



Kandidatavhandling
Kandidatprogrammet i fysikaliska vetenskaper
Fysik

Potentialmodeller vid simulering av Fe-Cr

Daniel Holmberg

8 maj 2019

Handledare: Antti Kuronen och Pekko Kuopanportti

Granskare: Antti Kuronen

HELSINGFORS UNIVERSITET
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA FAKULTETEN

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2a)
00014 Helsingin yliopisto

Tiedekunta — Fakultet — Faculty		Koulutusohjelma — Utbildningsprogram — Degree programme	
Matematiske-naturvetenskapliga fakulteten		Kandidatprogrammet i fysikaliska vetenskaper	
Tekijä — Författare — Author			
Daniel Holmberg			
Työn nimi — Arbetets titel — Title			
Potentialmodeller vid simulering av Fe-Cr			
Työn laji — Arbetets art — Level		Aika — Datum — Month and year	
Kandidatavhandling		8 maj 2019	
		Sivumäärä — Sidantal — Number of pages	
		xviii	
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Jag har undersökt tre materialfysikaliska egenskaper: segregationsenergin, ytenergin och graden av ordning på kort räckvidd (SRO) hos legeringen järn-krom (Fe-Cr) för olika interatomära potentialer. Syftet med forskningen i det större hela är att hitta någon potential som pålitligt ger korrekt resultat till de sökta egenskaperna då man gör molekylodynamiska simulationer av Fe-Cr. Jag undersökte tre möjliga kandidater, sådana som för tillfället är i användning i olika sammanhang och fick resultat som tyder på att det finns mycket rum för förbättring. Datat som representerar hur det borde vara utgörs av <i>ab initio</i> beräkningar som grundar sig på mer exakta kvantmekaniska beräkningar. Utöver det använder jag även experimentell data som jämförelse. Det är värt att poängtera att orsaken till varför man söker alternativ till <i>ab initio</i> beräkningar fast de ger vad vi anser vara rätt svar är att de är tyngre och långsammare för en dator att beräkna. Följden av att ingen av de tre kandidatpotentialerna gav riktigt bra resultat och slutsatsen av detta arbete är att en helt ny potential behöver framställas för att beskriva ovannämnda fysikaliska egenskaper på ett korrekt sätt. Detta kan betyda att man istället för den konventionella heltäckande modellen av växelverkan mellan Fe och Cr måste komma på nya specialiserade modeller för olika subsystem (t.ex. yta, gränssnitt och bulk).</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords			
Molekyldynamik, Fe-Cr, Ytfysik, Potentialmodell, Materialsimulering			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
Muita tietoja — Övriga uppgifter — Additional information			

Innehåll

1 Inledning	iii
2 Metoder	iv
2.0.1 Modellering med Molekyldynamik	iv
2.0.1.1 EAM potentialer	vi
2.0.1.2 Tersoff potentialen	vi
2.0.2 Monte Carlo metoden och Metropolis algoritmen	vii
3 Teori och genomförande	ix
3.0.1 Simulering av ytenergi	ix
3.0.2 Simulering av segregationsenergi	ix
3.0.3 Simulering av ordning på kort räckvidd	x
4 Resultat	xi
4.0.1 Ytenergin för järn och krom	xi
4.0.2 Segregation av krom i Fe-Cr	xiii
4.0.3 Ordning på kort räckvidd i Fe-Cr	xiii
5 Slutsats	xvi
Litteraturförteckning	xvii

1. Inledning

Rostfritt stål är en väldigt viktig legering som finns överallt i vår vardag. Till Finlands starka stålindustri krävs att man förstår stålet på mikroskopisk nivå eftersom det är nyckeln till stålets makroskopiska egenskaper. BCC (*eng. body centered cubic*) Fe-Cr (järn-krom) legeringen är vad rostfritt stål i stort sett består av. Målet är att utveckla en modell så att simulationer på dator ska stämma överens med kvantmekaniska *ab initio* (från början) beräkningar baserade på DFT (*eng. density functional theory*). De egenskaper som är i fokus här är hur krom beter sig vid ytor och gränssnitt. Det har visat sig ha stor betydelse med konkreta exempel som optimering av härdade ferritiska/martensitiska stål [Yan et al., 2013] eller vid utvecklingen av nya hypertermibehandlingar med nanopartiklar [Chiriac et al., 2014].

Jag kommer att undersöka om det till dags dato har utvecklats en potentialmodell som kan användas för att simulera Fe-Cr legeringens yt- och gränssnittsegenskaper genom att med simulationer räkna ut ytenergin och segregationenergin. Jag simulerar även en bulkegenskap, korträckviddsordningen för att undersöka hur väl potentialmodellerna kan beskriva olika delar av Fe-Cr. Den kan ge information om fasen och kroms löslighet i järn vid olika koncentrationer. [Levesque et al., 2011]

2. Metoder

Modellering med Molekyldynamik

Jag har använt mig av programmet Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [Plimpton, 2018] för att simulera Fe-Cr legeringen. Det baserar sig på molekyldynamik (MD) metoden för att beskriva atomernas beteende. MD var en av de första datorbaserade teknikerna för att undersöka materials egenskaper då den började användas redan på 1950-talet. Växande processorkraft har gjort att MD fått allt mer tillämpningar efter hand och är en av de mest använda simuleringsteknikerna i materialforskning.

Klassisk MD går ut på att atomernas rörelse beräknas med Newtons rörelseekvationer:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

Kraften erhålls från den negativa gradienten av potentialenergin som beror på partikelns position.

