

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА β -Zr ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2024 г. Д. А. Конов^{а,*}, К. П. Сиднов^а, Р. И. Синяков^а, М. П. Белов^а

^аНИТУ МИСИС, Ленинский пр-т, 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

*e-mail: dkonov@misis.ru

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 05.05.2024 г.

Методом классической молекулярной динамики с применением момент-тензорного потенциала меж-атомного взаимодействия были исследованы диффузионные свойства чистого ОЦК β -Zr в диапазоне температур 1800–2100 К. Использованный потенциал был предварительно обучен на данных перво-принципных расчетов и верифицирован путем сравнения расчетных величин с доступными экспериментальными и теоретическими данными. Построенный потенциал воспроизводит температурный фазовый переход из ГПУ α -Zr в ОЦК β -Zr, экспериментальные значения коэффициента термического расширения и коэффициента диффузии, а также рассчитанные из первых принципов уравнения состояния обеих фаз при низких температурах. Получена зависимость коэффициента самодиффузии в цирконии в зависимости от деформации в диапазоне от -3% до 3% . Показано, что плавление искаженной структуры может происходить при температуре ниже температуры плавления недеформированного кристалла.

Ключевые слова: цирконий, коэффициент диффузии, деформация, молекулярная динамика, машинно-обученный потенциал межатомного взаимодействия

DOI: 10.31857/S0015323024080069 EDN: JWNZLK

ВВЕДЕНИЕ

Диффузия в материалах влияет на протекающие огромное число различных процессов от фазовых превращений до разрушения кристаллической решетки. Обычно при эксплуатации материалов в реальных условиях происходит их нагружение, элементы конструкций испытывают различные напряжения, которые приводят к деформациям, а изменения в структуре материала могут влиять на скорость протекания диффузионных процессов. Например, в работах [1, 2] рассматривается влияние приложенного к образцам ванадия и нанокристаллического железа напряжения на коэффициент диффузии атомов водорода и азота соответственно. В последнее время также активно изучается обратный эффект, когда диффузия индуцирует напряжения и деформацию электродов, что в конечном итоге приводит к разрушению аккумуляторов при многократном повторении циклов зарядки–разрядки [3–6]. В работе [7] показано, что приложенное напряжение может вызывать плавление материала посредством диффузии. Коэффициент диффузии зависит также

от анизотропии в материалах, что было показано для α -Zr (ГПУ) с помощью метода Монте-Карло в работе [8]. Результаты экспериментального исследования диффузионных процессов в чистом Zr в диапазоне температур от 1400 до 1800 К приводятся в работе [9]. Авторами была установлена зависимость коэффициента диффузии в β -Zr (ОЦК) от температуры и рассчитана энергия активации. Моделирование процессов диффузии через межзеренные границы, диффузии кластеров собственных междоузельных атомов и самодиффузии методом классической молекулярной динамики успешно проводится для различных металлов, например, титана, ниобия и ванадия [10–12]. С помощью такого моделирования рассчитывают коэффициенты и энергии активации процесса диффузии, стабильность межзеренных границ и энергию образования точечных дефектов в материале. В работе [13] методами молекулярной динамики было показано, что гидростатические и сдвиговые деформации влияют на диффузию междоузельных дефектов в ОЦК-железе и ванадии. В работе [14] была построена модель кручения под высоким

давлением для сплавов Cu–Co, показывающая влияние возникающей деформации на фазовые превращения в сплаве.

Таким образом, диффузия может оказывать существенное влияние на механические и прочностные свойства различных материалов. Исследование данного влияния особенно актуально для металлов, составляющих основу широко применяемых конструкционных сплавов. В то же время некоторые металлы обладают уникальными характеристиками, но требуется углубленное изучение их поведения в различных условиях для разработки улучшенных сплавов на их основе. Так, например, цирконий и сплавы на его основе являются перспективной заменой титановым сплавам в качестве материала для имплантатов из-за низкой цитотоксичности, отсутствия мутагенности и канцерогенности, а также высокой биосовместимости и коррозионной стойкости [15]. Сплавы на основе Zr, такие как Zircaloy-2 и Zircaloy-4 [16], а также $\alpha+\beta$ -сплав Zr–2.5Nb [17] используются в ядерной промышленности в качестве материалов для реакторов, благодаря низкому сечению захвата нейтронов.

Цирконий является $4d$ -металлом, находится в одной группе с титаном и обладает схожими с ним свойствами. Так же, как и титан, цирконий может существовать в трех кристаллических модификациях: низкотемпературном α -Zr, высокотемпературном β -Zr и гексагональной ω -фазе, которая образуется под давлением. При отсутствии давления температура фазового перехода из α -фазы в β -фазу составляет 1135 К [18], а температура плавления β -Zr – 2128 К [19]. В работе [20] продемонстрировано, что сплавы β -Zr обладают более высокой износостойкостью и эластичностью по сравнению с α - и $\alpha+\beta$ -сплавами. В работе [21] было проведено исследование бинарных циркониевых β -сплавов с использованием первопринципных расчетов методами EMTO-CPA и PAW-SQS, которое показало разнообразие упругих характеристик, которые могут быть получены при легировании $3d$ -, $4d$ - и $5d$ -металлами. В работе [22] был проведен анализ фазовых переходов для сплавов β -Zr. Одной из интересных систем для исследований является твердый раствор Ti–Zr, в котором был обнаружен эффект памяти формы [23].

Среди различных методов расчета свойств материалов первопринципные методы на основе квантово-механических вычислений [24] в рамках теории функционала электронной плотности имеют особое значение [24, 25], так как

позволяют рассчитывать свойства материалов с высокой точностью. Однако подобные задачи требуют значительных вычислительных затрат, а их прямое использование не всегда является наиболее рациональным подходом к моделированию материалов. Одним из способов ускорения подобных расчетов является переход от первопринципных методов учета межатомного взаимодействия к использованию модельных потенциалов в рамках классической молекулярной динамики.

