

УДК 537.9 538.911

**МНОГОЧАСТИЧНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В СИСТЕМЕ Тi-V С УЧЁТОМ УГЛОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ****MANY-BODY INTERATOMIC POTENTIALS IN Ti-V SYSTEM WITH ANGULAR
DEPENDENCE FOR MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS****А.И. Картамышев, А.О. Боев, В.Н. Максименко,
И.В. Неласов, В.Н. Савельев, А.Г. Липницкий****A.I. Kartamyshev, A.O. Boev, V.N. Maksimenko,
I.V. Nelasov, V.N. Saveliev, A.G. Lipnitskii***Белгородский национальный исследовательский университет,
Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85**Belgorod National Research University,
85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia**E-mail: andrei_kart@mail.ru*

Аннотация. В данной работе построены потенциалы межатомных взаимодействий для моделирования титана в рамках нового подхода [A.G. Lipnitskii and V.N. Saveliev, Comp. Mat. Sci. 121, 67-78 (2016)], который описывает трёхчастичные взаимодействия более точно в сравнении с существующими аналогами. Построенные потенциалы Ti корректно описывают ГПУ, ОЦК и C₃₂ структуры титана, показывая наиболее выгодную структуру C₃₂ при 0 К в согласии с данными «первопринципных» расчетов, воспроизводят экспериментальное значение температуры плавления и предсказывают вакансионный механизм самодиффузии в ГПУ титане. Новый подход обобщен на случай гетеросистем и использован для описания межатомных взаимодействий в бинарной системе Ti-V. Потенциалы Ti-V воспроизводят «первопринципные» энтальпии образования и равновесные объемы 22 модельных структур с различными концентрациями Ti и параметры решеток известных структур Ti-V, установленных из экспериментальных исследований. Построенные потенциалы Ti-V используются для расчетов энергий связи комплексов атомов титана с вакансиями в ОЦК решетке ванадия. Проанализировано влияние образования отмеченных комплексов на концентрацию равновесных вакансий в ванадии, легированном титаном, на примере сплава V-5 at % Ti.

Resume. In this paper we develop interatomic potentials for simulation of titanium within the new approach [A.G. Lipnitskii and V.N. Saveliev, Comp. Mat. Sci. 121, 67-78 (2016)], which describes three-particle interactions more accurately in comparison with existing analogues. The developed potentials correctly describe the HCP, BCC and C₃₂ structures of Ti with the most energetically favorable structure of C₃₂ at 0 K in agreement with the "ab initio" calculations. They reproduce the experimental value of the melting point and predict vacancy mechanism of the self-diffusion in the HCP titanium. We generalize the new approach to the case of heterosystems and use this approach to describe the interatomic interactions in the Ti-V system. Ti-V potentials reproduce the "ab initio" enthalpies of formation and equilibrium volumes of 22 model structures with various concentrations of Ti and lattice parameters of the Ti-V structures, established from experimental studies. The Ti-V potentials were used to calculate the binding energies of the complexes of titanium atoms with vacancies in the BCC lattice of vanadium. We analyzed the effect of formation of these complexes on the concentration of equilibrium vacancies in the vanadium alloyed with titanium at the example of V-5 at% Ti alloy.

Ключевые слова: титан, ванадий, межатомные потенциалы, точечные дефекты, энтальпия образования, энергия связи, параметр решетки, молекулярная динамика.

Keywords: titanium, vanadium, interatomic potentials, point defects, enthalpy of formation, binding energy, lattice parameter, molecular dynamics.

Введение

Сплавы на основе ванадия рассматриваются как одни из основных кандидатов для применения в качестве материалов для термоядерных реакторов. Они обладают хорошей пластичностью и



слабыми ферромагнитными свойствами, что делает их предпочтительными материалами по сравнению со сталями или композитами на основе кремния. Сплав V-4Ti-4Cr [1–3] обладает низкими активационными свойствами [4–6], жаропрочностью и устойчивостью к высокоэнергетичному нейтронному излучению. Химическая совместимость с литием и высокое сопротивление ползучести позволяет использовать их для поверхностного слоя самоохлаждаемых литиевых размножителей [7]. Однако, чистый ванадий подвержен значительному распуханию под действием радиационного облучения, при этом легирование титаном приводит к снижению радиационного распухания на несколько порядков при концентрации титана 4–5 % [8]. Тем не менее до настоящего времени невыясненным остаётся механизм такого влияния легирования титаном ванадия. Детальное исследование процесса формирования дефектов в кристаллической решётке ванадия, ответственных за образование избыточного объема в результате развития каскадов первичных смещений атомов, проведено методом молекулярной динамики [9]. Из результатов данного исследования было установлено, что с увеличением энергии первичного смещения атома увеличивается распухание и снижается предел текучести идеального ванадия. Избыточный объём формируется за счёт комплексов собственных точечных дефектов вакансионного или межузельного типа. Аналогичные исследования в системе титан-ванадий требуют использования потенциалов взаимодействия между атомами в этой системе, которые представляют зависимость эффективной потенциальной энергии системы атомов от их координат, называемую также конфигурационной энергией. Потенциалы системы титан-ванадий также требуются для изучения методами компьютерного моделирования на атомном уровне механизмов влияния легирования ванадия титаном на диффузионно-контролируемые процессы ползучести, зернограничной сегрегации и другие процессы, ответственные за деградацию структуры материала в условиях радиационного воздействия. В связи с этим, данная работа посвящена построению межатомных потенциалов для системы титан-ванадий, которые до настоящего времени отсутствовали. На данный момент существуют потенциалы для чистого ванадия, которые хорошо описывают все основные характеристики равновесной ОЦК решётки. Указанные потенциалы [10] построены в рамках нового подхода, в котором трёхчастичные взаимодействия описываются точно, а взаимодействия более высокого порядка задаются в рамках центрально-симметричного приближения [10]. К настоящему времени для титана построено большое количество потенциалов в рамках модифицированного метода погруженного атома (ММПА), описывающих характеристики фазовых переходов и свойства равновесных фаз [11, 12]. Потенциалы [11] корректно описывают ГПУ, ОЦК и C_{32} структуры, однако предсказывают межузельный механизм самодиффузии в ГПУ титане. С другой стороны, потенциалы [12] корректно описывают вакансионный механизм самодиффузии, наблюдаемый экспериментально [13], однако не показывают основное состояние C_{32} структуры при 0 К, что противоречит данным «первопринципных» расчетов, и существенно занижают температуру плавления титана. Остается проблема молекулярно-динамического моделирования титана при корректном описании отмеченных свойств в рамках единого подхода к заданию межатомных потенциалов.