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\nabla_i V(\mathbf{r}^N) \quad (2.2)$$

Det blir $3N$ differentialekvationer kopplade till varandra att lösa, en för varje koordinat för varje atom. Datorn löser dem genom numerisk integration av Newtons ekvationer. Man kan dela tiden i små diskreta intervall $t + \delta t$ och lösa rörelseekvationerna över dem. Kraften antas var konstant och accelerationen $\mathbf{a}_i = d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 = \mathbf{F}_i / m$ är likaså konstant. Detta leder till en simpel lösning för rörelseekvationerna då man integrerar:

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t) \delta t \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t) \delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}_i(t) \delta t^2 \quad (2.4)$$

där hastigheten i början av tidsintervallet är $\mathbf{v}_i(t)$ och positionen $\mathbf{r}_i(t)$. Problemet med att endast använda ekvation (2.3) och (2.4) är att ett numeriskt fel byggs upp efter varje

iteration av integrering. En simpel och mycket använd algoritm som inte har samma problem är Verlet integrering. Om man tar positions ekvationen och går bakåt i tiden:

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad (2.5)$$

vilken adderas ihop med (2.4):

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad (2.6)$$

Detta är positions ekvationen som används i Verlet algoritmen. Accelerationen erhålls från kraften vid varje tidssteg. Hastigheten estimeras enligt:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (2.7)$$

Hastigheten behövs ju inte för att bestämma partiklarnas positioner, men nog om man vill veta t.ex kinetiska energin $K = 1/2 \sum_i m_i v_i^2$. Verlet algoritmen har en noggrannhet på δt^4 för positionen och δt^2 för hastigheten. Den variant av algoritmen som LAMMPS använder är *velocity Verlet*, hastigheterna är då beräknade direkt ur ett medeltal av accelerationerna:

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2m}\mathbf{F}_i(t)\delta t^2 \quad (2.8)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m}(\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \delta t))\delta t \quad (2.9)$$

Det är viktigt att ha ett lämpligt tidssteg δt eftersom ett stort steg ger stora fel, delvis för pga. antagandet att kraften är konstant över intervallet inte stämmer lika bra. Ett allt för litet tidssteg gör att det krävs flera iterationer och en längre tid för datorn att räkna ut händelseförloppet. [LeSar, 2013]

Potentialenergin hos ett system med N atomer kan uttryckas som

$$V_{\text{tot}} = \sum_i V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.10)$$

där V_1 är potentialenergin från externa krafter, V_2 är parpotentialen som endast beror på avståndet $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ mellan atom i och j, och V_3 är en trekroppsterm. Potentialenergier som innehåller annat än parpotential termer kallas fler-kropp potentialer [Allen and Tildesley, 2017]. Jag använder mig av tre olika i mitt arbete, CD-EAM (*eng. concentration-dependent embedded atom method*), 2B-EAM (*eng. two band embedded atom method*) samt Tersoff potentialen.

EAM potentialer

EAM potentialer är lämpade för metaller eftersom växelverknings potentialen utöver en summering av parpotentialerna även innehåller energi funktionalen av den lokala elektrondensiteten. Elektrondensiteten reflekterar atomerna positioner och varierar därmed i systemet. EAM är därför mer precis än om man endast antar ett medeltalt på elektrondensitet och ser ut enligt följande:

$$V_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.11)$$

där $F_i(\rho_i)$ är en godtycklig funktion som är en approximation av elektrondensiteten. Det är en funktion av ρ_i som i sin tur beror på interatomära avstånd:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_i^{(a)}(r_{ij}) \quad (2.12)$$

Jon-jon repulsionen representaras som V_{ij} . Det finns en gräns till hur långt bort från den ursprungliga atomen datorn räknar som kallas *cutoff* avstånd och detta gäller alla potentialer och är något man själv kan specificera [LeSar, 2013].

CD-EAM är en kraftfull modell för datorsimulationer av koncentrerade legeringar med godtyckligt komplicerade blandningsentalpi kurvor [Stukowski et al., 2009]. Blandningsentalpi är den energi som frigörs eller absorberas då man blandar en substans. När det är fråga om en legering kommer blandningsentalpin från växelverkningsenergierna mellan de två ämnena.

2B-EAM är en två-bands modell av Fe-Cr som blivit anpassad till specifika egenskaper hos legeringen [Bonny et al., 2011]. Anpassningen av flerkroppsfunktionaler till blandningsentalpi hos legeringen och blandade interstitial bindningsenergin hos järn gör att den korrekt ändrar tecken hos formationsenergin som funktion av kromkoncentrationen. 2B-EAM skiljer sig från EAM genom att den inkluderar s bandet.

$$V_{\text{tot}} = \sum_i F_i^s(\rho_i^s) \sum_i F_i^d(\rho_i^d) + \sum_{i \neq j} V_{ij}(r_{ij}) \quad (2.13)$$

Potentialen har även visat sig vara lyckad i vissa undersökningar med kinetisk Monte-Carlo och förtjänar därför att testas för att se om den kan beskriva i detta arbete sökta egenskaper så som de borde vara enligt *ab initio* metoder [Olsson et al., 2005].

Tersoff potentialen

Tersoff potentialen baserar sig på en variation av bindnings-ordnings potential. En sådan potential tar approximativt med hur bindningarna ser ut (antal, möjligtvis även vinklar och längd) och blir på så vis mycket anpassbar och kan beskriva även komplexa system.

