09

Влияние локального ближнего порядка в неупорядоченных твердых растворах V-Ti на энергию образования вакансии

© А.А. Мирзоев, А.В. Верховых, П.И. Черновол

Южно-Уральский государственный университет (НИУ),
Челябинск, Россия

E-mail: mirzoevaa@susu.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Методами *ab initio* моделирования проведено исследование влияния локального ближнего порядка в неупорядоченных твердых растворах V-Ti на энергию образования вакансий. Результаты показывают, что энергия образования вакансий значительно зависит от расположения атомов титана в окрестности вакансии и понижается с ростом их числа. При этом энергия образования вакансии при выбивании атомов титана существенно ниже, чем удалении атома ванадия.

Ключевые слова: сплавы V-Ti, твердые растворы, вакансии, *ab initio* моделирование, энергия образования вакансии

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62445.7962k-25

1. Введение

Ванадиевые сплавы системы V-Ti являются перспективными кандидатами в качестве конструкционных материалов первой стенки термоядерного реактора, поскольку демонстрируют хорошее сочетание прочности, пластичности и радиационной стойкости, а также имеют быстрый спад наведенной активности (от года до нескольких лет) [1,2], что решает проблему утилизации данных материалов. Облучение сплавов V-Ti приводит к образованию большого количества точечных дефектов (вакансий и внедренных атомов), а контакт с областью водородно-гелиевой плазмы приводит к высоким концентрациям атомов водорода и гелия внутри материала, в результате чего они подвергаются таким повреждениям, как гелиевое распухание и водородное охрупчивание [3]. Понимание физической картины, стоящей за указанными эффектами пока еще неудовлетворительно, поскольку. экспериментальное исследование облученных материалов ядерной энергетики является весьма дорогостоящей и длительной процедурой. По этой причине в последние годы появилась тенденция к получению таких данных с использованием *ab initio* компьютерного моделирования. Соответствующие исследования для сплавов V-Ti начались только в последние годы. В работе [4] исследовалось взаимодействие He с моновакансиями и собственными межузельными атомами (SIA) в чистом ванадии и сплаве V-4 %Cr-4 %Ti. Было показано, что в сплаве энергии образования и миграции He больше, чем в чистом V. Образование гелия и вакансии на границе зерен в V исследовалось в работе [5]. Эта же группа исследовала влияние 26 различных примесей переходных металлов в ванадии на взаимодействие водорода и гелия с вакансиями в ванадии [6].

В работе [7] Боев и др. изучили взаимодействие атомов Ti с вакансиями в ОЦК-ванадии. Было показано, что атом титана и вакансия сильно притягиваются, кроме того образуются высокостабильные тройные комплексы Ti-вакансия-Ti. Основываясь на этих результатах, показывающих, что вакансии и атомы титана, находящиеся в ближайшем окружении, взаимодействуют достаточно сильно, мы решили подробно изучить вопрос о влиянии ближнего порядка в сплавах V-Ti на энергию образования вакансий при радиационном воздействии. В ходе настоящей работы проведено моделирование энергии образования вакансий в зависимости от того, какой атом удаляется из решетки титана (Ti-вакансия) или ванадий (V-вакансия), для различных конфигураций атомов титана в ближайшем окружении. На первом этапе моделирование проводилось методом Монте-Карло с межчастичными EAM-потенциалами, предложенными для системы V-Ti в работе [8], чтобы выявить влияние локального ближнего порядка и определить тип конфигурации, соответствующие минимальным значениям энергии образования вакансии. После этого были отобраны несколько конфигураций данного типа, обладающих минимальной энергией, для которых был проведен первопринципный расчет энергии образования вакансии в программном пакете VASP.