В последнее время широкую популярность приобрели т.н. машинно-обучаемые потенциалы, сочетающие в себе высокую точность моделирования в рамках классической молекулярной динамики на уровне, сопоставимом с первопринципными расчетами, при значительно меньшей ресурсоемкости вычислений. В частности, метод МТП (Moment Tensor Potential) [26, 27] позволяет получить потенциал на основе информации о кристаллических структурах и вычисленных для них энергий, сил и напряжений из первопринципных расчетов. Полученный потенциал может быть затем использован для симуляций в рамках классической молекулярной динамики, с использованием программного пакета LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator) [28].

В общем случае алгоритм обучения потенциалов заключается в том, что к начальной обучающей выборке, полученной в результате расчетов в рамках первопринципной молекулярной динамики, добавляются отобранные конфигурации из классической динамики, улучшая потенциал с каждым шагом (активное обучение).

В данной работе были проанализированы фазовые превращения, температурное расширение и диффузионные свойства β -Zr при различных температурах и деформациях на основе результатов молекулярно-динамических расчетов с использованием МТП-потенциала.

МЕТОДЫ

Для обучения потенциала были использованы первопринципные расчеты с использованием псевдопотенциального подхода в сочетании с методом проекторов присоединенных плоских волн (PAW, Projector-Augmented Wave method) [29] и реализующего его программного пакета VASP (Vienna ab-initio simulation package) [24, 30–32]. Для учета обмена и корреляции в электронном газе использовано обобщенное градиентное приближение в параметриза-

ции Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) [33]. Используемый псевдопотенциал циркония включал описание 12 валентных электронов: $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$. Интегрирование в обратном пространстве проводили по сетке из $2 \times 2 \times 2$ k -точек, и энергия обрезания для базиса плоских волн была выбрана 300 эВ. В качестве начальной структуры взята релаксированная ОЦК-ячейка Zr и на ее основе построена суперячейка, содержащая 128 атомов. Обучающая выборка состояла из атомных конфигураций и соответствующих им энергий, сил и напряжений. Начальные конфигурации обучающей выборки были получены с помощью 1038 шагов первопринципной молекулярной динамики (МД) при температуре 1200 К в NPT ансамбле с шагом 1 фс. Данные атомные конфигурации представляют собой термически возбужденные ОЦК-структуры (“снимки” молекулярной динамики). Затем проведено обучение потенциала на выборках разного размера, составленных из полученных ранее 1038 конфигураций. После этого на основе анализа ошибок обучения было выбрано оптимальное количество конфигураций началь-

ной обучающей выборки путем сравнения средней абсолютной и квадратичных ошибок предсказания полной энергии, сил и напряжений. В результате в начальную обучающую выборку было отобрано 400 конфигураций.

После обучения потенциала на начальной выборке точность потенциала была улучшена с помощью активного обучения. Процесс активного обучения состоял из циклического повторения этапов (рис. 1): (i) генерации новых термически возбужденных структур (“снимков” молекулярной динамики) с помощью классической молекулярной динамики, реализованной в программном пакете LAMMPS с использованием текущей версии обучаемого потенциала; (ii) отбора структур из набора сгенерированных с помощью двух разработанных алгоритмов, описанных ниже; (iii) пересчета энергий, сил и напряжений для структур в рамках первопринципных методов; (iv) добавления структур и соответствующих энергий, сил и напряжений в обучающую выборку; (v) дообучения потенциала. Отметим, что во время процесса активного обучения симметрию добавляемых структур не