Tersoff anpassade en bindnings-ordnings potential till olika tillstånd av kisel, allt från amorft till perfekt diamantstruktur. Potentialen är väldigt flexibel, men har en lägre noggrannhet då man använder den till sådant som den inte är tänkt för på basis av dess anpassningsparametrar. Potentialen kan uttryckas som:

$$V_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j=1}^{Z_i} [qV_{\text{R}}(r) + bV_{\text{A}}(r)] \quad (2.14)$$

där q är en parameter som beror endast på de lokala elektrondensiteten, V_{R} och V_{A} är repulsiva respektive attraktiva växelverknningar. Z är antalet närmaste grannar [LeSar, 2013]. Vad LAMMPS uttryckligen använder är flera långa uttryck som i större detalj beskriver V_{R} och V_{A} och finns i dess dokumentation. Jag använde mig av en Tersoff potential som är parametriserad för att passa stål [Henriksson et al., 2013].

Monte Carlo metoden och Metropolis algoritmen

Monte Carlo metoden [Nicholas Metropolis, 1949] går ut på att göra upprepade slumpartade försök där genomsnittet blir det sökta svaret, metoden passar på så vis bra för datorer. Den kan användas för att lösa komplicerade flerdimensionella integraler genom att räkna hur stor andel av slumpmässigt genererade punkter som blir innanför integralens område. Efter hand att flera punkter genereras konvergerar det mot svaret eftersom punkterna blir jämt fördelade. Molekyldynamik metoden är baserad på medelvärdet över tid medan standard Monte Carlo metoden är baserad på medelvärdet av statistiska ensembler. En termodynamisk ensemble är en sannolikhetsdistribution för systemets tillstånd.

Standard Monte Carlo metoden beskriver ett system med konstant volym, antal partiklar och temperatur. Då används kanoniska ensembler och medelvärden i den ges av uttryck i formen:

$$\langle V \rangle = \frac{\sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}/k_{\text{B}}T} V_{\alpha}}{\sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}/k_{\text{B}}T}} = \sum_{\alpha} V_{\alpha} \rho_{\alpha} \quad (2.15)$$

där V kan vara vilken termodynamisk storhet som helst, men vi är intresserade av potentiella energin. I ekvationen representerar α olika tillstånd för systemet och de har sina respektive energier E_{α} . Sannolikheten för att vara i ett specifikt tillstånd är:

$$\rho_{\alpha} = \frac{e^{-E_{\alpha}/k_{\text{B}}T}}{\sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}/k_{\text{B}}T}} = \frac{e^{-E_{\alpha}/k_{\text{B}}T}}{Q} \quad (2.16)$$

Partitionsfunktionen är:

$$Q = \sum_{\alpha} e^{-E_{\alpha}/k_{\text{B}}T} \quad (2.17)$$

Sannolikheten att systemet är i tillstånd β relativ till α är

$$\frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} = \frac{e^{-E_\beta/k_B T}}{Q} \frac{Q}{e^{-E_\alpha/k_B T}} = e^{-(E_\beta - E_\alpha)/k_B T} \quad (2.18)$$

I termodynamiska system har sannolikhetsdistributionen en standardavvikelse på $1/\sqrt{N}$ där N är i storleksordningen Avogadros tal. Detta gör att ρ_α antar en väldigt smal form vilket leder till att relativt få tillstånd är sannolika. När man vill räkna ut (2.15) lönar det sig därför att inkludera endast de tillstånd som är sannolika. Summan kan skrivas som en integral och man skulle vara tvungen att göra $3N$ integreringar, en för varje atoms koordinat, om man måste ta med alla tillstånd. Detta löses med Metropolis algoritmen som klarar av att särskilja de tillstånd som är sannolika. [Metropolis et al., 1953]

Den går ut på att med hjälp av ekvation (2.18) göra en lista på möjliga konfigurationer hos gittret i fråga, även kallat kurva genom konfigurationsrymden. Man börjar med en godtycklig konfiguration och gör ett försök så att atomer byter plats och systemet antar en ny konfiguration. Baserat på sannolikheten hos den nya konfigurationen i förhållande till den först accepteras försöket och sätts till kurvan eller ej. Mer precist kan man skriva utgående från ekvation (2.18)

$$\frac{\rho_{i+1}}{\rho_i} = e^{-\Delta E_{i,i+1}/k_B T} \quad (2.19)$$

Metropolis algoritmens kriterier för att acceptera försök som:

$$\begin{aligned} \Delta E_{i,i+1} \leq 0 & \text{ accepteras eftersom } e^{-\Delta E_{i,i+1}/k_B T} \geq 1 \\ \Delta E_{i,i+1} > 0 & \text{ accepteras med sannolikheten } e^{-\Delta E_{i,i+1}/k_B T} \end{aligned} \quad (2.20)$$

Man jämför energin i ett givet tillstånd E_i och gör ett försök till ett nytt tillstånd E_{i+1} . Dessa krav repeteras i algoritmen om och om igen och skapar listan konfigurationer. Metoden är mycket mer effektiv än att direkt simulera naturlig diffusion som skulle ta evigheter i.o.m. att det är slumpmässig förflyttning (*eng. random walk*) hos atomer och de måste överskrida aktiveringsenergin vilket i sig inte är så sannolikt. [LeSar, 2013]

3. Teori och genomförande

För att ge en liten förklaring till materialfysikaliska begrepp inkluderas en teorisektion. Även nyckeldelar i det praktiska genomförandet av simulationer och dylikt tas upp.