В данной работе межатомные потенциалы Ti строятся согласно подходу [10], показавшему на примере ванадия преимущество более точного воспроизведения экспериментальных данных, в сравнении с существующими аналогами благодаря более точному описанию зависимости межатомных взаимодействий от углов между связями. Развитый ранее подход [10] для моноатомных систем обобщается на случай гетеросистем и впервые строятся потенциалы межатомных взаимодействий в системе Ti-V. В качестве апробирования построенных потенциалов рассчитываются энергии связи



комплексов атомов титана с вакансиями в ОЦК решетке ванадия. На основе этих расчетов анализируется влияние образования отмеченных комплексов на концентрацию равновесных вакансий в ванадии, легированном титаном, на примере сплава V-5 ат % Ti.

Вид потенциалов

В общем виде разложение эффективной потенциальной энергии E_{tot} для системы из N атомов задается выражением:

$$E_{tot} = \sum_{i<j}^N V_2(ij) + \sum_{i<j<k}^N V_3(ijk) + \sum_{i<j<k<l}^N V_4(ijkl) + \dots, \quad (1)$$

где для E_{tot} выбрано начало отчета, при котором потенциальная энергия равна нулю в случае системы тех же N атомов, разнесенных на расстояния более радиуса взаимодействия друг от друга. Также предполагается отсутствие внешнего поля. В выражении (1) $V_2(ij)$, $V_3(ijk)$ и т.д. – энергии 2-х, 3-х, в общем случае, n -частичных взаимодействий как функции координат атомов [14, 15], а индексы i, j, k, l обозначают каждый атом в определенном положении. В случае гетерогенных систем эти индексы также указывают на сорт атома. Далее мы описываем трёхчастичные взаимодействия с помощью базисных функций $f_{ji}^p(R_{ji})$, где индекс p нумерует базисные функции, и используем ряд приближений на основе центрально-симметричного подхода (ЦСП) для взаимодействий четырёх- и более высокого порядка как это выполнено в работе [10]. В результате выражение для E_{tot} (1) сводится к виду:

$$E_{tot} = \sum_{i<j}^N \Phi_{ji}(R_{ji}) + \sum_i^N \sum_{k<j=i}^N \sum_{p,q}^{n_3} g_i^{pq}(\cos(\theta_{jik})) f_{ji}^p(R_{ji}) f_{ki}^q(R_{ki}) + \sum_i^N F_i(\bar{\rho}_i), \quad (2)$$

где $\bar{\rho}_i = \sum_{j=i} \rho_{ji}(R_{ji})$.

В выражении (2) первое слагаемое описывает парные взаимодействия. Они зависят от сортов атомов j и i при выполнении естественного условия взаимодействия двух атомов $\Phi_{ji}(R) = \Phi_{ij}(R)$. Второе слагаемое описывает трёхчастичные взаимодействия с возможностью последовательного улучшения точности посредством увеличения числа n_3 базисных функций $f_{ji}^p(R)$, аргументом которых является расстояние R между атомами j и i . Эти функции зависят от сортов атомов j и i , при этом $f_{ji}^p(R) \neq f_{ij}^p(R)$ из-за отсутствия ограничений, связанных с их физической интерпретацией. Введённые для описания угловых зависимостей в трёхчастичных взаимодействиях, функции $g_i^{pq}(\cos(\theta_{jik}))$ описывают зависимость E_{tot} от угла θ между связями пар атомов ji и ki , формирующихся вокруг атома i . Здесь мы ввели приближение, которое полагает, что функции $g_i^{pq}(\cos(\theta_{jik}))$ зависят только от сорта атома i . Идея этого приближение основано на том, что отмеченные угловые зависимости имеют физическую природу в ковалентном характере химической связи, отражающей определенное пространственное распределение волновых функций электронов в связующих состояниях именно вокруг атома i среди выбираемой тройки атомов. Третье слагаемое в