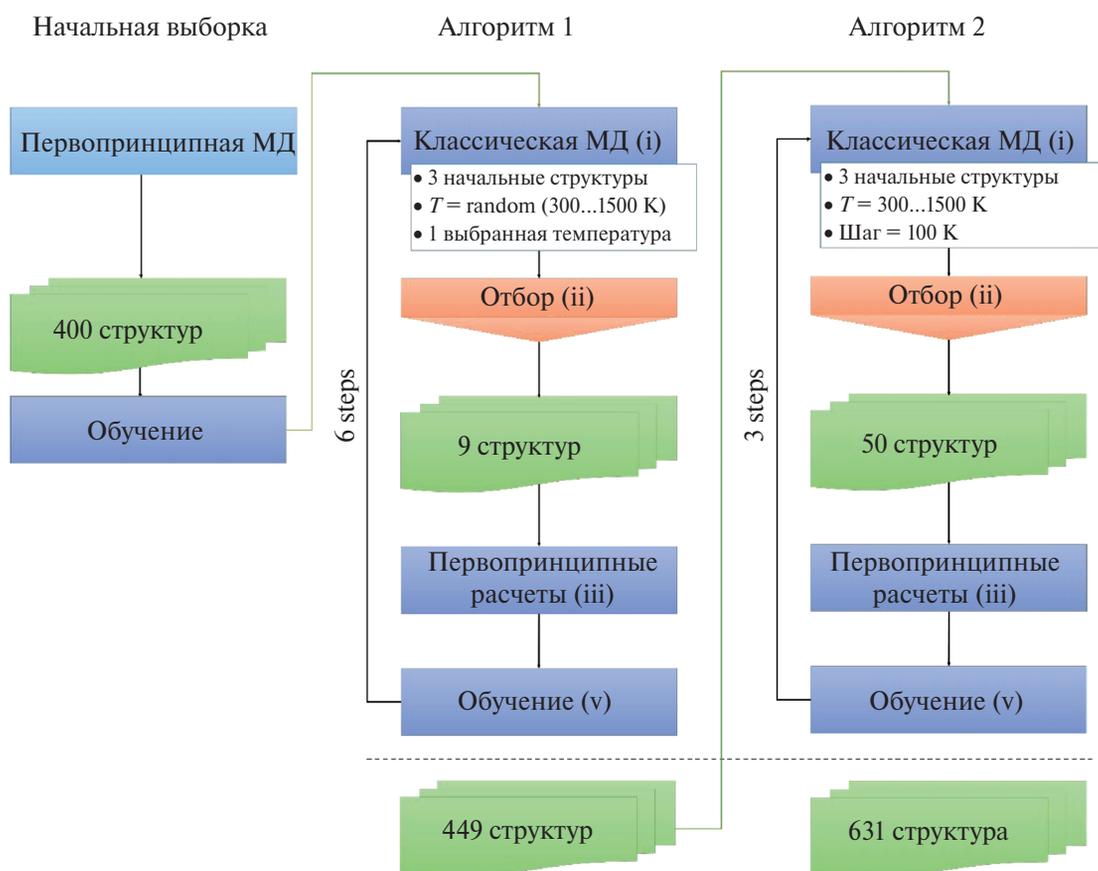


Рис. 1. Схема процесса обучения потенциала.

контролировали. Всего было проведено 9 шагов активного обучения. Схема процесса обучения потенциала приведена на рис. 1.

В первом алгоритме на каждом шаге активного обучения (рис. 1, “Algorithm 1”) для генерации новых конфигураций для добавления в обучающую выборку выполняли три расчета в рамках классической молекулярной динамики (рис. 1, “Algorithm 1 – Classical MD (i)”), где был использован МТП потенциал, полученный на предыдущем шаге обучения. Начальные структуры для указанных расчетов были представлены одной неискаженной структурой и двумя искаженными при наложении тензора деформации (1) на вектора решетки ($\eta = -0.02, 0.02$):

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \eta & \eta/2 & 0 \\ \eta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где η – величина искажения.

В результате каждого из трех расчетов были получены наборы структур, которые сравнивали со структурами, уже добавленными в обучающий набор. Для сравнения структур был использован “MaxVol” алгоритм [26], имплементированный в программном пакете “MLIP-2”. Результатом оценки структуры является рациональное положительное число, такое, что при его значении менее 1 оцениваемая структура считается уже учтенной в обучающем наборе. В противном случае, чем больше величина оценки, тем больше отличие оцениваемой структуры от всех структур обучающего набора. Таким образом, для каждой из трех указанных молекулярных динамик, полученную оценку анализировали как функцию от времени симуляции. Полученную функцию разделяли на три равных участка и на каждом из них были найдены локальные минимумы, соответствующие трем структурам (рис. 1, “Algorithm 1 – Selection (ii)”). Эти структуры добавляли в обучающую выборку после расчета соответствующих им энергий, сил и напряжений с помощью первопринципных расчетов (рис. 1, “Algorithm 1 – ab-initio (iii)”). При этом важно отметить, что с каждым шагом обучения потенциал последовательно уточняется, поэтому в первом алгоритме добавляется небольшое число конфигураций на каждом шаге, так как использование недообученного потенциала может приводить к генерации нереалистичных атомных конфигураций. За 6 шагов активного обучения по первому алгоритму суммарно в обучающую выборку были добавлены 49 структур.

Отличие второго алгоритма от первого заключается в расширенном наборе температур от 300 до 1800 К с шагом 100 К и отборе 50 структур на каждом шаге. Таким образом, за 3 шага было добавлено 182 структуры, а итоговая выборка атомных конфигураций для обучения потенциала содержала 631 структуру.

Предложенные алгоритмы позволяют дополнять обучающую выборку, избегая повторяющихся структур, а также обеспечивая равномерное описание возможного структурного разнообразия в выбранном диапазоне температур и деформаций.

Температура перехода из α -Zr в β -Zr определена путем проведения симуляций нагрева и охлаждения в рамках молекулярной динамики с использованием обученного потенциала в NPT-ансамбле с начальной ОЦК-суперячейкой, состоящей из 1024 атомов. Для получения равновесных структур при заданной температуре, используемых в дальнейших расчетах, также использованы молекулярно-динамические расчеты в NPT-ансамбле, содержащие 30 000 шагов. При анализе результатов участки релаксации не учитывали. Для получения равновесной структуры были усреднены конфигурации следующих 10 000 шагов (после релаксации).

Для дальнейших расчетов равновесные структуры были искажены, с применением тензора деформаций (1).

В результате были получены структуры с искажениями, соответствующими тензору деформации (1) с величинами η от -0.03 до 0.03 с шагом 0.01 на температурах от 1800 до 2100 К с шагом 100 К, на которых были проведены симуляции молекулярной динамики в NVT-ансамбле для расчета коэффициентов диффузии. Эти симуляции содержали 1 000 000 шагов с временем шага 1 фс, а коэффициент диффузии D рассчитывали на основе среднеквадратичного отклонения положений атомов:

$$\text{MSD}(t) = \frac{1}{N} \left\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle, \quad (2)$$

где $\text{MSD}(t)$ – зависимость среднеквадратичного отклонения атомов от времени; t – время симуляции; N – число атомов; $r_i(t)$ – положение i -го атома в момент времени t ; $r_i(0)$ – положение i -го атома в начальный момент времени.

Если время симуляции велико, то функция $\text{MSD}(t)$ на больших масштабах времени выглядит как гладкая прямая, но если время ограничено, то функция имеет ступенчатый вид, при

котором ступени соответствуют скачкам атомов. В связи с небольшим временем симуляции для расчета коэффициента диффузии была использована линейная аппроксимация (LA) функции $MSD(t)$. Коэффициент наклона аппроксимирующей функции $MSD_{LA}(t)$ будет определять коэффициент диффузии по формуле Эйнштейна [34]:

$$D = \frac{1}{6} \frac{dMSD_{LA}(t)}{dt}. \quad (3)$$

Такой подход позволяет оценить ошибку вычисления коэффициента диффузии, используя стандартные методы статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После обучения потенциал был верифицирован путем сравнения с экспериментальными и теоретически рассчитанными из первых принципов свойствами циркония. На рис. 2 представлены рассчитанные из первых принципов и с использованием обученного МТР потенциала уравнения состояния ОЦК- и ГПУ-фаз циркония при $T=0$ К, а также соответствующие величины: энергия основного состояния E_0 , равновесный объем V_0 и объемный модуль упругости B_0 , полученные путем подгонки расчетных данных уравнением Бирча–Мурнагана.