2. Методика расчетов

Твердые растворы V-Ti имеют ОЦК- структуру, в силу чего каждый атом решетки соседствует с 8 атомами первого окружения и 6 атомами второго окружения. Для фиксированного числа атомов титана N $(0 \leq N \leq 14)$

существует M возможных вариантов их распределения по узлам первого и второго окружения. Эти M вариантов распределения по узлам будут приводить к набору из L ($L < M$ ввиду наличия симметрично эквивалентных структур) энергий образования вакансии. Для нахождения данного набора был написан код на Python, который генерировал все неэквивалентные L варианты распределения N атомов Ti по 14 узлам первого и второго окружения вакансии, находящейся в центре $3\times3\times3$ ОЦК ячейки ванадия. Во всех сгенерированных ячейках $3\times3\times3$ атомы Ti могли присутствовать только в первом и втором окружении от вакансии, все остальные атомы ячейки — атомы V. Каждая сгенерированная кодом Python структура считывалась пакетом молекулярно-динамического моделирования LAMMPS. При этом необходимо рассматривать два случая: образование вакансии в результате удаления атома Ti (Ti-вакансии) с с энергией образования E_f^{Ti} и в результате удаления атома V (V-вакансии) с энергией E_f^{V}. Энергии образования вакансий рассчитывались по формулам:

$$E_f^{\mathrm{Ti}} = E_{(n-1)} - E_{(n)} + E(\mathrm{Ti})/n, \tag{1a}$$

$$E_f^{\mathrm{V}} = E_{(n-1)} - E_{(n)} + E(\mathrm{V})/n, \tag{1b}$$

где $E_{(n)}$ — энергия ячейки, заполненной атомами V и Ti, $E_{(n-1)}$ — энергия той же ячейки, но с вакансией, образованной удалением одного из атомов, $E(\mathrm{Ti})$ и $E(\mathrm{V})$ — энергия ячеек, заполненных только атомами титана и ванадия, n — число атомов в ячейке.

При расчете значения $E_{(n)}$ выполнялась структурная релаксация системы: координаты атомов регулировались методом градиентного спуска с целью достижения минимальной энергии системы; вектора ячейки независимо регулировались для достижения целевого давления в системе (1 атмосфера). После вычисления $E_{(n)}$, центральный атом ячейки удаляется, после чего релаксационный расчет повторяется (но уже без изменения векторов ячейки) при тех же критериях остановки. В результате получаем полную энергию ячейки с вакансией $E_{(n-1)}$. Первопринципные DFT расчеты, обладающие большей точностью, проводились PAW-методом с учетом обобщенного градиентного приближения в программном пакете VASP. В качестве модели была использована суперячейка $3\times3\times3$, состоящая из 54 узлов ОЦК-решетки. При интегрировании в обратном пространстве и вычислении электронной плотности использовалась схема Монхорста–Пака с сеткой $4\times4\times4$ k-точек зоны Бриллюэна. Энергия обрезания плоской волны была установлена равной 400 eV. При оптимизации атомной структуры предполагалась сходимость, когда изменение энергии между двумя электронными самосогласованными ступенями составляет менее 10^{-6} eV, а силы на каждом из атомов не превышали значения 0.01 eV/Å. Расчеты выполнялись без спиновой поляризации. Чтобы оценить надежность вычислительной методики, мы рассчитали свойства чистого ванадия и титана с ОЦК-решеткой. Полученный в расчете параметр решетки ванадия (2.99 Å) отклоняется от экспериментального значения (3.02 Å [9]) менее чем на 1.5 %, а параметр решетки титана (3.252 Å) имеет еще лучшее согласие с экспериментальным значением 3.256 Å [10].

3. Результаты и обсуждение

Результаты молекулярно-динамического расчета энергии образования вакансий приведены на рис. 1. На графиках отмечено L различных значений энергий образования вакансии для каждого числа N атомов Ti, распределенных между первым и вторым окружением вакансии.

Как видно из данных рис. 1, энергия образования весьма сильно зависит как от числа атомов титана в ближайшем окружении вакансии, так и от ближнего порядка в их расположении. Максимальная энергия образования $E_f^{\max}$ наблюдается в случаях, когда ближайшие к вакансии атомы Ti расположены во втором окружении в направлении сторон ячейки решетки. Минимальная же энергия $E_f^{\min}$ наблюдается при расположении атомов титана в первом окружении вдоль диагоналей ячейки.

Приведенные данные показывают монотонное снижение минимальной энергии образования вакансии с ростом содержания атомов титана среди ее ближайших соседей. Крайне любопытным является то, что минимальная энергия образования Ti-вакансии примерно в 1.5 раза ниже, чем для V-вакансии. Несомненно, что в условиях радиационного воздействия основной вклад в в процесс возникновения вакансий будут давать конфигурации с минимальной энергией их образования. Поэтому повышенная вероятность образования френкелевских пар (вакансия-внедренный атом) в местах расположения атомов титана может играть важную роль в процессах радиационной деградации сплавов Ti-V.