формуле (2) учитывает сумму n -частичных взаимодействий при $n > 3$ в рамках ЦСП. При получении выражения (2) для E_{tot} мы ввели базисные функции $\rho_{ji}(R)$ для описания зависимостей от расстояний R всех многочастичных вкладов выше трёхчастичного. Эти функции зависят от сортов атомов j и i , при этом $\rho_{ji}(R) \neq \rho_{ij}(R)$. Аналог третьего слагаемого существует в методе погруженного атома (МПА) [16]. Однако в МПА функция $\rho_{ji}(R)$ имеет физический смысл электронной атомной плотности атома j , дающего вклад в суперпозицию атомных плотностей на атоме i , поэтому зависит только от сорта атома j . В случае выражения для энергии E_{tot} (2) эти функции не имеют ограничений, связанных с физической интерпретацией, поэтому мы приняли общее условие $\rho_{ji}(R) \neq \rho_{ij}(R)$. При этом, как и для случая трёхчастичных взаимодействий, функция $F_i(\bar{\rho}_i)$, эффективно описывающая бесконечную сумму n -частичных взаимодействий для $n > 3$ в рамках ЦСП, зависит только от сорта атома i .

Расчёты «из первых принципов»

Расчёты "из первых принципов" были проведены в рамках теории функционала плотности (ТФП) [17, 18] с использованием программного пакета ABINIT [19] и метода спроецированных присоединённых волн (projector-augmented wave - PAW). При этом для обменно-корреляционного функционала использовалось обобщённое градиентное приближение в форме Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [20]. В PAW потенциале для Ti и V $3s$, $3p$, $4s$ и $3d$ электроны рассматривались в качестве валентных. Энергии обрезания базиса плоских волн составляли 550 эВ для Ti и 860 эВ для соединений системы Ti-V. Сглаживание уровня Ферми осуществлялось по методу Methfessel-Paxton [21] с шириной 0.136 эВ. Сетка k -точек, построенная по методу Монхорста-Пака [22], размером $14 \times 14 \times 14$ была выбрана для объёмно-центрированной кубической (ОЦК) структуры V, и соответствующая плотность k -точек использовалась для структур чистых элементов, бинарных структур и сверхъёчек. Для определения равновесных параметров решётки и модуля всестороннего сжатия мы использовали уравнение состояния вида Birch-Murnaghan [23, 24], параметры которого оптимизировались для диапазона объёмов от $0.9V_0$ до $1.2V_0$ (V_0 - равновесный объём). Модули упругости вычислялись приложением однородных деформаций в диапазоне от -1 % до +1 % к равновесной структуре. Все расчёты для дефектных конфигураций проводились с использованием релаксации положений атомов при постоянном объёме и форме ячейки с критериями сходимости для энергий и сил равными 10^{-6} эВ и 10^{-2} эВ/Å, соответственно.

Потенциалы для чистого Ti

Параметры потенциалов оптимизировались для описания базы "первопринципных" и экспериментальных данных. Экспериментальная часть подгоночной базы данных включает в себя следующие физические свойства: энергию сублимации, равновесные параметры решётки и модули упругости ГПУ Ti.

"Первопринципная" часть подгоночной базы данных включает в себя энергии и силы модельных систем. Мы проводили ТФП расчёты для модельных систем, которые наиболее часто встречаются в металлических материалах и которые охватывают широкий диапазон межатомных расстояний и углов

между связями. Мы использовали "первопринципные" разности энергий между решётками: ГПУ ($c/a = 1.583$), ОЦК, ГЦК, C_{32} ($c/a = 0.609$), A_{15} , A_{13} , A_5 , $4H$, $9R$, алмаз, простая кубическая, простая гексагональная. Кроме того использовались 7 нерелаксированных ГПУ сверхячеек, содержащих по 64 узла ($2 \times 4 \times 2$ четырёхатомных элементарных ячеек).

Эти структуры включают в себя: 4 сверхячейки с 1 или 2 вакантными узлами; 2 сверхячейки, полученные смещениями атома Ti из его положения равновесия в решётке вдоль направления $[\bar{1}2\bar{1}0]$; 1 сверхячейка, полученная уменьшением расстояния между двумя соседними атомами вдоль направления $[\bar{1}2\bar{1}0]$ с сохранением положения их центра масс. Для ОЦК решётки использовалось 3 сверхячейки, содержащих по 54 узла ($3 \times 3 \times 3$ двухатомных элементарных ячеек). Эти структуры включают в себя: моновакансия; смещение 1 атома вдоль направления $[111]$; сверхячейка, полученная уменьшением расстояния между двумя соседними атомами вдоль направления $[111]$ с сохранением положения их центра масс. Для структуры C_{32} использовалась 1 сверхячейка, содержащая 96 узлов ($2 \times 2 \times 4$ шестиатомных элементарных ячеек), с моновакансией. Для ГЦК решётки использовались 2 сверхячейки, содержащих по 108 узлов ($3 \times 3 \times 3$ четырёхатомных элементарных ячеек). Эти структуры включают в себя: моновакансия; смещение 1 атома вдоль направления $[110]$. Процедура оптимизации параметров потенциалов подробно описана в работе [10]. Мы использовали две ($n_3 = 2$) базисных функции f_{ji}^p (см. уравнение (2)), которых достаточно для описания свойств титана в хорошем согласии с экспериментальными данными, как это будет показано ниже в данном разделе. На рисунке 1 показаны сплайны нашего потенциала, описывающие взаимодействия для Ti согласно выражению (2). Мы использовали отталкивающий потенциал Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [25] для малых расстояний между атомами ($r < R_{ZBL}$). На интервале $R_{ZBL} < r < R_{min}$ парные взаимодействия $\Phi(r)$ описываются полиномом 5 степени, коэффициенты которого обеспечивают непрерывность потенциала вместе с его первой и второй производной [10].