Из рис. 2 видно согласие расчетных данных для ОЦК-структуры. Разница энергий

основного состояния составила 1 мэВ/атом, что является типичной погрешностью первопринципных расчетов. Обученный потенциал воспроизводит равновесный атомный объем V_0 с ошибкой 0.08%, а объемный модуль упругости с ошибкой 6 ГПа, что меньше возможных ошибок расчета упругих модулей в рамках первых принципов [35]. Для ГПУ-структуры кривые, построенные по уравнению состояния, расходятся заметно сильнее. Энергия основного состояния оказывается на 19 мэВ/атом выше в случае МТР-потенциала, равновесные объемы различаются также незначительно, а объемный модуль упругости на 20 ГПа превышает соответствующее значение из первопринципных расчетов, что сравнимо с величиной возможных ошибок первопринципных вычислений упругих модулей [35]. Таким образом, обученный потенциал хорошо описывает первопринципные данные в случае β -Zr и несколько хуже в случае α -Zr. Это может быть связано с недостатком конфигураций, принадлежащих ГПУ-фазе в обучающей выборке. Тем не менее такая точность потенциала достаточна для целей данной работы, так как прежде всего исследование касается высокотемпературной области, в которой существует фаза ОЦК.

Для определения температуры фазового перехода между ГПУ α -Zr и β -Zr были проведены

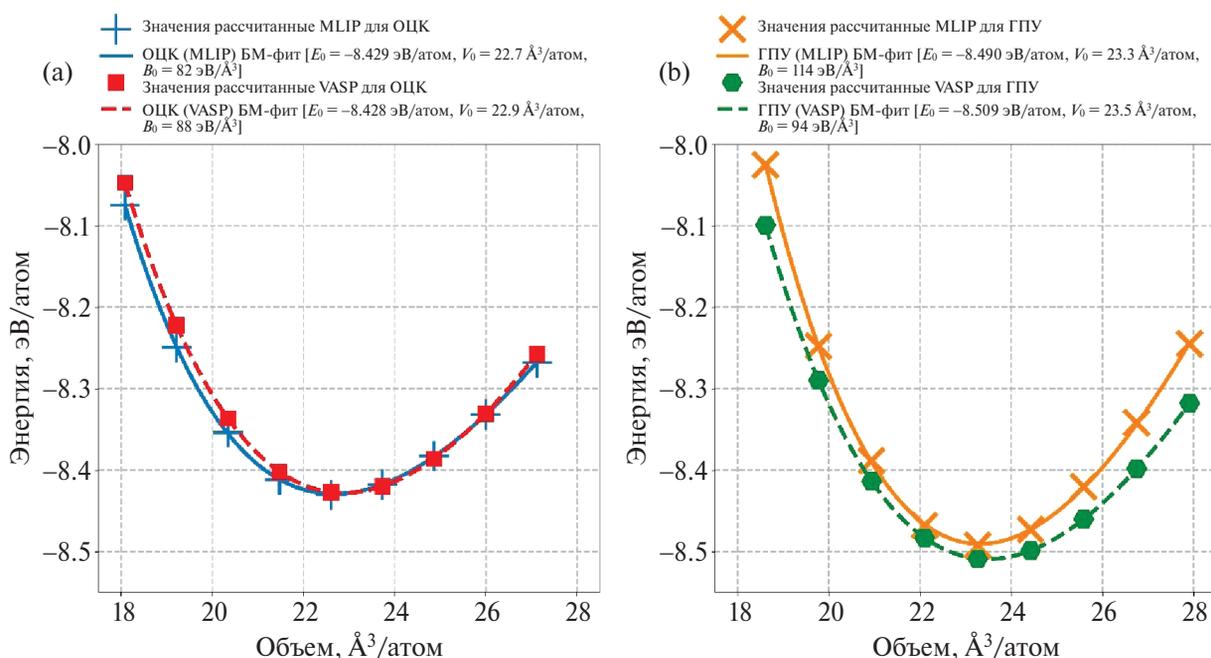


Рис. 2. Уравнения состояния Бирча–Мурнагана (БМ), полученные с помощью МТР-потенциала в рамках классической молекулярной динамики (MLIP) и первопринципных расчетов (VASP): а) для β -Zr; б) для α -Zr, а также параметры уравнения Бирча–Мурнагана E_0 , V_0 и B_0 .

молекулярно-динамические симуляции нагрева и охлаждения. На рис. 3 представлен полученный график зависимости объема кристаллической структуры от температуры.

Из рис. 3 видно, что в случае нагрева фазовый переход из α -Zr в β -Zr происходит при температуре 1193 К, что хорошо согласуется с экспериментальной температурой перехода 1135 К. В случае охлаждения, обратный переход $\beta \rightarrow \alpha$ происходит при температуре 641 К, что в результате приводит к области гистерезиса фазового перехода шириной 552 К. Схожий результат был получен в работе [36], где при симуляции охлаждения β -Zr с использованием EAM (Embedded atom model) потенциала была получена структура, близкая к ОЦК, при температуре 500 К. Такое сильное переохлаждение β -Zr требует дополнительного исследования. Оно может быть связано как с природой межатомного взаимодействия, приводящего к сохранению механической и динамической стабильности β -Zr по отношению к переходу в α -Zr, так и с неточностями описания данного взаимодействия модельными потенциалами при низких температурах. Действительно, единый EAM-потенциал может быть недостаточно точным для корректного описания обеих фаз. В случае МТР-потенциала, полученного в данной работе, мы предполагаем, что такой результат может быть связан с недостаточным количеством конфигураций α -Zr в обучающей выборке. Добавление соответствующих