Simulering av ytenergi

Att skapa en yta från ett bulkmaterial kräver energi. Arbete måste utföras för att bryta atombindningar. Ytenergin γ definieras som

$$\gamma = \frac{E_2 - E_1}{2A} \quad (3.1)$$

där E_1 är energin i början, E_2 energin då man skapat en ny yta och A är ytans area. Dessa fås i LAMMPS genom att relaxera atomerna (finna ett läge för atomerna där deras potentialenergi är som lägst) varifrån man får energin i slutet och storleken av ytan definierar man själv. Om man gör boxen periodisk i alla riktningar och jämför med en som har en sluten (*eng. shrinkwrapped*) yta representerar det en yta hos materialet och man alltså skulle ha klyvt det. Jag konstruerar ändamålsenliga BCC Fe och Cr gitter [Saresoja, 2010] och undersöker ytenergin för olika millerindex (riktning för kristallstruktur).

Simulering av segregationsenergi

Ytans segregationsenergi beräknas för olika kromkoncentrationer i Fe-Cr. Segregationse-
nergin definierades som energiskillnaden mellan då man har krom mitt i bulken jämfört
med då den är i en av ytlagren. Det berättar om Cr t.ex. skulle segregera till ytan ifall
energin är negativ. I LAMMPS relaxerar jag först en i alla riktningar periodisk box var-
efter jag placerar en kromatom åt gången på de olika ytlagren samt i bulken. Den kör
jag i en box som är sluten i en riktning, dvs. den representerar ytan och är periodisk i de
två övriga riktningarna. Detta görs för kromkoncentrationer mellan 0% och 50% med 5%
mellanrum.

Felgränserna kommer från medelvärdets medelfel av olika slumpmässiga formationer
(*eng. random seeds*) av Fe-Cr. Potentialerna (CD-EAM, 2B-EAM och Tersoff) krävde
olika mängd konfigurationer och tog olika länge att utföra samma beräkning. CD-EAM

körde fortast och jag använde 5000, till 2B-EAM använde jag 1000 och till Tersoff som körde väldigt långsamt men även hade mindre standardavvikelse använde jag 250 olika konfigurationer.

Simulering av ordning på kort räckvidd

Korträckviddsordningen eller SRO (*eng. short range order*) är graden av ordning på några atomavstånd i ett gitter.

Jag kommer att undersöka parametern SRO β som definierad i [Erhart et al., 2008]:

$$\alpha_{Cr}^{(k)} = 1 - \frac{Z_{Fe}^{(k)}}{Z_{tot}^{(k)}(1 - c_{Cr})} \quad (3.2)$$

$$\beta = \frac{8\alpha_{Cr}^{(1)} + 6\alpha_{Cr}^{(2)}}{14} \quad (3.3)$$

$Z_{Fe}^{(k)}$ är medeltalet av Fe atomer på k:te grannskalet till en Cr atom och c_{Cr} är kromkoncentrationen. SRO β karakteriserar ordningen i binära legeringar. Parametrarna räknas ut för två grannskal i gittret som alltså är BCC Fe-Cr [Kuronen, 2012]. Ett negativt värde på β innebär att kromatomerna tenderar vara så långt ifrån varandra som möjligt och producerar en slags ordning i legeringen, alla grannar till Cr är Fe. Däremot om parametern är positiv innebär det att kromatomerna bildar kluster, ifall SRO antar värdet 1 betyder det att Cr har endast Cr som grannar. Om parametern är noll är distributionen slumpmässig och Cr har Fe grannar enligt den nominella kromkoncentrationen.

LAMMPS kan utföra en kombination av molekylodynamik och Monte Carlo metoden. Simulationsboxen var periodisk och hade 30 enhetsceller i varje riktning. Vid var tionde molekylodynamik steg gjordes ett försök på 100 atom byten, alltid mellan två olika atomtyper eftersom ett det annars inte ger upphov till någon förändring. Bytena följde Metropolis kriteriet som ger sannolikheten för att de ska ske. Atomerna som byts ut med varandra får sin hastigheter skalade med massförhållandet på de två olika atomerna. Detta gör att kinetiska energin är lika för atomerna efter bytet som den var före även fast massorna ändras.

SRO parametrarna konvergerar efter hand då jag körde allt från 30 000 MD steg för höga temperaturer (700K) till 1 miljon MD steg för låga temperaturer (250K). Det skiljde sig även mellan potentialerna så att det tog längre att räkna ut MD stegen med Tersoff än med EAM potentialerna, medan Tersoff krävde färre steg. Det mesta jag använde för den var 250 000 MD steg vid 250K. Jag räknade ut medeltal på den sektion av SRO- β värdena som hade konvergerat.