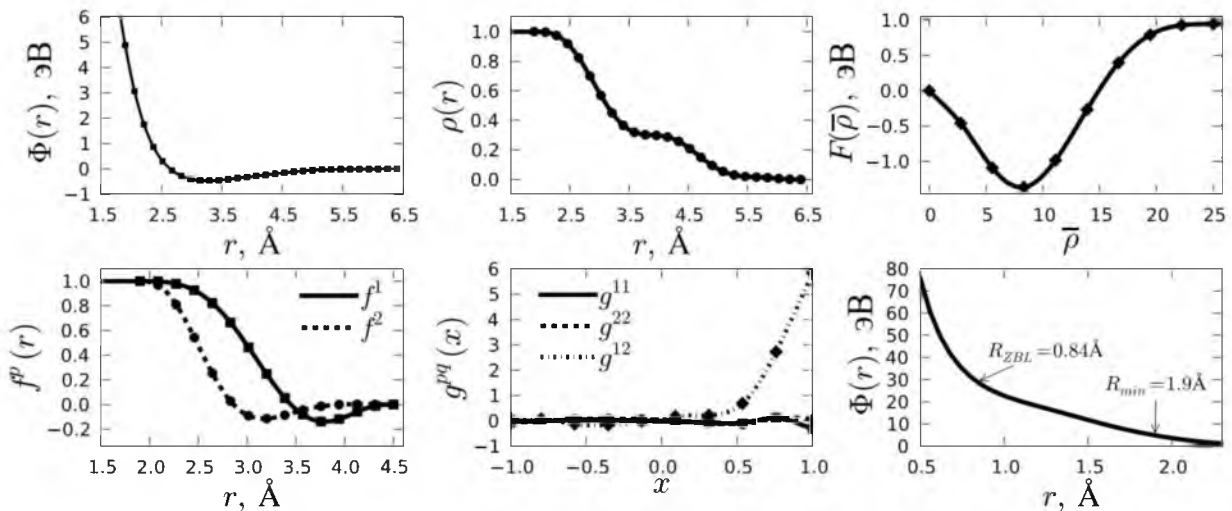


Рис. 1. Потенциальные функции $\Phi(r)$ (в эВ), $\rho(r)$ (безразмерная), $F(\bar{\rho})$ (в эВ), $f^p(r)$ (безразмерные) и $g^{pq}(x)$ (в эВ) потенциалов Ti, задаваемые кубическими сплайнами. Значения функций в узлах сплайнов (оптимизируемые параметры потенциальных функций) обозначены символами (квадратики, кружки и ромбики)
 Fig. 1. Potential functions $\Phi(r)$ (in eV), $\rho(r)$ (dimensionless), $F(\bar{\rho})$ (in eV), $f^p(r)$ (dimensionless) and $g^{pq}(x)$ (in eV) of the Ti potentials, represented by the cubic splines. The values of the potential functions at the spline knots (represented by the solid circles, squares and diamonds)



В таблице 1 представлены свойства ГПУ фазы, рассчитанные с использованием построеного потенциала, в сопоставлении с экспериментальными данными. Отличие рассчитанных параметров решётки и энергии сублимации от экспериментальных данных не превышает 0.5 %. Максимальное отклонение рассчитанных модулей упругости от эксперимента составляет 28.3 %, что демонстрирует качество оптимизации параметров потенциала и его способность описывать эффекты малых деформаций в титане. Потенциал также воспроизводит C_{32} фазу как основное состояние с энергией -6.4 мэВ/атом относительно ГПУ фазы. В таблице 1 также сопоставляются энергия образования вакансии и энергии образования межузельных атомов, конфигурации которых показаны на рисунке 2, с известными экспериментальными и теоретическими результатами.

Таблица 1

Table 1

Свойства ГПУ решётки Ti. E_c - энергия сублимации, a_0 - параметр решётки, B - модуль всестороннего сжатия, C_{ij} - модули упругости, $\Delta E_{a \rightarrow b} = E_b - E_a$ - разность энергий между структурами b и a , приходящаяся на 1 атом, E_f^{vac} - энергия образования вакансии, E_f^I - энергия образования межузельного атома

Properties of the HCP lattice of Ti. E_c - sublimation energy, a_0 - lattice parameter, B - bulk modulus, C_{ij} - elastic moduli, $\Delta E_{a \rightarrow b} = E_b - E_a$ - atomic energy difference between structures b and a , E_f^{vac} - vacancy formation energy, E_f^I - interstitial formation energy