Для проведения уточняющих DFT-расчетов были отобраны 5 конфигураций, приведенных на рис. 2. Все указанные конфигурации имеют минимальную энергию образования при фиксированном числе атомов титана в первом соседстве вакансии по данным МК-моделирования. Кроме того, все они обладают энергиями образования вакансии практически совпадающими (разница менее 0.02 eV) с минимальной энергией образования вакансии при данном числе атомов титана в первом окружении. При DFT-моделировании проводилась объемная оптимизация суперъячеек с варьированием на $\pm5\%$ от предполагаемого равновесного значения. Для каждой конфигурации было проведено три серии оптимизационных расчетов: для суперъячейки с вакансией и для суперъячеек с атомами ванадия и титана вместо вакансии. Равновесные значения параметра решетки и энергии для всех ячеек были вычислены с использованием изотермического уравнения состояния Берча–Мурнагана. Энергия образования вакансий вновь рассчитывалась по формуле (1a, b), а результаты представлены на рис. 3.

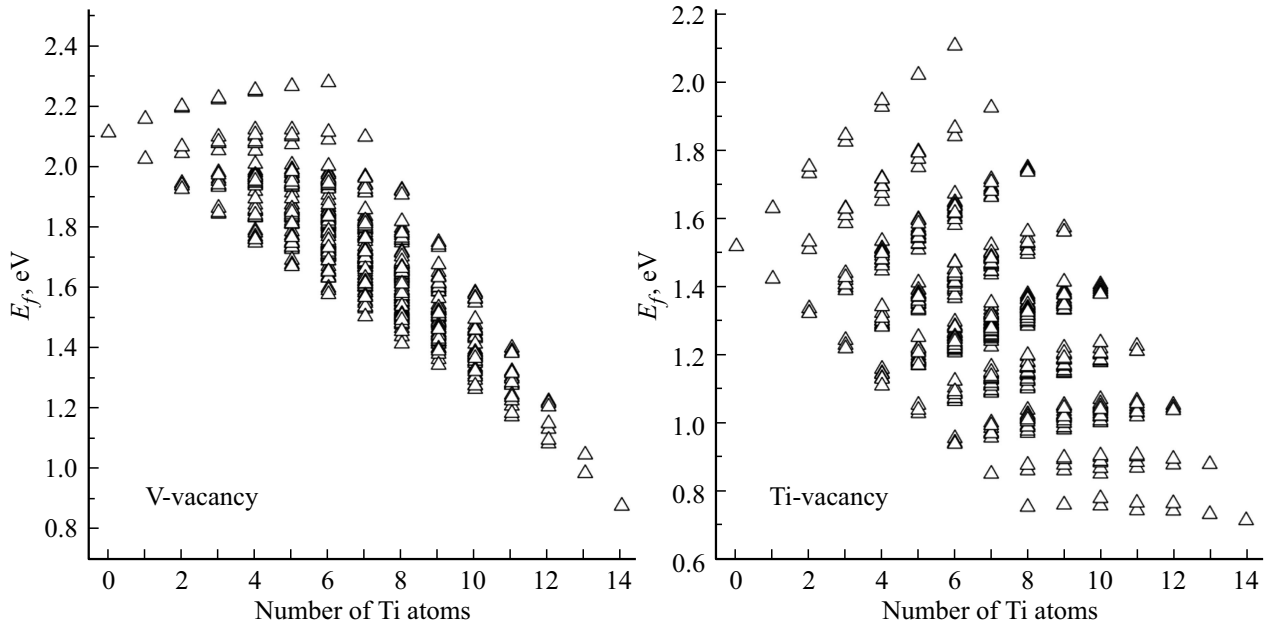


Рис. 1. Энергия образования вакансий в V-Ti ОЦК ячейке $3\times3\times3$ при различном числе атомов титана в первом и втором окружении вакансии. На рисунках отмечены результаты, полученные при различных вариантах распределения атомов титана по 14 узлам первого и второго окружения.

