. Чтобы обеспечить работоспособность тепловыделяющих элементов, необходимо найти оптимальное для заданного уровня и диапазона изменения температур содержание кислорода в теплоносителе и стабильно поддерживать его на этом уровне в течение всего срока эксплуатации реакторной установки. Перед конструкторами и исследователями стоят такие глобальные вопросы:

1. Как влияет облучения в реальных реакторных условиях на поведение в свинце на тепловыделяющие элементы и топливную композицию?
2. Каков уровень работоспособности конструкционных материалов в свинце при принятой температуре и при высоких дозах облучения нейтронами?

## Выбор материала для оболочек ТВЭЛ.

Ферритно-мартенситные стали с содержанием хрома 9-12% в настоящее время являются приоритетными кандидатными материалами для оболочек и чехлов быстрых реакторов, первой стенки термоядерных реакторов так как характеризуются малой наведенной активностью, низким вакансионным распуханием (по сравнению с аустенитными сталями) и ползучестью, высокой степенью устойчивости к высокотемпературному и гелиевому охрупчиванию.

## Ферритно-мартенситные стали, состав и особенности. Сталь ЭП-823

Так как материал будет работать в условиях агрессивной среды расплавленного свинца, облучения потоками ионизирующего излучения и высокой температуры, то к нему существуют определенные требования, а именно, материал должен быть коррозионно стойким, радиационно стойким и жаропрочным. В соответствии с такими условиями работы нужно выбрать такие легирующие элементы, которые смогут обеспечить нужные характеристики выбранному материалу.

Легирующие элементы:

1. Углерод. Концентрации выбираются таким образом, чтобы получить ферритную фазу. Кроме этого, углерод образует карбиды с высокой прочностью межатомных связей.
2. Хром. Добавляют в сталь для того, чтобы повысить коррозионную стойкость.
3. Молибден. Повышает сопротивление стали к ползучести при высоких температурах.
4. Ванадий. Обеспечивает устойчивость стали к перегреву. Измельчает зерно и повышает прочность и вязкость
5. Вольфрам. Совместно с углеродом способствует образованию карбидов и мартенсита, что приводит к высоким значениям твердости и увеличивает износостойкость.
6. Бор. Добавка бора к легированным сталям позволяет значительно снизить степень их легированности такими элементами, как хром, никель и молибден, при одновременном сохранении необходимого уровня прокаливаемости и других механических свойств.

Состав стали представлен в таблице 2.2. Ферритно-мартенситные стали обладают такими преимуществами, как слабая подверженность распуханию под действием нейтронного облучения, более высокая теплопроводность и меньший коэффициент термического расширения [5]. С другой стороны, они подвержены низкотемпературному охрупчиванию и имеют меньшую стойкость к повышенным температурам [6].

Таблица 2.2 – Химический состав ферритно-мартенситной стали ЭП-823 [6]

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Марка стали | Содержание основных легирующих элементов, мас. % | | | | | | | |
| 16Х12МВСБФР  (ЭП-823) | C | Cr | Mo | V | W | Nb | B | Другие |
| 0,14-0,18 | 10,0-12,0 | 0,6-0,9 | 0,2-0,4 | 0,7 | 0,2-0,4 | 0,0-0,6 | 0,5-0,8Ni; 1,1-1,3Si |

## Физико-химическое взаимодействие стали со свинцовым теплоносителем **в активной зоне реактора.**

### Механизмы окисления чистого железа при взаимодействии с кислородом.

При отсутствии облучения, то есть, в случае наличия системы сталь + теплоноситель рост оксидной пленки проходит таким образом:

* адсорбция молекулярного кислорода на чистой поверхности металла;
* диссоциация молекул кислорода на атомы и их хемосорбция;
* возникновение зародышей оксидов на локальных участках поверхности;
* формирование и рост пленки оксида;
* вынос железа через пленку, который сопровождается обратным потоком вакансий, идущих вглубь матрицы;

Далее подробно про окисление железа кислородом.