Свойство		Эксп.	ТФП	ММПА (Ko et al. [12])	ММПА (Hennig et al. [11])	Наш потенциал
E_c , эВ		4.870 [26]	5.274 [12]	4.867	4.831	4.888
a_0 , Å		2.956 [27]	2.938	2.922	2.931	2.957
c/a		1.583 [27]	1.582	1.606	1.596	1.583
B , ГПа		109.7 [28]	113 [29]	109.7	113	110.4
C_{11} , ГПа		176.1 [28]	176 [29]	170.0	174	151.4
C_{12} , ГПа		86.9 [28]	86 [29]	95.5	95	69.6
C_{13} , ГПа		68.3 [28]	76 [29]	72.4	72	82.2
C_{33} , ГПа		190.5 [28]	191 [29]	190.4	188	223.2
C_{44} , ГПа		50.8 [28]	45 [29]	40.4	58	65.2
$\Delta E_{ГПУ \rightarrow ГЦК}$, мэВ		--	57	11	39	73
$\Delta E_{ГПУ \rightarrow ОЦК}$, мэВ		--	110	78	111	98
$\Delta E_{ГПУ \rightarrow C_{32}}$, мэВ		--	-6	61	-5	-2
E_f^{vac} , эВ		1.27±0.05 [30], >1.5 [31]	1.96 [32]	1.46	2.24	1.96
E_f^I , эВ	C	--	--	--	--	2.58
	O	--	2.58 [11]	--	2.64	2.59
	S	--	2.87 [11]	--	2.21	4.50
	T	--	S	--	S	3.61

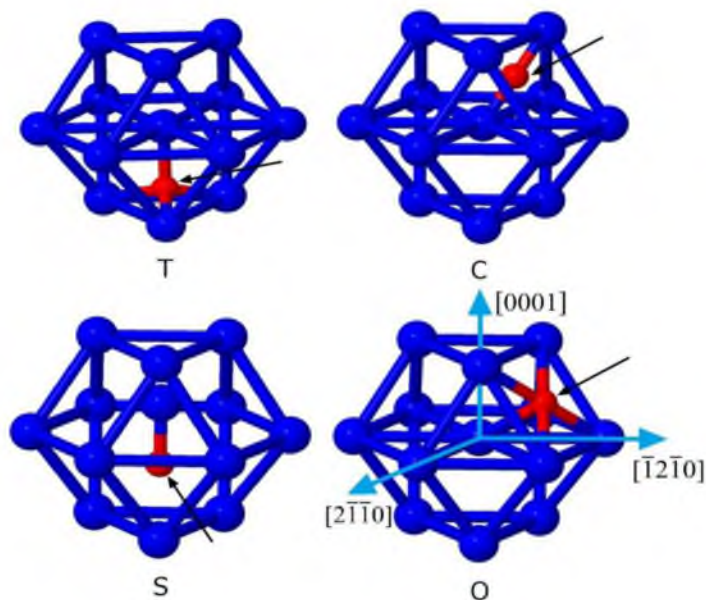


Рис. 2. Схематические изображения конфигураций межузельных атомов в ГПУ структуре. Положения межузельных атомов показаны стрелками
 Fig. 2. Schematics of the interstitials in the HCP structure. Interstitial positions are shown by arrows

При этом, в случае межузельных атомов соотношение их энергий отличается от потенциала [11]. Энергии образования всех типов межузельных атомов превышают аналогичную величину для вакансии минимум на 0.62 эВ. В случае потенциала [11] энергия образования конфигурации S, не включенной в процедуру оптимизации, на 0.03 эВ ниже энергии образования вакансии, что качественно отличается от нашего потенциала и не согласуется с данными о вакансионном механизме диффузии в титане [13]. Температура плавления определялась по методу, описанному в работе [10]. Полученная нами температура плавления 1939 ± 7 К хорошо согласуется с экспериментальными данными 1941 К [33].

Результаты расчётов показывают, что построенный потенциал для Ti корректно описывает параметры решёток и модули упругости ГПУ и ОЦК фаз. Разности энергий между ГПУ и ОЦК, ГЦК, C_{32} фазами хорошо согласуются с результатами ТФП расчётов. Построенный потенциал предсказывает энергию образования вакансии как наименьшую среди всех собственных точечных дефектов в титане, что согласуется с вакансионным механизмом диффузии в титане [13]. Температура плавления описывается в хорошем согласии с известными экспериментальными данными.

Потенциалы системы Ti-V

ТФП банк данных для оптимизации параметров потенциалов в системе Ti-V состоит из энергий и атомных объемов для семнадцати модельных растворов Ti-V с ОЦК структурой, а также соединения TiV, соединений TiV_3 и Ti_3V , соединений TiV_2 и Ti_2V со структурами, B_2 , $L1_2$ и C_{32} , соответственно. Отмеченные 22 модельные структуры представляют выборку атомных конфигураций с концентрациями титана от 6.25 ат. % до 93.75 ат. %. Равновесные параметры решетки определялись путем подгонки зависимостей атомной энергии от объема $E(V)$ к уравнению состояния вида [34] для структур ОЦК, B_2 и $L1_2$. Для структуры C_{32} производился расчет зависимостей атомной энергии от параметров решетки $E(a, c)$ на сетке точек с последующим нахождением минимума данной зависимости. Для ОЦК структур использовалась 16-атомная сверхячейка $(2 \times 2 \times 2)$. Для структур C_{32} , $L1_2$ и B_2

использовались 3-хатомная, 4-хатомная и 2-хатомная ячейки, соответственно. Результаты расчётов энтальпий образования и равновесных атомных объёмов структур с использованием потенциала для системы Ti-V отличаются от результатов расчетов "из первых принципов" в среднем на 3.3 %, а рассчитанный атомный объем - на 3.0 %.