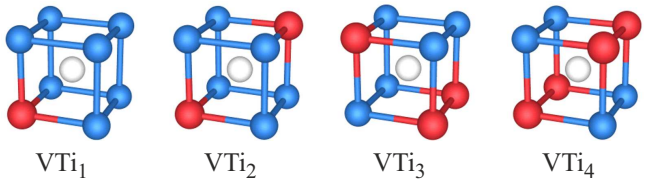


Рис. 2. Конфигурации четырех вариантов окружения вакансии атомами титана (синие атомы — ванадий, красные атомы — титан, вакансия обозначена светлой сферой в центре).

Таким образом, обнаружено, что как для вакансий V-типа, так и Ti-типа энергия их образования монотонно понижается с ростом числа атомов титана в ближайшем окружении вакансии от 0 до 4. При этом для вакансий V-типа снижение происходит от значения 2.50 eV до 1.48 eV, тогда как для вакансии Ti-типа снижение происходит от 1.05 eV до 0.33 eV. Столь сильное различие для двух типов вакансий вероятно связано с тем, что при растворении титана в ОЦК-V атомный радиус Ti превосходит атомный радиус ванадия. Это следует из монотонного роста параметра решетки ОЦК твердых растворов $V_{1-y}Ti_y$ с ростом содержания титана, экспериментально обнаруженного в работе [11]. при помещении в нее примесного атома титана. Данный результат подтверждается также нашими *ab initio* расчетами. Был выполнен расчет средних значений многогранников Вороного для атомов Ti и V в рассматриваемых ячейках. Все рассматриваемые ячейки V-Ti $3\times3\times3$ были отрелаксированы в VASP при фиксированных значениях параметров решеток, соответствующих равновесным значениям. Результаты расчетов средних значений многогранников Вороного для атомов титана и ванадия представлены на рис. 4.

Отчетливо видно, что многогранник Вороного, построенный вокруг одиночного атома титана имеет объем 14.5 Å^3, тогда как аналогичный многогранник, охватывающий атом ванадия всего 13.6 Å^3. Видно, также, что с

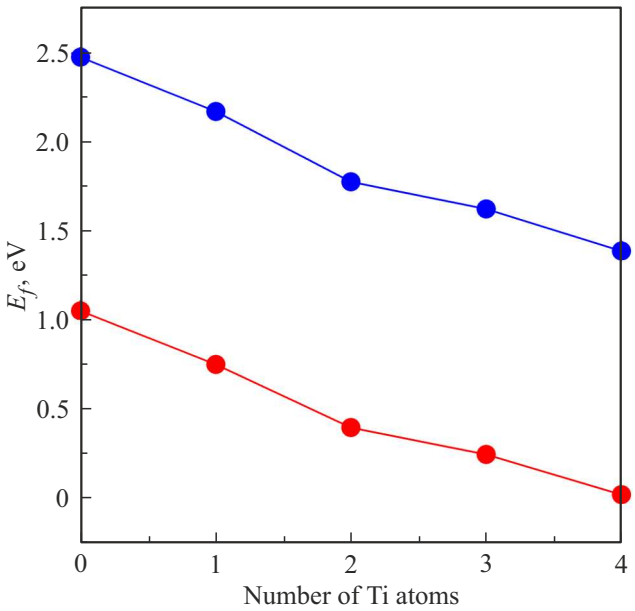


Рис. 3. Энергия образования вакансий V-типа (синий цвет) и Ti-типа (красный цвет) в зависимости от числа атомов Ti в ближайшем окружении для конфигураций VTi_n, показанных на рис. 2.