В соответствии с диаграммой состояний Fe–O при высоких температурах (𝑇> 570 °𝐶) может сформироваться оксидная пленка, содержащая три основных устойчивых оксида: непосредственно примыкающая к поверхности закись железа 𝐹𝑒𝑂 (вюстит), закись–окись 𝐹𝑒3𝑂4 (магнетит) и, затем, внешняя часть оксидной пленки 𝐹𝑒2𝑂3 (гематит).

Коррозионная стойкость стали в жидкометаллическом свинцовом теплоносителе достигается благодаря образованию на поверхности стали оксидного покрытия, препятствующего переносу компонентов, стали в теплоноситель.

### Физико-химические аспекты взаимодействия стали со свинцом.

Выделяют такие факторы, определяющие коррозию в свинце:

1. Металлургическое взаимодействие, непосредственно связанное со свойствами конструкционного материала
   1. Состав материала
   2. Чистота материала по примесям
   3. Микролегирование
   4. Создание на поверхности материала искусственного или естественного пленочного барьера
   5. •Растворимость компонентов стали в свинце.
2. Физико-химические свойства теплоносителя, непосредственно влияющие на коррозионную стойкость материала
   1. Неметаллические примеси в теплоносителе
   2. Уровень кислорода в свинце
   3. Растворимость компонентов стали в теплоносителе
3. Факторы, которые зависят от геометрии и параметров системы
   1. Температура
   2. Факторы гидродинамического характера

Мы же, остановимся и рассмотрим подробнее только некоторые из этих факторов.

Важным параметром в случае свинцового теплоносителя является концентрация растворенного в нем кислорода. При концентрации кислорода выше коррозионная активность свинца резко увеличивается.

Поскольку сталь имеет сложный химический состав, растущая пленка имеет неоднородный по толщине состав и именно это в значительной степени влияет на качество и стойкость покрытия.

## Обоснование выбора компьютерного моделирования как основного метода исследования.

Как было показано ранее, окисление стали в окружении жидкометаллического теплоносителя – сложный, многостадийный процесс, и если взаимодействие стали со свинцом хоть как-то изучено, то влияние облучения на процесс роста оксидной пленки совершенно не ясен. Такие исследования не проводились по нескольким причинам:

1. Дороговизна исследований. Для облучения образцов нужно иметь высокоэнергетический нейтронный источник вкупе со свинцовым теплоносителем, который будет омывать образец. То есть, нужен готовый исследовательский реактор.
2. Время исследований. Пленка растет довольно быстро, и если нужно исследовать начальные стадии процесса окисления, то такое исследование невозможно реализовать физически так как такой процесс занимает слишком короткий промежуток времени.
3. Невозможность поддерживать постоянные условия испытания. Тут имеется ввиду, что для построения хоть какой-то вразумительной модели нужно «накопить статистику». В реальных исследованиях даже малые доли отклонения от заданных параметров, к примеру, состав стали или флюенс нейтронов, могут приводить к совершенно разным результатам.

Таким образом мы приходим к очевидному выводу, что нужно использовать компьютерное моделирование. Оно имеет ряд преимуществ, а именно:

1. Возможность контроля всех параметров системы.
2. Возможность наблюдения начальных стадий окисления.
3. Дешевизна исследований.

### Постановка компьютерного эксперимента.

Теперь, поставлена задача: «Как свинец взаимодействует с хромистой сталью под облучением?». Такую задачу следует разбить на подзадачи:

1. Расчет энергетически выгодных состояний и положений при подлете молекулы кислорода к поверхности чистого железа и дальнейшем ее движении по решетке.
   1. Адсорбция молекулы кислорода на поверхности чистого железа. Её диссоциация.
   2. Движение атомарного кислорода по решетке железа.
2. Моделирование эволюции роста оксидной пленки на поверхности стали.
   1. Рост оксидной пленки на поверхности чистого железа.
   2. Рост оксидной пленки на поверхности железо+12%хрома.
   3. Рост оксидной пленки на поверхности железо+30%хрома.
   4. Рост оксидной пленки на поверхности железо+хром+алюминий.
3. Моделирование облучения высокоэнергетическими частицами.
   1. Каскад в чистом железе.
      1. Каскад в объеме чистого железа.
      2. Каскад на поверхности чистого железа.
   2. Каскад в окисленном железе.
      1. Каскад в окисленном железе.
      2. Каскад в окисленном железе+12%хром.
      3. Каскад в окисленном железе+30%хром.
      4. Каскад в окисленном железе+хром+алюминий.