4. Resultat

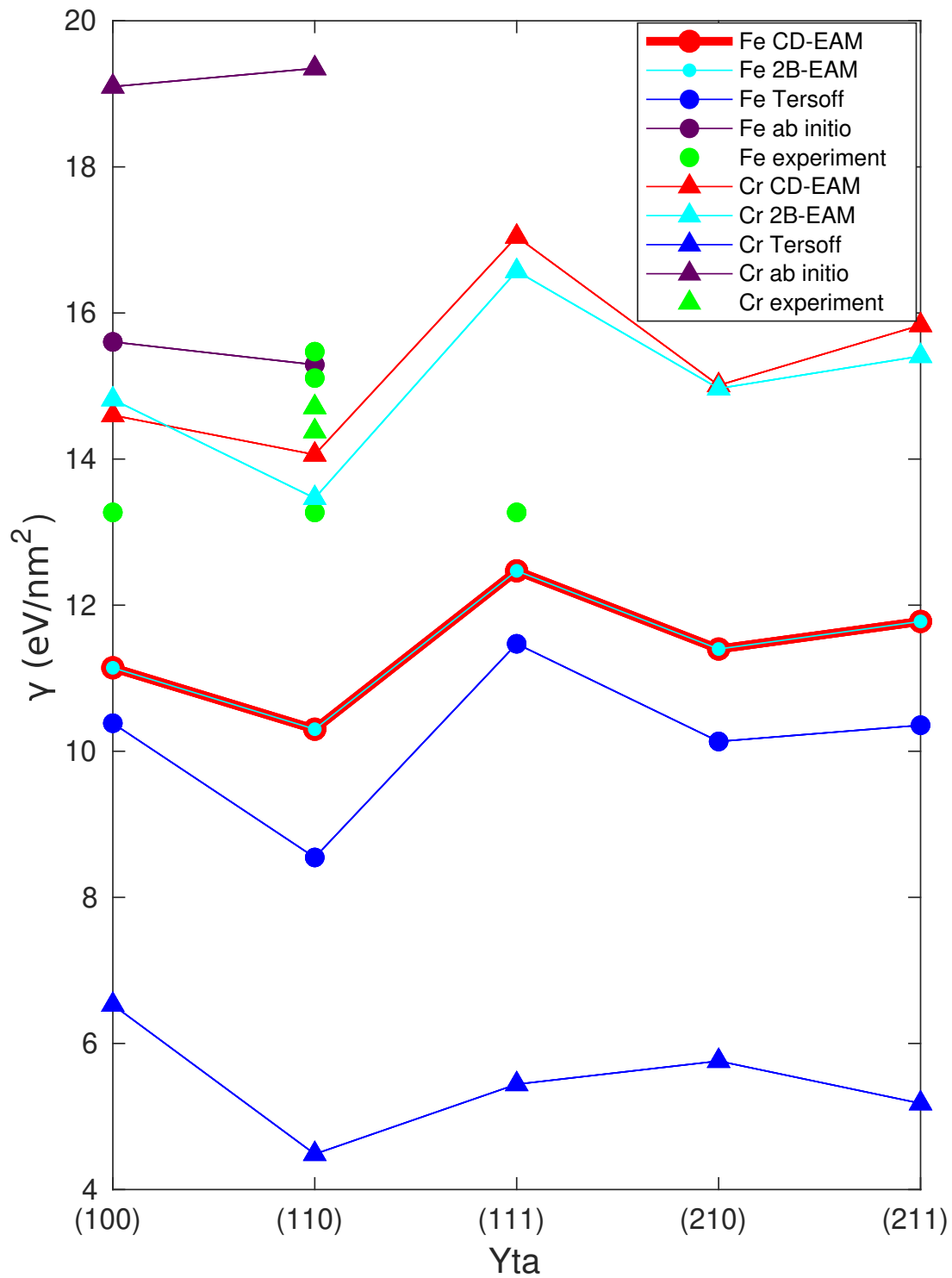
Resultaten kommer från molekylodynamik och Monte Carlo simuleringar på datorkluster och är uppdelade enligt sina respektive materialfysikaliska begrepp. De jämförs alla med *ab initio* beräkningar samt experimentellt bestämda data från tidigare studier enligt min tillgång.

Ytenergin för järn och krom

Jag räknade ut ytenergi för järn och krom för alla tre potentialer (CD-EAM, 2B-EAM och Tersoff). Resultatet är ytenergi som funktion av olika millerindex i graf 4.1. Alla värden för alla potentialer är positiva, vilket de även bör vara med tanke på att ett fast ämne som Fe-Cr legeringen inte skulle existera annars. Enligt definitionen i ekvation (3.1) är ytenergin positiv om ytan har högre energi än bulken. Skulle alltså då ytenergin vara negativ betyder det att ytan skulle ha lägre energi och ämnet skulle sträva till att producera ytor. Det är då inte fråga om ett fast ämne mer.

Inget stämmer exakt överens med experimentella [Fu et al., 2009] och *ab initio* data baserat på DFT (*eng. density functional theory*) [Punkkinen et al., 2011]. Det syns att Cr har högre ytenergi än Fe enligt båda källorna. I mina beräkningar beter sig både CD-EAM och 2B-EAM på samma vis även med ungefär lika stor skillnad mellan Cr och Fe ytenergi fast de inte sammanfaller med *ab initio*. Dock är experimentella data för krom mycket nära mina simulationer. Experimentella data har ganska mycket spridning så det går nödvändigtvis inte att lita på exakt, utan *ab initio* är det man borde sträva till. Man kan även dra slutsatsen att CD-EAM och 2B-EAM inte skiljer sig märkvärt från varandra när det kommer till ytenergin.

Däremot har Tersoff potentialen ett mycket annorlunda beteende. Den är lägre för krom än för järn fast det borde vara andra vägen. Tersoff ser ganska lika ut för järn som de två EAM potentialerna, men för krom skiljer den sig mycket och 210-ytan har ett stigande värde jämfört de andra plan-indexen.



Figur 4.1: BCC Fe och Cr ytenergi för olika CD-EAM, 2B-EAM och Tersoff potentialerna som funktion av låg-index ytor jämfört med *ab initio* beräkningar

Segregation av krom i Fe-Cr

Segregationsenergin för olika koncentrationer jämförs med *ab initio* DFT beräkningar i graf 4.2. Den kraftigare oskillationerna för olika koncentrationer Cr kan bero på att det i *ab initio* endast är en specifik sorts omgivning för kromatomer i ett visst lager, medan krom i molekylodynamiksimulationerna har olika omgivning. Det blir ett slags medeltal som gör att segregationsenergin jämnar ut sig och inte oskilleter lika kraftigt som *ab initio* [Kuronen et al., 2015].