конфигураций должно уменьшить температурный гистерезис. Так, в работе [37] при использовании потенциала для циркония, обученного на данных расчетов из первых принципов, для обеих фаз был получен гистерезис фазового перехода шириной 125 К. Однако стоит отметить, что в вышеупомянутой работе и других [36, 38], в которых проводили моделирование фазового перехода в Zr, в начальную обучающую выборку потенциалов были введены конфигурации как β -Zr, так и α -Zr в соответствии с заданным процентным соотношением. В данной работе в начальную обучающую выборку не вводили конфигурации α -Zr, однако они были добавлены в автоматическом режиме в процессе активного обучения. Это подтверждает перспективность данного подхода для исследования материалов с неизвестным фазовым разнообразием.

Также стоит отметить совпадающие зависимости объемов от давления при нагреве и охлаждении за пределами гистерезиса (рис. 3), из чего можно сделать вывод о том, что структуры обеих фаз на этих участках совпадают. В работе [39] экспериментально были получены усредненные коэффициенты температурного расширения для α -Zr в интервале от 298 до 1143 К и для β -Zr в интервале от 1143 до 1600 К, составившие $7.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $9.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ соответственно. Коэффициенты температурного расширения (КТР), рассчитанные по результатам анализа наибольших температурных интервалов симуляций нагрева

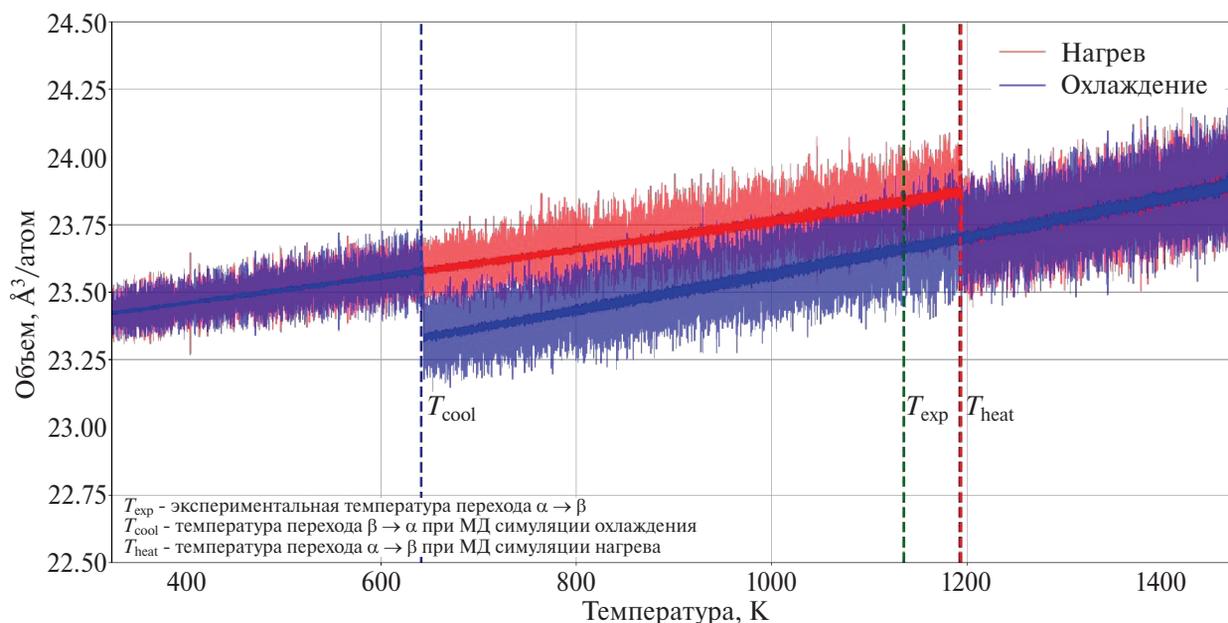


Рис. 3. График зависимости объема кристаллической структуры Zr от температуры, полученный в ходе моделирования процессов нагрева и охлаждения в рамках молекулярно-динамических расчетов.

и охлаждения, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, для α -Zr фазы КТР, полученный по результатам симуляции нагрева от 350 до 1193 К, составил $7.0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а КТР для β -Zr, рассчитанный по симуляции охлаждения в интервале от 641 до 1450 К, составил $9.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Для β -Zr были получены равновесные структуры на наборе температур и рассчитан линейный коэффициент температурного расширения для интервала от 1800 К до 2100 К, равный $10.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Сравнивая с результатами, приведенными в работе [39], КТР, рассчитанный в данной работе, хорошо согласуется с экспериментальным значением. На основе равновесных структур были получены искаженные структуры с деформацией от -3% до $+3\%$ с шагом 1% и рассчитаны коэффициенты самодиффузии. Для неискаженных структур коэффициенты диффузии приведены в табл. 1.

Полученные коэффициенты близки к экспериментальным, полученным в работе [9], что также говорит о хорошем согласии рассчитанных с помощью потенциала значений с экспериментальными результатами.