# Метология исследований

## Компьютерное моделирование.

Свойства истинных кристаллических веществ определяются присутствием и поведением содержащихся в них дефектов [12]. Эти дефекты включают вакансии, межузельные атомы, атомы примесей, выпавшую фазу, дислокации, дефекты упаковки, границы зерен, трещины и т.д. В физическом смысле дефект кристаллической решетки — это область, где регулярность кристаллической структуры нарушена. Если это нарушение локализовано, дефект называется точечным; в остальных случаях он называется линейным дефектом, плоским или объемным в зависимости от формы рассматриваемого нелокального нарушения.

Невозможность получения подобных результатов с помощью аналитических методов связана прежде всего с тем, что при анализе атомных конфигураций дефектов исследователь сталкивается с проблемой многих тел. Численное моделирование, теряя в общности подхода, снимает эту трудность. С его помощью удается разобраться в поведении непериодических атомных ансамблей, составляющих дефект и включающих в себя от десятков до миллионов взаимодействующих между собой атомов.

В настоящее время в физике конденсированного состояния существует несколько основных методов компьютерного моделирования структурно-энергетических трансформаций на атомном уровне: динамический метод (метод молекулярной динамики), вариационный метод (или метод молекулярной статики), метод статистических испытаний (или метод Монте-Карло) и их различные сочетания.

Если расположить современные методы моделирования, используемые в физике, по возрастанию размеров моделируемых систем и времени моделирования, то картина получится следующей:

1. Ab initio методы.
2. Ab initio методы, использующие приближения
3. Методы использующие полуэмпирические потенциалы
4. Метод Монте-Карло
5. Методы конечных элементов

### Энергии и силы

В физике вообще и в микросистемах в частности главным параметром является энергия, будь то средняя кинетическая энергия по всей системе () или потенциальная энергия (U), потому как именно энергия есть одним из интегралов движения замкнутой системы [14]. Системы, в которых энергия сохраняется в процессе их эволюции называются консервативными. В консервативных системах полная энергия E = T + U это суммы кинетической, зависящей от скоростей и потенциальной, зависящей от координат энергий. Во время моделирования очень важно следить за этими показателями. Как только полная энергия, рассчитанная в любой (кроме начального) момент моделирования, перестает быть равной самой себе в начальный момент – это значит, что в системе есть потери энергии или что моделирование больше не может правильно и точно описывать реальные системы.

В компьютерном моделировании допускаются незначительные потери, но такие, которые бы не нарушали общую картину, чтобы в двух соседних моментах времени не было резких скачков по энергии. Плавность перетекания (без скачков) полной энергии из одного момента времени в соседний достигается уменьшением шага моделирования, но тут, опять же, появляется проблема, связанная с тем, как сильно нужно уменьшить такой шаг. Обычно руководствуются подходом, который говорит, что уменьшение шага не должно увеличивать время моделирования до недель.

Сила, в свою очередь есть производная от энергии (импульса, но не суть важно). В зависимости от того как именно будет рассчитана сила, так и будут сдвигаться атомы во время моделирования. С другой стороны, положение атомов определяет энергию системы.

Эти два параметра (сила и энергия) взаимосвязаны. Именно поэтому во время моделирования так важно за ними следить и контролировать динамику их изменений.

### Молекулярная статика.

Молекулярная статика (МС), или, как еще называют этот метод, вариационный метод, вполне применим для изучения статических атомных конфигураций, связанных с точечными дефектами и дефектами, имеющими малый объем. Однако этот метод не так хорошо применим к изучению линейных и плоских дефектов, и существует тенденция использовать динамический, а не вариационный метод при изучении, например, дислокации, дефектов упаковки, границ зерен и трещин. Все это верно, поскольку нет гарантии, что вариационный метод будет сходиться к конфигурационному состоянию с наименьшей энергией, а не перейти к метастабильному состоянию. В случае простых дефектов или небольших составных дефектов затруднения могут встретиться только при изучении вопроса о том, как использовать метод. Однако, если рассматриваются сложные дефекты, это может вызвать серьезные трудности, так как при этом возможно большое число метастабильных состояний. Тем не менее, за исключением сложных дефектов, вариационный метод является чрезвычайно полезным исследовательским инструментом для расчета энергий взаимодействия и миграции точечных дефектов. Вариационный метод моделирования позволяет получить важнейшие характеристики точечных дефектов, в том числе определить энергии активации перемещения многих из них.