Även fast medelvärdeets medelfel blir ganska litet så varierade värdena ganska mycket mellan sampel. Men i vilket fall som helst är det inte så bra överensstämmelse mellan molekylodynamiska simulationer baserade på de olika interatomära potentialerna och *ab initio* värden. 2B-EAM första lager är ett undantag, men den antar inte negativa värden vid 10% kromkoncentration som det borde göra. Enligt DFT teorin borde atomer segregera till ytlaget i det skedet eftersom segregationsenergin går till det negativa. Enligt mina simulationer sker detta för andra lagret från ytan med 2B-EAM vid ca 5-20% krom och för både andra och tredje lagret med CD-EAM vid ca 10-35%. Tersoff potentialen har negativa segregationsenergier för alla tre atomlager och de närmar sig noll vid 50%. Lika som för de andra interatomära potentialerna har andra lagret i Tersoff simuleringen den mest negativa segregationsenergin.

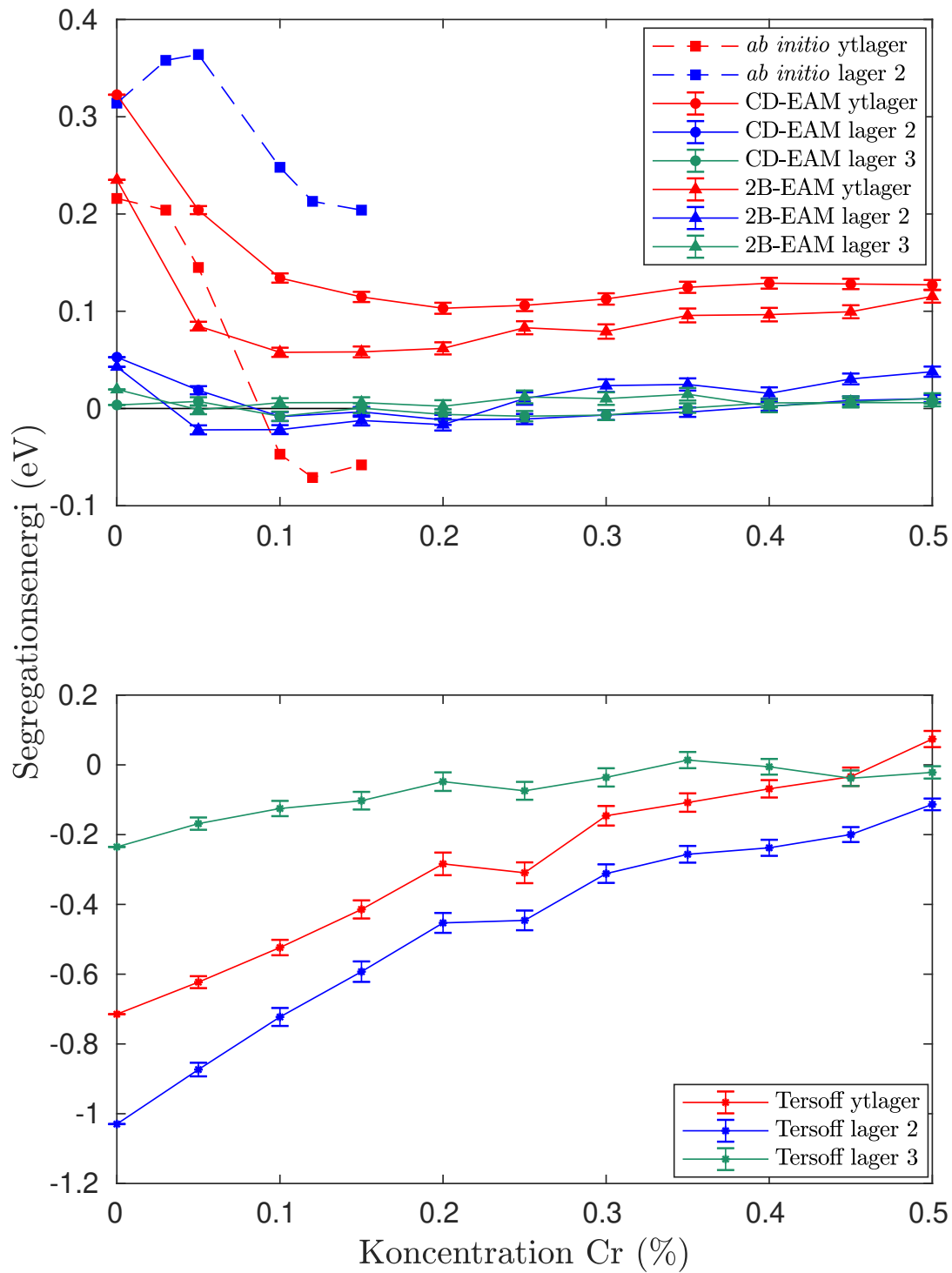
Ordning på kort räckvidd i Fe-Cr

I graf 4.3 kan man se resultatet av att simulera SRO för Fe-Cr. Experimentella data [Mirebeau et al., 1984] och potentialmodellen AKMC/2BM [Malerba et al., 2008] finns med vid 700K för jämförelse. Man kan direkt se att 2B-EAM mycket bra passar in på det experimentella vilket man kan påstå är det realistiska. Enligt det experimentella resultatet och simulationerna med 2B-EAM är Fe-Cr ordnat mellan 0-8% koncentration Cr vid 700K varefter kromkluster börjar bildas.