Для полного описания межатомных взаимодействий в системе Ti-V необходимо описать взаимодействия Ti-Ti, V-V и Ti-V. Первые описываются потенциальными функциями для титана, представленными в данной работе выше. V-V взаимодействия описываются потенциальными функциями для ванадия, опубликованными в работе [10]. Для описания перекрестных взаимодействий Ti-V необходимо построение следующих потенциальных функций: $\Phi_{12}(r)$, две функции $\rho_{ji}(r)$ ($\rho_{12}(r)$ и $\rho_{21}(r)$), четыре функции $f_{ji}^p(r)$ ($f_{12}^1(r)$, $f_{12}^2(r)$, $f_{21}^1(r)$ и $f_{21}^2(r)$). Результаты оптимизации параметров потенциалов для системы Ti-V, выбранных нами для описания межатомных взаимодействий в данной системе, представлены на рисунке 3 в графическом виде.

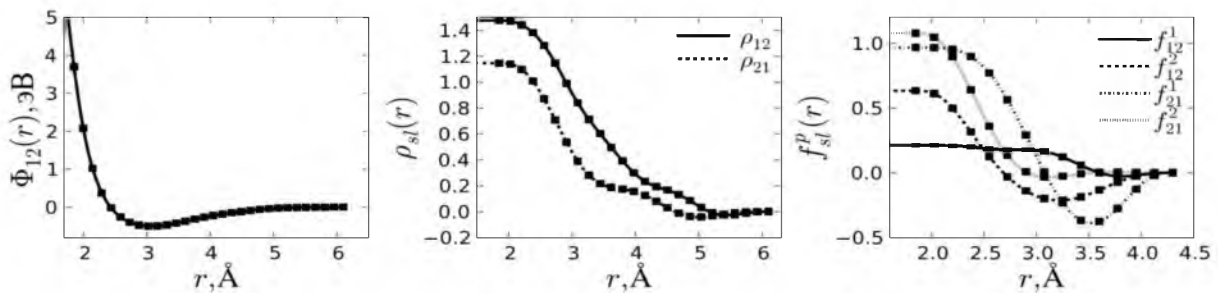


Рис. 3. Потенциальные функции $\Phi_{12}(r)$ (в эВ), $\rho_{ji}(r)$ (безразмерная), $f_{ji}^p(r)$ (безразмерные) потенциалов системы Ti-V, задаваемые кубическими сплайнами. Значения функций в узлах сплайнов (параметры потенциальных функций) обозначены квадратиками

Fig. 3. Potential functions $\Phi_{12}(r)$ (in eV), $\rho_{ji}(r)$ (dimensionless), $f_{ji}^p(r)$ (dimensionless) of the potentials for the Ti-V system, represented by the cubic splines. The values of the potential functions at the spline knots (represented by the solid squares) are optimized parameters

В таблице 2 указаны параметры решётки для C_{32} и B_2 фаз системы Ti-V в сопоставлении с экспериментальными данными.

Таблица 2
Table 2

Параметры решётки фаз системы Ti-V в сопоставлении с известными экспериментальными данными
Lattice parameters of phases of the Ti-V system in comparison with known experimental data

Соединение (структура)	$a, \text{Å}$ (Пот.)	$a, \text{Å}$ (ТФП)	c/a , (Пот.)	c/a , (ТФП)
TiV (ОЦК)	3.124	3.150 [35], 3.136 [36]	-	-
Ti ₂ V (C_{32})	4.532	4.562 [37]	0.593	0.608 [37]

Как видно из таблицы 2, отличие результатов, предсказанных с использованием построенного потенциала Ti-V, от экспериментальных данных не превышает 2.5 %.

В таблице 3 представлены энергии связи (ΔE_b) комплексов Ti_nVa ($n=1,2$, Va - вакансия) в ОЦК ванадии в сопоставлении с результатами расчётов "из первых принципов". Конфигурации комплексов представлены на рисунке 4. Энергии связи комплексов Ti_nVa определялись по формуле (3):

$$\Delta E_b(Ti_nVa) = \Delta E_f(Va) + n\Delta E_f(Ti) - \Delta E_f(Ti_nVa), \quad (3)$$

где

$$\Delta E_f(Va) = E_{Va} - \frac{N-1}{N} E(N), \tag{4}$$

$$\Delta E_f(Ti) = E_{Ti} - \frac{N-1}{N} E(N), \tag{5}$$

$$\Delta E_f(Ti_n Va) = E_{Ti_n Va} - \frac{N-(n+1)}{N} E(N). \tag{6}$$

Здесь $E(N)$ - энергия идеальной сверхячейки, содержащей N атомов ванадия, E_{Va} - энергия сверхячейки, содержащей одну вакансию и $N-1$ атомов ванадия, E_{Ti} - энергия сверхячейки, содержащей один атом титана в позиции замещения и $N-1$ атомов ванадия, $E_{Ti_n Va}$ - энергия сверхячейки, содержащей n атомов титана, одну вакансию и $N-(n+1)$ атомов ванадия.

Таблица 3
Table 3

Энергии связи комплексов $Ti_n Va$ в ОЦК ванадии
Binding energies of the $Ti_n Va$ complexes in the BCC vanadium

Комплекс	ΔE_b , эВ (Пот.)	ΔE_b , эВ (ТФП)
TiVa	0.64	0.61
Ti ₂ Va (1)	1.22	1.19
Ti ₂ Va (2)	0.61	0.63
Ti ₂ Va (3)	1.34	0.81
Ti ₂ Va (5)	1.45	1.22

Как видно из таблицы 3 энергии связи комплексов точечных дефектов находятся в качественном согласии с результатами расчётов из первых принципов. При этом среднее отличие составляет 19 %. Такое отличие связано с тем, что параметры потенциалов оптимизировались для описания, в том числе и экспериментальных данных, которые лишь качественно согласуются с результатами расчётов "из первых принципов".