Таким образом молекулярная статика – метод компьютерного моделирования, который реализует нахождение конфигурации атомной системы с минимальной энергией. Это математические методы минимизации для конкретного случая, когда минимизируемой функцией является полная потенциальная энергия системы. Саму же энергию удобно рассматривать как многомерную поверхность, заданную на пространстве всех атомных координат (саму область изменения всех атомных координат принято называть фазовым пространством). Получаемое в результате минимизации энергии расположение атомов физически представляет собой равновесную структуру, которую атомная система приняла бы при температуре абсолютного нуля.

Становится понятно, что таким методом можно пользоваться для моделирования одномоментных состояний систем, например, для симуляции подлета молекулы кислорода к поверхности и дальнейшей её диссоциации, а также для моделирования прохождения атома кислорода по решетке железа.

### Молекулярная динамика.

Исходной посылкой метода молекулярной динамики (МД) является хорошо определенное микроскопическое описание физической системы [9]. Она может состоять из нескольких или многих тел и описываться гамильтонианом, лагранжианом или непосредственно уравнениями движения Ньютона. Метод МД вычисляет характеристики системы используя уравнения движения, причем позволяет получать как статические, так и динамические характеристики.

Метод молекулярной динамики по сравнению с другими методами компьютерного моделирования обладает несколькими важными преимуществами. Во-первых, он позволяет решать задачи, касающиеся проблем структурно-энергетических трансформаций как в кристаллических, так и в некристаллических материалах, деформации и аморфизации атомных систем в условиях температурно-силовых воздействий. Во-вторых, он дает возможность соизмерять динамику исследуемых процессов с реальным временем.

Алгоритмы, позволяющие интегрировать уравнения движения, обычно построены на методе конечных разностей. Этот метод заключается в следующем: на пространственно-временной плоскости выбирают конечное число точек, которые образуют сетку с шагом по времени . Если значения в узлах этой сетки в момент времени известны, то схема интегрирования позволяет определить значения в узлах в момент времени . Таким образом, повторяя процедуру, можно проследить эволюцию системы на всем необходимом временном интервале.

Одним из самых используемых алгоритмов является алгоритм Верле [8]. Данный алгоритм основан на разложении в ряд Тейлора третьего порядка для атомных позиций в моменты времени и :

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |
|  |  | () |

Складывая эти уравнения, получаем основное выражение алгоритма Верле:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Также, вычитая эти уравнения можно получить скорость:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

Как видно из уравнений, для нахождения следующей позиции атома, необходимо знать две его предыдущие позиции по времени. Следовательно, данный алгоритм нельзя применять на первом шаге интегрирования уравнения.

Устойчивость численного решения можно контролировать, следя за полной энергией и убеждаясь, что она не ушла от своего первоначального значения. Как правило, алгоритм Эйлера не может обеспечить сохранение энергии на временах, рассматриваемых при моделировании молекулярной динамики.

Для совершения первого шага используются другие методы, например, скоростной алгоритм Верле [8].

В скоростном алгоритме Верле для вычисления координат, скоростей и ускорений атомов на шаге используются следующие соотношения:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |
|  |  | () |
|  |  | () |
|  |  | () |

В данном алгоритме формула () является самой важной поскольку на каждом шаге ускорение определяется с помощью градиента от потенциала взаимодействия, а он, как будет показано далее, является если не самым, то одним из самых главных параметров компьютерного моделирования.