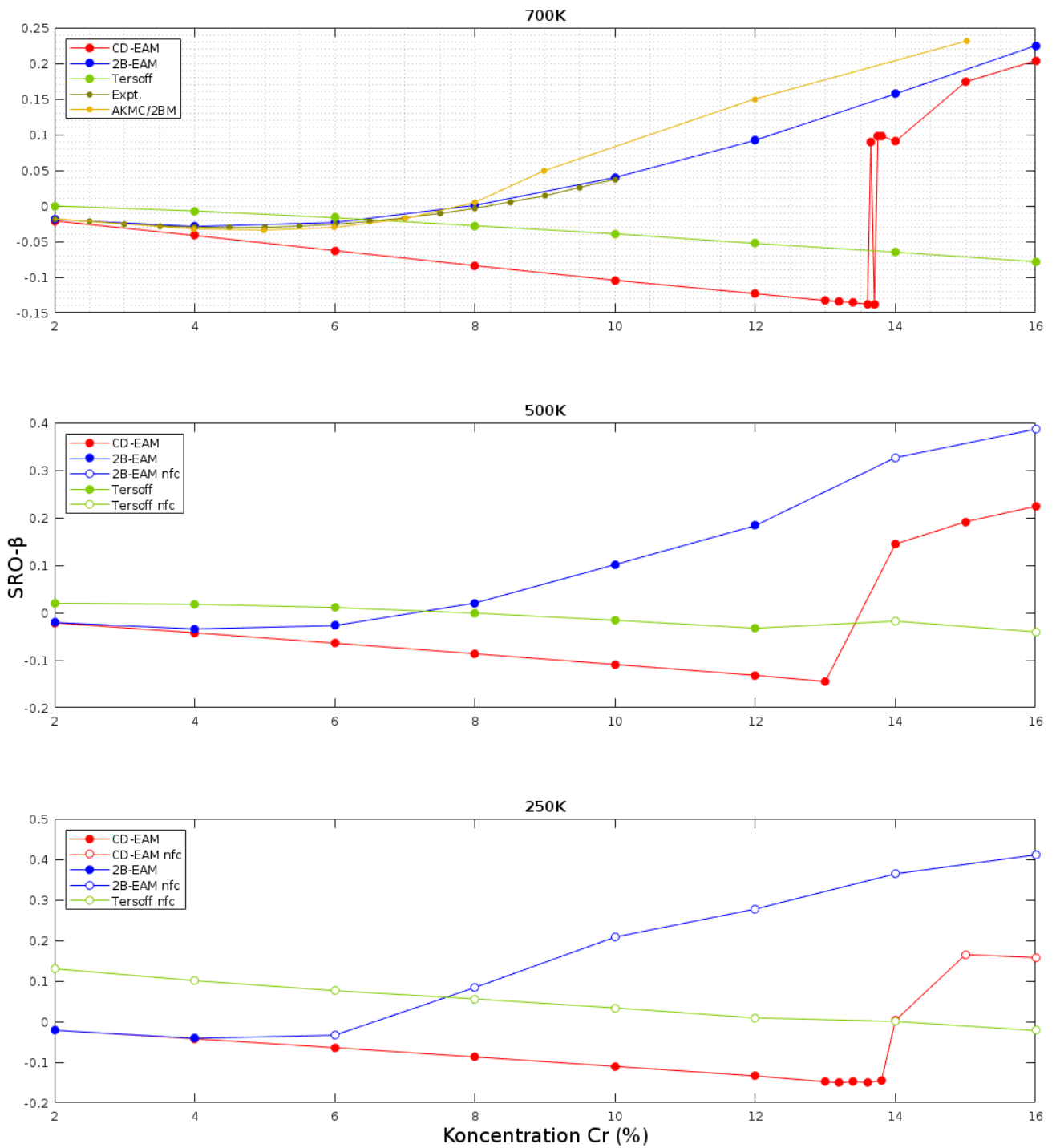
Vissa punkter är ritade med tomma bollar vilket indikerar att de inte har konvergerat helt färdigt trots långa simulationer, men då är det senaste värdet använt. Därför kan de datapunkterna endast tas som riktlinjer till hur de borde vara.

SRO med Tersoff potentialen hade ett väldigt linjärt beteende vid 700K, något som jag antar upprepar sig för lägre temperaturer. Det kan konstateras att Tersoff inte sammanfaller bra med det experimentella resultatet.

Inte heller med CD-EAM får man en överensstämmelse med det experimentella. Det sker dock något märkligt vid 13.7% Cr koncentration med temperaturen 700K då den påvisar ett skarpt byte av värdet för SRO. Jag misstänker att det upprepar sig för de lägre temperaturerna. Det varierade mellan negativt (ordnad struktur) och positivt värde (Cr klusterbildning) då jag testade med olika Cr koncentrationer mellan 13.6% och 13.7%.



Figur 4.2: BCC Fe-Cr segregationsenergi för CD-EAM, 2B-EAM och Tersoff jämfört med *ab initio* beräkningar



Figur 4.3: BCC Fe-Cr SRO-β vid olika temperaturer och kromkoncentrationer

5. Slutsats

Fe-Cr legeringens ytenergi beskrivs mycket dåligt av nuvarande molekylodynamiska simulationers potentialmodeller. EAM som har varit framgångsrik med att beskriva metaller har en klar förskjutning från de kvantmekaniska DFT uträkningarna. Däremot behöver man inte ens överväga att använda den nuvarande versionen av Tersoff potentialen för att räkna ut ytenergin eftersom den inte är nära varken experimentella eller *ab initio* beräkningar.