Таблица 1. Рассчитанные коэффициенты самодиффузии в Zr при высоких температурах

Температура, К	Коэффициент самодиффузии, cm^2/c
1800	$2.39 \cdot 10^{-8}$
1900	$1.48 \cdot 10^{-7}$
2000	$4.68 \cdot 10^{-7}$
2100	$1.27 \cdot 10^{-6}$

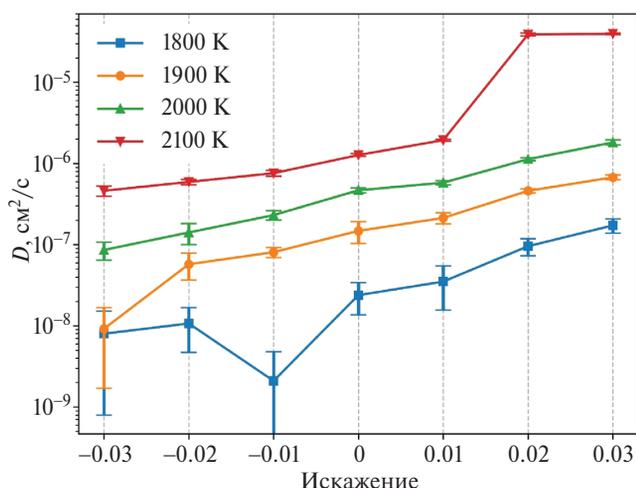


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии от искажения при температурах от 1800 до 2100 К с шагом 100 К. Ширина полуинтервалов ошибок вычисления в каждой точке соответствует правилу трех сигм.

На искаженных структурах была выявлена зависимость коэффициента диффузии от приложенной деформации. Эти зависимости для разных температур представлены на рис. 4.

Несоответствие коэффициентов диффузии общей тенденции, отраженной на рис. 4 при искажении -0.03 для температуры 1900 К и -0.01 для температуры 1800 К, может быть объяснено вероятностным характером процесса диффузии, что можно компенсировать увеличением времени моделирования и/или путем ввода в суперячейку вакансий и междоузельных атомов [40], однако это выходит за рамки данной работы. Из рис. 4 видно, что с увеличением температуры и степени деформации η величина ошибок существенно уменьшается. Это связано с увеличением числа скачков атомов за время моделирования. Достигнутую точность расчета коэффициента диффузии даже на интервале 1800–1900 К можно считать достаточной для того, чтобы продемонстрировать общую тенденцию изменения коэффициентов диффузии к увеличению при увеличении степени деформации η .

При температуре 2100 К и деформации $+1\%$ молекулярная динамика описывает как упорядоченное кристаллическое состояние, так и процесс плавления, а при искажениях $+2\%$ и $+3\%$ наблюдали мгновенный переход к расплаву. Это может указывать на компенсацию недостатка энергии, необходимой для плавления, за счет деформации. Плавление структуры при температуре 2100 К и деформации $+1\%$ подтверждается изменением радиальной функции распределения атомов, изображенной на рис. 5.

На рис. 5 изображены радиальные функции распределения, соответствующие разным участкам одной симуляции в течение 1 нс. Сохранение ярко выраженных пиков функции радиального распределения атомов на всем диапазоне парных расстояний свидетельствует о сохранении дальнего порядка атомов, тогда как их размытие и исчезновение при расстояниях более 10 \AA соответствует процессу плавления. Влияние деформации, сдвигающее начало плавления, также подтверждается результатами анализа среднеквадратичных смещений (рис. 6).

В структуре с деформацией $+1\%$ произошло плавление после 0.76 нс, что выражается в резком увеличении наклона (изломе) прямой среднеквадратичного смещения. В то же время при деформации $+2\%$ переход структуры в состояние расплава произошел на первых шагах моле-

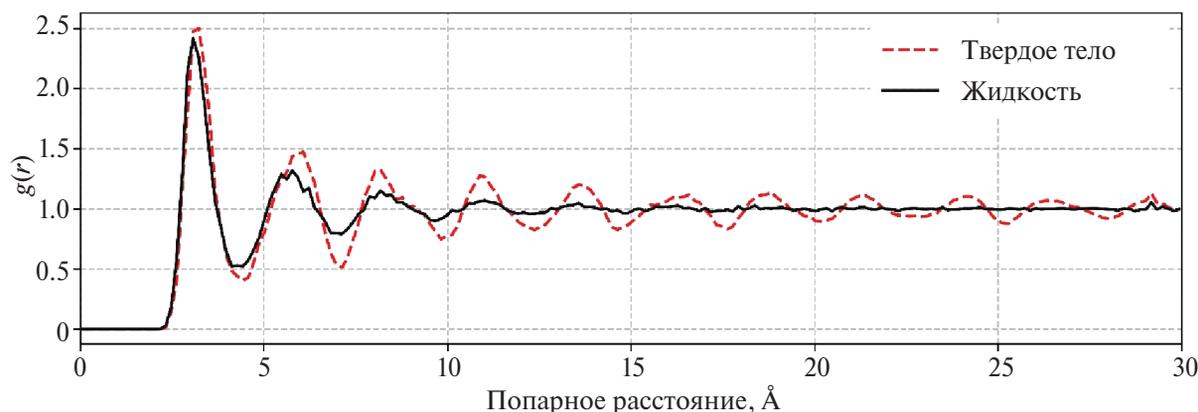


Рис. 5. Радиальные функции распределения, полученные из молекулярной динамики для Zr до и после начала плавления при температуре 2100 К и деформации +1%; черная сплошная линия соответствует расплаву; красная пунктирная линия – упорядоченному состоянию.

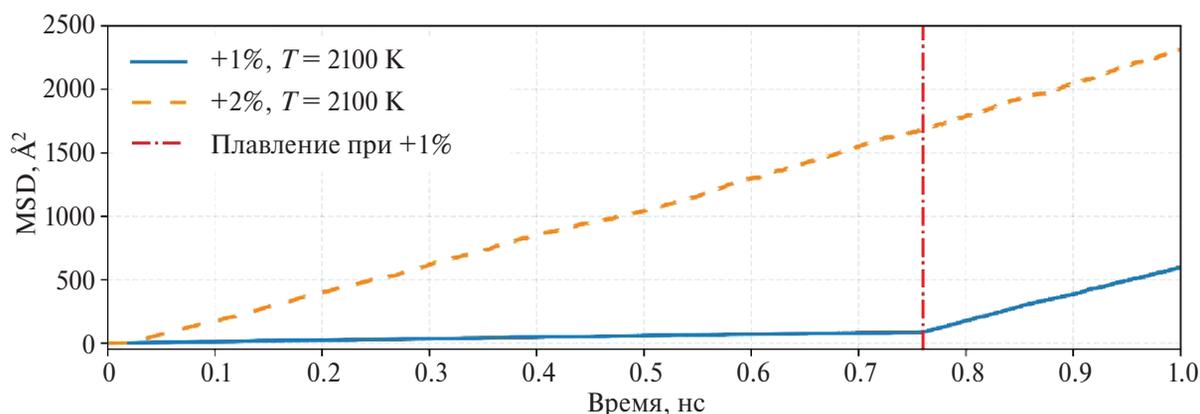


Рис. 6. Зависимость среднеквадратичного смещения (MSD) атомов β -Zr в ходе молекулярных динамик на температуре 2100 К при деформациях +1% и +2%.