## Основные приближения, используемые во время моделирования.

### Статистические ансамбли.

Статистическим ансамблем физической системы называется набор всевозможных состояний данной системы, отвечающих определённым критериям. Примерами статистического ансамбля являются:

1. Микроканонический ансамбль (N, V, E) в котором рассматривают замкнутые изолированные системы, в которых фиксированы число частиц N, объем V и полная энергия E. На микроскопическом уровне существует бесконечное число различных способов, или конфигураций, в которых может быть реализовано данное макросостояние. Большинство физических систем не являются полностью изолированными. Они могут обмениваться энергией и частицами с окружающей средой. При этом полагают, что рассматриваемая система мала по сравнению с окружающей ее системой, и любое изменение характеристик малой системы не сказывается на состоянии большой.
2. Канонический ансамбль, описывающий состояния системы с постоянным числом частиц N, объемом V (или давление P) и температурой T. Способен обмениваться энергией с окружением.
3. Большой канонический ансамбль (T, V, μ), способен обмениваться и энергией, и частицами. Его состояние задается температурой Т, объемом V и химическим потенциалом μ. Расчет термодинамических характеристик, как правило, проводится в рамках канонического ансамбля (NVT, NPT).

Так как исследуемая система обменивается энергией с окружающей средой имеет постоянный объем и постоянное количество частиц, то ансамблю, который будет моделироваться – NVT, или канонический.

### Термостат.

Для того, чтобы нагреть систему до необходимой температуры и поддерживать эту температуру в процессе моделирования, необходимо установить тепловой контакт системы с большим тепловым резервуаром. При этом вероятность нахождения системы в определенном энергетическом состоянии определяется распределением Больцмана, а импульсы распределены по закону Максвелла-Больцмана [8]:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

При таком распределении связь между кинетической энергией и температурой записывается в следующем виде:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

где угловые скобки указывают на усреднение по всему атомному ансамблю. Алгоритмы, поддерживающие среднюю кинетическую энергию на уровне, соответствующей заданной температуре называют термостатами.

При расчетах в данной работе использовался термостат Берендсена [10]. Данный термостат моделирует взаимодействие теплового резервуара с системой путем добавления в уравнения движения дополнительной силы трения:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | , | () |

При этом коэффициент *μ*(*t*) выбирается таким образом, чтобы сила обеспечила изменение энергии по следующему закону:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

где *Е* - энергия изолированной системы; – характерное время взаимодействия системы с резервуаром (время релаксации системы до температуры резервуара), в данной работе взято равным 1 пс, так как изучается металл; *K*- константа, равная средней кинетической энергии, соответствующей температуре резервуара;

*EK* -кинетическая энергия системы, задающей температуру *T*:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | () |

где N-число всех частиц.

Термостат применяется только к поступательным степеням свободы частиц, потому как это важно для частиц конечного размера, которые имеют вращательные степени свободы [13].

Для симуляции NVT ансамбля будет использоваться NVE (микроканонический) ансамбль + термостат Берендсена.

### Периодические граничные условия

Так как невозможно решать уравнения для макромасштабных твердых тел из-за ограничения компьютерных мощностей (в одном моле вещества содержится NA≈1023 атомов для каждого из которых пришлось бы решать уравнения движения) приходится прибегать к некоторым упрощениям. Одним из таких упрощений является введение периодических граничных условий. Периодическими граничными условиями называются такие условия, при которых частица при достижении одной из границ расчетной ячейки (пространства) переносится на противоположную границу. Все остальное бесконечное пространство заполняется аналогичными копиями исходной ячейки. Так, в случае плоскости, ее окружают восемь идентичных плоскостей (рисунок.). В трехмерном пространстве – двадцать шесть (если все границы периодические).

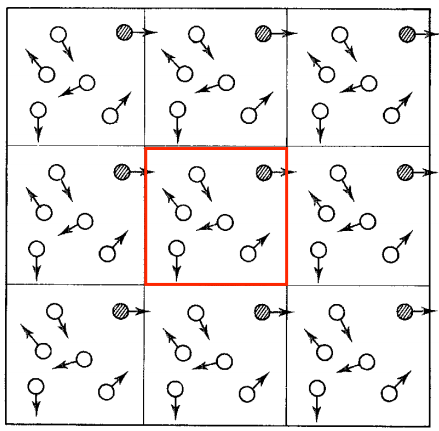


Рисунок – Графическое изображение граничных условий для двумерного случая (красным выделена расчетная ячейка)

### Потенциалы.

Важным аспектом моделирования смешанной системы металл-оксид является выбор корректного потенциала межатомного взаимодействия. Действительно, при моделировании чисто металлической системы стандартным является использование потенциалов, зависящих только от положений атомов. При этом полная энергия системы, состоящей из *N* атомов, описывается с помощью разложения:

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

где *U*1 - одночастичный потенциал, связанный с внешними полями или граничными условиями. *U*2 - двухчастичный (парный) потенциал взаимодействия между атомами без учета других атомов, *U*3 - трехчастичный потенциал взаимодействия между тройками атомов с номерами *i,* *j* и *k* и т.д.