Likaså är Fe-Cr segregationsenergi ett problemfall för nuvarande potentialer. Målet är en som har negativ segregationsenergi för ytan vid 10% kromkoncentration. Enligt *ab initio* beräkningar ska atomerna alltså segregera till ytlagret då. Det borde heller inte förekomma att det sker segregation till andra ytlagret vid låga kromkoncentrationer som simuleringarna nu tyder på. Andra lagret borde ha högre segregationsenergi än ytlagret som ingen av mina simuleringar visade.

Korträckviddsordningen eller SRO beskrivs bra med 2B-EAM. Utöver det framställs data för segregationsenergi för CD-EAM och Tersoff som visar att de inte är användbara för att simulera SRO.

Molekylodynamik är mycket processoreffektivare än att göra tunga kvantmekaniska uträkningar. Det skulle därför finnas behov av att konstruera en ny potential genom att anpassa parametrar till *ab initio* data för olika egenskaper så att man mer exakt kan simulera stål med molekylodynamik. Om man vill ha en analytisk bindningsordningspotential (samma typ som Tersoff) för att beskriva Fe-Cr måste man få den anpassad till alla genomgångna egenskaper. 2B-EAM hade de överlag bästa resultaten och kan redan ge utmärkta resultat för SRO (åtminstone vid 700K), men i övrigt är inte nuvarande EAM potentialer till nytta.

Litteraturförteckning

- [Allen and Tildesley, 2017] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (2017). *Computer simulation of liquids*. Oxford university press.
- [Bonny et al., 2011] Bonny, G., Pasianot, R., Terentyev, D., and Malerba, L. (2011). Iron chromium potential to model high-chromium ferritic alloys. *Philosophical Magazine*, 91(12):1724–1746.
- [Chiriac et al., 2014] Chiriac, H., Lupu, N., Lostun, M., Ababei, G., Grigoraş, M., and Dănceanu, C. (2014). Low tc fe-cr-nb-b glassy submicron powders for hyperthermia applications. *Journal of Applied Physics*, 115(17):17B520.
- [Erhart et al., 2008] Erhart, P., Caro, A., Serrano de Caro, M., and Sadigh, B. (2008). Short-range order and precipitation in fe-rich fe-cr alloys: Atomistic off-lattice monte carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 77:134206.
- [Fu et al., 2009] Fu, B.-Q., Liu, W., and Li, Z.-L. (2009). Calculation of the surface energy of bcc-metals with the empirical electron theory. *Applied Surface Science*, 255(20):8511 – 8519.
- [Henriksson et al., 2013] Henriksson, K. O. E., Björkas, C., and Nordlund, K. (2013). Atomistic simulations of stainless steels: a many-body potential for the fe–cr–c system. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(44):445401.
- [Kuronen, 2012] Kuronen, A. (2012). Program: centrosymm.f90 - centrosymmetry parameter (csp) of each atom.
- [Kuronen et al., 2015] Kuronen, A., Granroth, S., Heinonen, M. H., Perälä, R. E., Kilpi, T., Laukkanen, P., Lång, J., Dahl, J., Punkkinen, M. P. J., Kokko, K., Ropo, M., Johansson, B., and Vitos, L. (2015). Segregation, precipitation, and α – α' phase separation in fe-cr alloys. *Phys. Rev. B*, 92:214113.
- [LeSar, 2013] LeSar, R. (2013). *Introduction to Computational Materials Science*. Cambridge University Press.

- [Levesque et al., 2011] Levesque, M., Martinez, E., Fu, C.-C., Nastar, M., and Soisson, F. (2011). Simple concentration-dependent pair interaction model for large-scale simulations of fe-cr alloys.
- [Malerba et al., 2008] Malerba, L., Caro, A., and Wallenius, J. (2008). Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations: The challenge of fe-cr alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 382(2):112 – 125. Microstructural Processes in Irradiated Materials.
- [Metropolis et al., 1953] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E. (1953). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21:1087–1092.
- [Mirebeau et al., 1984] Mirebeau, I., Hennion, M., and Parette, G. (1984). First measurement of short-range-order inversion as a function of concentration in a transition alloy. *Phys. Rev. Lett.*, 53:687–690.
- [Nicholas Metropolis, 1949] Nicholas Metropolis, S. U. (1949). The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341. PMID: 18139350.
- [Olsson et al., 2005] Olsson, P., Wallenius, J., Domain, C., Nordlund, K., and Malerba, L. (2005). Two-band modeling of α -prime phase formation in fe-cr. *Phys. Rev. B*, 72:214119.
- [Plimpton, 2018] Plimpton, S. (2018). Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator.
- [Punkkinen et al., 2011] Punkkinen, M., Hu, Q.-M., Kwon, S., Johansson, B., KollÅr, J., and Vitos, L. (2011). Surface properties of 3d transition metals. *Philosophical Magazine*, 91(27):3627–3640.
- [Saresoja, 2010] Saresoja, O. (2010). Program: Miller2.awk - create lattice with surface specified miller indices.
- [Stukowski et al., 2009] Stukowski, A., Sadigh, B., Erhart, P., and Caro, A. (2009). Efficient implementation of the concentration-dependent embedded atom method for molecular-dynamics and monte-carlo simulations. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 17:075005.
- [Yan et al., 2013] Yan, W., Wang, W., Shan, Y.-Y., and Yang, K. (2013). Microstructural stability of 9–12% cr ferrite/martensite heat-resistant steels. *Frontiers of Materials Science*, 7(1):1–27.