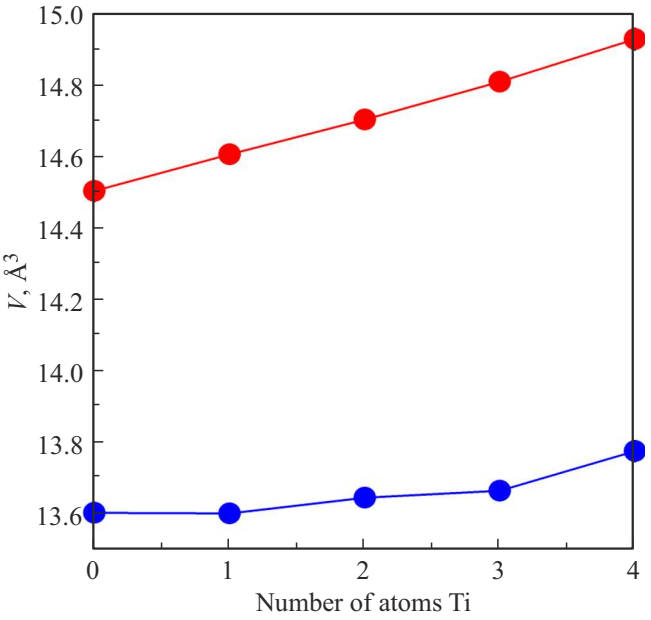


Рис. 4. Среднее значения объема многогранников Вороного для атомов в различных узлах ячеек рисунка 2. Синим цветом отмечены данные для атомов ванадия, красным — для атомов титана.

ростом числа атомов титана в окружении объем многогранника Вороного монотонно возрастает, что говорит о возрастании локальных растягивающих напряжений в этой области. Установленное различие атомных радиусов приводит к возникновению локального напряжения в кристаллической матрице вблизи атомов Ti. Локальное напряжение приводит к значительному снижению энергии образования Ti-вакансии по сравнению с V-вакансией. Кроме того локальное напряжение будет возрастать с увеличением числа примесей титана в окрестности вакансии, что будет приводить к понижению энергии ее образования. Такой механизм полностью описывает обнаруженный нами эффект. Обнаруженный результат (резкое понижение энергии образования вакансии Ti-типа при большом количестве ближайших соседей Ti) может оказаться важным при радиационном воздействии на сплавы V-Ti. Действительно, при содержании в сплаве порядка 5 at.% титана вероятность обнаружить среди 8 ближайших соседей атома титана 3 атома того же сорта не столь уж мала.Однако ясно, что предсказанный эффект будет непросто обнаружить в эксперименте. Вероятнее всего он может себя проявить лишь при изучении радиационного воздействия на сплавы V-Ti различного состава. Хорошо известно, что радиационное воздействие в ядерных реакторах часто сопровождается осаждением на поверхности различных выделений. В недавней статье [12] сообщалось, что при облучении сплавов на основе V-Ti пучком ионов гелия при температуре 700 °C наблюдались выделения TiN. Вполне возможно, что этот эффект связан с малой энергией образования радиационных Ti-вакансий, обнаруженной в наших расчетах.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 25-22-20062.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S.J. Zinkle, H. Matsui, D.L. Smith, A.F. Rowcliffe, E. van Osch, K. Abe, V.A. Kazakov. J. Nucl. Mater. **258**, 205 (1998).
[2] R.J. Kurtz, K. Abe, V.M. Chernov, D.T. Hoelzer, H. Matsui, T. Muroga, G.R. Odette. J. Nucl. Mater. **329**, 47 (2004).
[3] И.И. Чернов, М.С. Стальцов. Цветн. Металлы № 11, 77 (2016).
[4] P. Zhang, J. Zhao,Y. Qin, B. Wen. J. Nucl. Mater. **413**, *2*, 90 (2011).
[5] P. Zhang, T. Zou, J. Zhao, P. Zheng. J. Chen, Nucl.Instr. **B352**, 121 (2015).
[6] P. Zhang, X. Wang, M. Wei, Y. Wang, T. Zou. Nucl. Mater. Energy **31**, 101189 (2022).
[7] A.O. Boev, D.A. Aksyonov, A.I. Kartamyshev, V.N. Maksimenko, I.V. Nelasov, A.G. Lipnitskii. J. Nucl. Mater. **492**, 14 (2017).
[8] J. Wang, B.J. Lee. Comp. Mater. Sci., **188**, 110177 (2021)
[9] D. Connétable, J. Huez, E. Andrieu, C. Mijoule. J. Phys.: Condens. Matter. **23**, 405401 (2011).
[10] M. Ostroumov, Y. Taran. Mineralogical Magazine, **80** (2), 371 (2016).
[11] T. Hagi, Y. Sato, M. Yasuda, K. Tanaka. Trans. Japan Inst. Metals, **28** (3), 198 (1987).
[12] Q. Zhang, L. Li, H. Huang, S. Chen, N. Jia, Y. Dong, X. Guo, K. Jin, Y. Xue, J. Nucl. Mater. **596**, 155078 (2024).

Редактор Ю.Э. Китаев