С другой стороны, для описания керамических материалов с ионно-ковалентной связью используются потенциалы совершенно другого типа, явно учитывающие силы кулоновского взаимодействия межу атомами. В результате, ни те, ни другие типы потенциалов не пригодны для описания смешанных систем, где в одной части системы доминирует металлическая связь, а в другой - ионно-ковалентная. Однако исследуемая система оксид-железо имеет как металлические связи, так и ионные. Следовательно, используемый потенциал должен автоматически обеспечивать тот или иной заряд каждого атома в зависимости от его локального химического окружения. В последнее время появился ряд потенциалов, обеспечивающий такую возможность, хотя количество систем, для которых такие потенциалы уже существуют, достаточно ограничено. Поэтому первоочередной задачей моделирования был литературный поиск потенциалов, подходящих для конкретных исследуемых систем: Fe-O, Fe-Cr-O, Fe-Cr-Al-O и их тестирование.

Поиск выявил три подходящих потенциала, описанных в работах [1, 2, 3]. Однако тестирование потенциала, описанного в работе [1], продемонстрировало неустойчивость в электростатической составляющей при моделировании решетки чистого железа, что может быть связано с некорректным описанием самого потенциала. Потенциал, представленный в работе [3], позволил успешно воспроизвести структуру оксида (магнетит), но продемонстрировал потерю устойчивости решетки магнетита при нагреве. Само по себе это не свидетельствует о непригодности потенциала и связано скорее всего с неполной реализацией потенциала в используемом программном МД продукте. Тем не менее, от использования этого потенциала пришлось отказаться, поскольку переделка программы LAMMPS представляет собой слишком серьезную работу. Более предпочтительным представилось использовать потенциал из работы [2], при тестировании которого не возникло проблем, встреченных при работе с другими потенциалами. Соответственно, расчеты в данной работе выполнялись именно с ним.

Написать про второй потенциал

Используемый потенциал относится к классу потенциалов «реактивных силовых полей» (англ. Reactive Force Field или сокращенно ReaxFF). Это многочастичный потенциал, учитывающий пространственное расположение соседних атомов, включая как расстояния до соседних атомов, так и углы между химическими связями. Кроме того, явно учитывается возможность ненулевого зарядового состояния атомов в изучаемой системе, причем характерной особенностью потенциала является постоянная подстройка зарядов атомов под конкретное атомное окружение, в связи с чем его также относят к классу потенциалов с переменным зарядом.

От потенциала зависит все.

### Ab-initio моделирование

Теория функционала плотности (*англ.* Density functional theory или DFT) — это квантово-механический первопринципный (ab-initio) метод моделирования, позволяющий приближенно решить уравнение Шредингера. В основе метода заложено то, что все свойства электронной структуры в основном состоянии можно восстановить, зная только пространственное распределение одноэлектронной плотности [4]. В рамках модели DFT гамильтониан для системы валентных электронов содержит кинетическую энергию невзаимодействующих электронов, энергии взаимодействия между электронами и ядрами и обменно-корреляционного функционала, учитывающего квантово-механические и электрические корреляции в пространственном расположении электронов.

Достоинством расчётов из первых принципов является точное описание атомного взаимодействия с учётом квантовых эффектов. Недостатком — невозможность расчёта за разумное время микроскопических систем с достаточно большим числом частиц, например, атомов (практически редко более 100), а также невозможность его использования для изучения каскадообразующих процессов, динамики окисления и т.д. Поэтому данный метод обычно используется в качестве верификации подходов, используемых в молекулярной динамике. Для моделирования механизмов окисления предпочтительно использовать классическую молекулярную динамику с полуэмпирическими потенциалами.