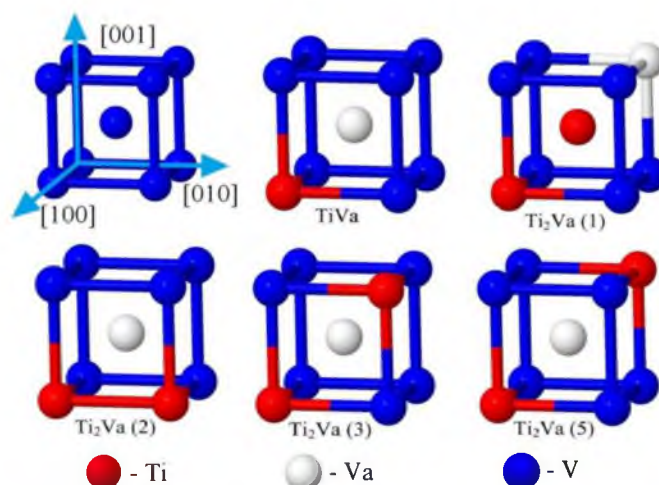


Рис. 4. Схематическое изображение комплексов $Ti_n Va$ в ОЦК ванадии
Fig. 4. Schematics of the $Ti_n Va$ complexes in BCC vanadium

С использованием подхода, описанного в работе [38], и энергии образования вакансии в чистом ОЦК ванадии, рассчитанной в работе [10] (2.11 эВ) были определены концентрации указанных выше комплексов, а также полная концентрация вакансий в сплаве V-5ат.%Ti. При 800 К (максимальная рабочая температура для сплавов на основе ванадия, используемых в ядерной энергетике



[7]) полная равновесная концентрация вакансий в сплаве составляет $1.3 \cdot 10^{-6}$, что на 7 порядков превышает такую величину в чистом ванадии - $6 \cdot 10^{-14}$.

Как видно из представленных выше результатов тестирования, потенциалы Ti-V хорошо воспроизводят энтальпии и параметры решёток большого набора модельных структур, а также энергии связи комплексов точечных дефектов, показывающие достоверность потенциалов в случае описания твердых растворов бинарной системы Ti-V и обладают переносимостью на различные атомные конфигурации, включая изменения углов между связями. С использованием построенного потенциала было установлено, что легирование ванадия титаном приводит к значительному (на несколько порядков) увеличению равновесной концентрации вакансий.

Заключение

В работе решена существовавшая ранее проблема молекулярно-динамического моделирования титана при корректном описании ГПУ, ОЦК и C_{32} структур, температуры плавления и диффузионных процессов в рамках единого подхода к заданию потенциалов межатомных взаимодействий. Для решения отмеченной проблемы построены потенциалы межатомных взаимодействий Ti согласно новому подходу [10]. Подход показал возможность описывать характеристики ОЦК решетки, диффузионные характеристики и тепловые свойства ванадия на уровне согласия с экспериментальными данными, недостижимом ранее в компьютерном моделировании на атомном уровне [10]. Разработанный в работе [10] подход обобщен на случай гетеросистем. Обобщение позволяет разрабатывать потенциалы межатомных взаимодействий для сплавов с произвольным числом компонент, задавая взаимодействия в бинарных системах, входящих в состав сплава.

Используя новые потенциалы для Ti и опубликованные ранее потенциалы для V [10], впервые построены потенциалы для системы Ti-V в результате оптимизации параметров перекрестных потенциальных функций Ti-V из условия воспроизведения энтальпий образования и равновесных атомных объёмов представительного ряда модельных структур с различными концентрациями титана, рассчитанных «из первых принципов». Построенные потенциалы Ti-V воспроизводят параметры решеток раствора TiV и соединения TiV₂ в согласии с экспериментальными данными. Рассчитанные энергии связи комплексов атомов титана с вакансиями в ОЦК ванадии находятся в хорошем согласии с результатами расчётов «из первых принципов».

Из результатов расчетов энергий связи комплексов точечных дефектов, формируемых атомами примеси титана и вакансиями в ванадии, на примере сплава V-5 ат % Ti показано, что легирование ванадия титаном может приводить к увеличению концентрации равновесных вакансий на несколько порядков. В случае сплава V-5 ат % Ti расчеты показали увеличение концентрации равновесных вакансий при температуре 800 К на 7 порядков. Полученные результаты указывают на важность учета взаимодействия атомов титана с вакансиями в радиационно-стойких сплавах на основе ванадия для понимания физической природы диффузионных процессов и механизмов радиационных повреждений.

Построенные потенциалы могут быть использованы для молекулярно-динамического моделирования процессов формирования и развития дефектной микроструктуры в титане и сплавах ти-



тан-ванадий, включая исследование механизмов радиационных повреждений. Работы в этом направлении в настоящее время продолжаются.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ № 3.1282.2014/К.