кулярной динамики. Выполненное моделирование подтверждает, что деформация β -Zr влияет на скорость протекания процессов диффузии, а также приводит к плавлению на температурах ниже температуры плавления.

ВЫВОДЫ

В данной работе был применен метод активного обучения момент-тензорного потенциала межатомного взаимодействия для описания термодинамических свойств циркония. Показано, что полученный потенциал хорошо описывает как β -Zr, так и α -Zr в широком диапазоне температур, однако описание ГПУ-фазы может быть улучшено путем дообучения потенциала. Данные моделирования согласуются с рассчитанными из первых принципов свойствами ОЦК- и ГПУ-кристаллов Zr на низких температурах, таких как энергия основного состояния, равновесный объем и объемный модуль упругости. Используя полученный потенциал для класси-

ческой молекулярной динамики были рассчитаны температуры α - β -фазового перехода, составившие 641 К и 1193 К для симуляций процессов охлаждения и нагрева соответственно.

Применяемый в данной работе метод активного обучения позволяет получить потенциал, с помощью которого можно предсказывать фазовые переходы. При этом требуется информация только об одной фазе в начальной обучающей выборке, что актуально для исследования малоизученных систем с неизвестным фазовым разнообразием.

Рассчитанные свойства хорошо согласуются с доступными экспериментальными и теоретическими исследованиями, а для коэффициентов диффузии и термического расширения исследуемый температурный диапазон был расширен на более высокие температуры, по сравнению с экспериментально изученным.

Исследована зависимость коэффициента диффузии от деформации β -Zr при температурах

от 1800 до 2100 К. Показано, что коэффициент диффузии возрастает при наличии растягивающих напряжений в структуре и уменьшается при сжимающих напряжениях. Деформация структуры более 1% приводит к заметному увеличению коэффициента диффузии и при температуре 2100 К приводит к плавлению до достижения температуры плавления недеформированного кристалла.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 21-72-10105 <https://rscf.ru/project/21-72-10105/> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва). Расчеты проведены на суперкомпьютерном кластере НИТУ МИСИС.

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu X., Zhang N. Molecular dynamics modelling of the stress effect on diffusion behavior of hydrogen in tungsten // *Fusion Eng. Des.* 2024. V. 200. P. 114180.
2. Mohammadzadeh R., Razmara N., Razmara F. Molecular dynamics study of strain-induced diffusivity of nitrogen in pure iron nanocrystalline // *Physica A: Stat. Mech. Appl.* 2016. V. 463. P. 123–130.
3. Clerici D., Mocera F., Somà A. Analytical Solution for Coupled Diffusion Induced Stress Model for Lithium-Ion Battery // *Energies.* 2020. V. 13. № 7. P. 1717.
4. Willenberg L.K., Dechent P., Fuchs G., Sauer D.U., Figgemeier E. High-Precision Monitoring of Volume Change of Commercial Lithium-Ion Batteries by Using Strain Gauges // *Sustain. Sci. Pract. Policy.* 2020. V. 12. № 2. P. 557.
5. Qi Z., Shan Z., Ma W., Li L., Wang S., Li C., Wang Z. Strain Analysis on Electrochemical Failures of Nanoscale Silicon Electrode Based on Three-Dimensional In Situ Measurement // *NATO Adv. Sci. Inst. Ser. E Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 2. P. 468.
6. Cheng X., Pecht M. In Situ Stress Measurement Techniques on Li-ion Battery Electrodes: A Review // *Energies.* 2017. V. 10. № 5. P. 591.
7. Cushman J.H. Nonlocal diffusion and strain-induced liquification of particulate media // *Mech. Mater.* 1993. V. 16. № 1–2. P. 119–124.
8. Zhang Y., Jiang C., Bai X. Anisotropic hydrogen diffusion in α -Zr and Zircaloy predicted by accelerated kinetic Monte Carlo simulations // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 1–13.
9. Kidson G., McGurn J. Self-diffusion in body-centered cubic zirconium // *Canadian J. Phys.* 1961. V. 39. № 8. P. 1146–1157.
10. Urazaliev M.G., Stupak M.E., Popov V.V. Atomistic Simulation of Self-Diffusion and Diffusion of Co along Symmetric Tilt Grain Boundaries [2-1-10] in α -Ti // *Phys. Met. Metall.* 2023. V. 124. № 9. P. 923–933.
11. Popov V.V., Stupak M.E., Urazaliev M.G. Atomistic Simulation of Grain Boundaries in Niobium: Structure, Energy, Point Defects and Grain-Boundary Self-Diffusion // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2022. V. 43. № 4. P. 401–408.
12. Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А. Диффузионные характеристики кластеров собственных междоузельных атомов в ванадии: молекулярно-динамические данные // *ФММ.* 2023. Т. 124. № 5. С. 400–408.
13. Демидов Д.Н., Сивак А.Б., Сивак П.А. Диффузия димежузлий в ОЦК-металлах Fe и V, подверженных внешним нагрузкам разных типов // *ФММ.* 2021. Т. 122. № 11. С. 1164–1170.
14. Страумал Б.Б., Заворотнев Ю.Д., Метлов Л.С., Страумал П.Б., Петренко А.Г., Томашевская Е.Ю. Фазовые превращения, вызванные кручением под высоким давлением // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 12. С. 1283–1288.
15. Biesiekierski A., Wang J., Gerpeel M.A.-H., Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys // *Acta Biomater.* 2012. V. 8. № 5. P. 1661–1669.
16. Yau T.-L., Annamalai V.E. Corrosion of Zirconium and its Alloys. 2016.
17. Krishnan R., Asundi M.K. Zirconium alloys in nuclear technology // *Proceed. Indian Academy Sci. Section C: Eng. Sci.* 1981. V. 4. № 1. P. 41–56.
18. Jaworska L., Cyboron J., Cygan S., Zwolinski A., Onderka B., Skrzekut T. Zirconium Phase Transformation under Static High Pressure and ω -Zr Phase Stability at High Temperatures // *Materials.* 2019. V. 12. № 14. P. 2244.
19. Раков Э. Химическая энциклопедия в 5 т. 1998. Т. 5: Триптофан – Ятрохимия. С. 384.
20. Eisenbarth E., Velten D., Muller M., Thull R., Breme J. Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys // *Biomaterials.* 2004. V. 25. № 26. P. 5705–5713.
21. Smirnova E.A., Ponomareva A.V., Konov D.A., Belov M.P. A Systematic First-Principles Description of the Thermodynamic, Elastic, and Mechanical Properties of Zr-Based Binary BCC Alloys // *Phys. Met. Metall.* 2023. V. 124. № 6. P. 583–599.
22. Dobromyslov A.V. Effect of d Metals on the Polymorphous and (Mono) Eutectoid Transformation Temperatures of Binary Titanium, Zirconium, and Hafnium Alloys // *Phys. Met. Metall.* 2020. V. 121. № 5. P. 466–470.