### LAMMPS

LAMMPS – открытый код для молекулярной динамики.

Плюсы:

1. Простота написания скриптов и низкий порог вхождения.
2. Возможность распараллеливания.
3. Полная документация по программе.

## Обработка и визуализация выходных данных.

### Пакет Ovito.

Замечательная вещь.

### Пакет Origin.

Лучше, чем Excel.

# Компьютерный Эксперимент

## Расчет энергетически выгодных состояний.

При достижении поверхности молекула диссоциирует и инкорпорируется в кристаллит железа, что сопровождается резким уменьшением энергии системы. При дальнейшем протягивании атома кислорода (уже потерявшего второй атом из молекулы, который остался вблизи поверхности) наблюдается периодическое изменение энергии, связанное со смещением атомов матрицы вблизи траектории перемещаемого атома кислорода со своих позиций.

Кислород движется по решетке по октаэдрическим позициям

## Моделирование эволюции роста оксидной пленки на поверхности стали.

Молекулярно-динамическое моделирование продемонстрировало высокую эффективность захвата кислорода из газовой фазы как чистым железом, так и сплавом Fe-12%Cr. Однако в обоих случаях эффективно преобразуются в оксид только несколько поверхностных атомных слоев металла, после чего рост оксида резко тормозится. Влияние хрома сводится в основном к замедлению процесса формирования первичной оксидной пленки и уменьшению ее толщины. Кристаллическая структура образующего первичного оксида не является магнетитом, а значительно больше напоминает вюстит (FeO).

## Моделирование облучения высокоэнергетическими частицами.

Облучение высокоэнергетическими частицами особо не влияет на характер роста оксидных пленок. При отсутствии пленки на поверхности чистого железа происходит распыление поверхности. Пленка блокирует распыление.

# Список использованных литературных источников

1. X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, A charge transfer ionic–embedded atom method potential for the O–Al–Ni–Co–Fe system, J. Phys.: Condens. Matter 17, 2005, 3619–3635c.
2. M. Aryanpour, A. C. T. van Duin, J. D. Kubicki, Development of a Reactive Force Field for Iron-Oxyhydroxide Systems, J. Phys. Chem. A 2010, 114, 6298–6307c.
3. Vikas Tomar, Min Zhou, Classical molecular-dynamics potential for the mechanical strength of nanocrystalline composite fcc Al+α-Fe2O3, Phys. Rev., 74, 2006, 174116.
4. Кон В. Электронная структура вещества–волновые функции и функционалы плотности, Успехи физических наук, 172, 2002, 1– 15c.
5. Воеводин В. Н., Неклюдов И. М. Проблемы радиационной стойкости конструкционных материалов ядерной энергетики // Вісник Харківського Університету. Серія фізична «Ядра, частинки, поля». – 2006. – С. 3 22.
6. Калин Б.А., Платонов П.А., Тузов Ю.В., Чернов И.И., Штромбах Я.И. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. В 7 т. // Под общей ред. Б.А. Калина. Том 6. Конструкционные материалы ядерной техники/– М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – 640 с.
7. Бекман И.Н. Перспективные ядерные реакторы // Наука и материалы – 1985.– С. 22-28.
8. Ганченкова М.Г., Калин Б. А., Григорьев Е.Г., Соловьев Г.И., Удовский А.Л., Якушин В.Л. Физическое материаловедение: Учебник для вузов. В 7 т. // Под общей ред. Б.А. Калина. Том 4. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование. /– М.: НИЯУ МИФИ, 2012. - 624 с.
9. Heermann D. W. Computer-Simulation Methods //Computer Simulation Methods in Theoretical Physics. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1990. – С. 8-12.
10. Berendsen H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath //The Journal of chemical physics. – 1984. – Т. 81. – №. 8. – С. 3684-3690.
11. van Gunsteren W. F., Berendsen H. J. C. Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1990. – Т. 29. – №. 9. – С. 992-1023.
12. Назаров А.В. Компьютерное моделирование в конденсированных средах. Учебное пособие. МИФИ, 2012. – 74 с.
13. Plimpton S. et al. LAMMPS user’s manual //Sandia National Laboratory. – 2018.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Механика. – 1958.