Список литературы

1. Smith D.L., Chung H.M., Loomis B.A., Tsai H.-C. 1996. Reference vanadium alloy V4Cr4Ti for fusion application. *Journal of Nuclear Materials*, 233-237: 356–63.
2. Zinkle S., Ghoniem N. 2000. Operating temperature windows for fusion reactor structural materials. *Fusion Engineering and Design*, 51-52: 55–71.
3. Muroga T., Nagasaka T., Abe K., Chernov V.M., et al. 2002. Vanadium alloys – overview and recent results. *Journal of Nuclear Materials*, 307-311: 547–54.
4. Zinkle S., Matsui H., Smith D., Rowcliffe A., et al. 1998. Research and development on vanadium alloys for fusion applications. *Journal of Nuclear Materials*, 258-263: 205–14.
5. Diaz de la Rubia T., Zbib H.M., Khraishi T.A., Wirth B.D., et al. 2000. Multiscale modelling of plastic flow localization in irradiated materials. *Nature*, 406(6798): 871–4.
6. Heo N.J., Nagasaka T., Muroga T. 2004. Recrystallization and precipitation behavior of low-activation V–Cr–Ti alloys after cold rolling. *Journal of Nuclear Materials*, 325(1): 53–60.
7. Zinkle S.J., Möslang A., Muroga T., Tanigawa H. 2013. Multimodal options for materials research to advance the basis for fusion energy in the ITER era. *Nuclear Fusion*, 53(10): 104024.
8. Loomis B., Smith D., Garner F. 1991. Swelling of neutron-irradiated vanadium alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 179-181: 771–4.
9. Xu S.Z., Hao Z.M., Su Y.Q., Hu W.J., et al. 2012. Atomic collision cascades on void evolution in vanadium. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 167(1): 12–25.
10. Lipnitskii A.G., Saveliev V.N. 2016. Development of n-body expansion interatomic potentials and its application for V. *Computational Materials Science*, 121: 67–78.
11. Hennig R., Lenosky T., Trinkle D., Rudin S., et al. 2008. Classical potential describes martensitic phase transformations between the α , β , and ω titanium phases. *Physical Review B*, 78(5): 054121.
12. Ko W.-S., Grabowski B., Neugebauer J. 2015. Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition. *Physical Review B*, 92(13): 134107.
13. Herzig C., Willecke R., Vieregge K. 1991. Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium. *Philosophical Magazine A*, 63(5): 949–58.
14. Murrell J.N., Carter S., Farantos S.C. 1984. *Molecular Potential Energy Function*. Chichester: John Wiley & Sons, Inc., 206
15. Kaplan I.G., Hernández-Cobos J., Ortega-Blake I., Novaro O. 1996. Many-body forces and electron correlation in small metal clusters. *Physical Review A*, 53(4): 2493–500.
16. Daw M., Baskes M. 1984. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12): 6443–53.
17. Hohenberg P. 1964. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B): B864–71.
18. Kohn W., Sham L.J. 1965. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A): A1133–8.
19. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., et al. 2009. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties. *Computer Physics Communications*, 180(12): 2582–615.
20. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18): 3865–8.
21. Methfessel M., Paxton A. 1989. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, 40(6): 3616–21.
22. Monkhorst H.J., Pack J.D. 1976. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12): 5188–92.
23. Murnaghan F.D. 1944. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9): 244–7.
24. Birch F. 1947. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71(11): 809–24.
25. Ziegler J., Biersack J., Littmark U. 1985. No Title. *Stopp. Range Ions Solids*, 1: 109–40.
26. Kittel C. 2005. *Introduction to Solid State Physics*. Berkeley: Wiley New York, 704
27. Errandonea D., Meng Y., Somayazulu M., Häusermann D. 2005. Pressure-induced transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress. *Physica B: Condensed Matter*, 355(1-4): 116–25.
28. Fisher E., Renken C. 1964. Single-Crystal Elastic Moduli and the hcp-bcc Transformation in Ti, Zr, and Hf. *Physical Review*, 135(2A): A482–94.
29. Aksyonov D.A., Lipnitskii A.G., Kolobov Y.R. 2012. Ab initio study of Ti–C precipitates in hcp titanium: Formation energies, elastic moduli and theoretical diffraction patterns. *Computational Materials Science*, 65(2): 434–41.
30. Hashimoto E., Smirnov E.A., Kino T. 1984. Temperature dependence of the Doppler-broadened lineshape of positron annihilation in α -Ti. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 14(10): L215–7.
31. de Boer F.. 1988. *Cohesion in metals: transition metal alloys*. Amsterdam: North Holland, 758
32. Connétable D., Huez J., Andrieu E., Mijoule C. 2011. First-principles study of diffusion and interactions of



vacancies and hydrogen in hep-titanium. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, 23(40): 405401.

33. Dinsdale A.T. 1991. SGTE data for pure elements. *Calphad*, 15(4): 317–425.

34. Vinet P., Ferrante J., Smith J.R., Rose J.H. 1986. A universal equation of state for solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(20): L467–73.

35. Marchukova L.V., Matveeva N.M., Kornilov I.I. 1975. Phase studies and some properties of vanadium-titanium system alloys. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenij. Tsvetnaya Metallurgiya*, 7(24): 131–4.

36. Rudy E. 1969. Compendium of phase diagram data (Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems). Air Force Materials Laboratory, Metals And Ceramics Division, 689

37. Ming L. -c., Manghnani M.H., Katakara K.W. 1981. Phase transformations in the Ti-V system under high pressure up to 25 GPa. *Acta Metallurgica*, 29(3): 479–85.

38. Nazarov R., Hickel T., Neugebauer J. 2010. First-principles study of the thermodynamics of hydrogen-vacancy interaction in fcc iron. *Physical Review B*, 82(22): 224104.