23. *Li Y., Cui Y., Zhang F., Xu H.* Shape memory behavior in Ti–Zr alloys // *Scr. Mater.* 2011. V. 64. № 6. P. 584–587.
24. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1993. V. 47. № 1. P. 558.
25. *Kohn W., Sham L.J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. № 4A. P. A1133.
26. *Novikov I.S., Gubaev K., Podryabinkin E.V., Shapeev A.V.* The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning // *Mach. Learn. Sci. Technol.* 2021. V. 2. № 2. P. 025002.
27. *Shapeev A.V.* Moment Tensor Potentials: A Class of Systematically Improvable Interatomic Potentials // *Multiscale Model. Simul.* 2016.
28. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., Bolintineanu D.S., Brown W.M., Crozier P.S., in't Veld P.J., Kohlmeyer A., Moore S.G., Nguyen T.D., Shan R., Stevens M.J., Tranchida J., Trott C., Plimpton S.J.* LAMMPS – a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // *Comput. Phys. Commun.* 2022. V. 271. P. 108171.
29. *Blöchl P.E.* Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1994. V. 50. № 24. P. 17953.
30. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1996. V. 54. № 16. P. 11169.
31. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci.* 1996. V. 6. № 1. P. 15–50.
32. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B Condens. Matter.* 1999. V. 59. № 3. P. 1758.
33. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865.
34. *Einstein A.* Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen // *Ann. Phys.* 1905. V. 322. № 8. P. 549–560.
35. *Белов М.П., Синяков Р.И.* Динамика решетки и нелинейный отклик ОЦК-титана на деформации при высокой температуре в методе ab initio молекулярной динамики // *ФТТ.* 2022. Т. 64. № 8. С. 915.
36. *Smirnova D.E., Starikov S.V., Gordeev I.S.* Evaluation of the structure and properties for the high-temperature phase of zirconium from the atomistic simulations // *Comput. Mater. Sci.* 2018. V. 152. P. 51–59.
37. *Liu P., Verdi C., Karsai F., Kresse G.* α - β phase transition of zirconium predicted by on-the-fly machine-learned force field // *Phys. Rev. Mater.* 2021. V. 5. № 5. P. 053804.
38. *Zong H., Paliana G., Ding X., Ackland G.J., Lookman T.* Developing an interatomic potential for martensitic phase transformations in zirconium by machine learning // *npj Comput. Mater.* 2018. V. 4. № 1. P. 1–8.
39. *Skinner G.B., Johnston H.L.* Thermal Expansion of Zirconium between 298°K and 1600°K // *J. Chem. Phys.* 1953. V. 21. № 8. P. 1383–1384.
40. *Mendelev M.I., Ackland G.J.* Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium // *Philos. Mag. Lett.* 2007. V. 87. № 5. P. 349–359.

EFFECT OF DEFORMATION ON THE DIFFUSION PROPERTIES OF β -Zr AT HIGH TEMPERATURES

D. A. Konov^{1,*}, K. P. Sidnov¹, R. I. Sinyakov¹, and M. P. Belov¹

¹National University of Science and Technology MISiS, Moscow, 119049 Russia

*e-mail: dkonov@misis.ru

The method of classical molecular dynamics with application of moment tensor potential of interatomic interaction were used to study diffusion properties of pure bcc β -Zr in the temperature range 1800–2100 K. The used potential was pre-trained on the data of ab initio calculations and verified by comparing the calculation results with the available experimental and theoretical data. The constructed potential reproduces the temperature phase transition from hcp α -Zr to bcc β -Zr, the experimental values of the thermal expansion coefficient and the diffusion coefficient, as well as the ab initio calculated equations of state of both phases at low temperatures. The dependence of the self-diffusion coefficient in zirconium is obtained in dependence on the strain in the range from –3 to 3%. It is shown that melting of the distorted structure can occur at a temperature below the melting temperature of the undeformed crystal.

Keywords: zirconium, diffusion coefficient, deformation, molecular dynamics, machine learning interatomic potential