

На правах рукописи



**БОЕВ Антон Олегович**

**ВЛИЯНИЕ ТИТАНА  
НА СТРУКТУРУ И ПОДВИЖНОСТЬ  
СОБСТВЕННЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ  
РАДИАЦИОННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ  
В ОЦК РЕШЕТКЕ ВАНАДИЯ**

Специальность 01.04.07 —  
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Белгород — 2019

Работа выполнена в научно-образовательном и инновационном центре «Наноструктурные материалы и нанотехнологии» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (НИУ «БелГУ»).

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
**Липницкий Алексей Геннадьевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
**Ястребинский Роман Николаевич**,  
ФГБОУ ВО «Белгородский Государственный  
Технологический Университет им. В.Г. Шухова»,  
кандидат физико-математических наук,  
**Сивак Александр Борисович**,  
НИЦ «Курчатовский институт»,

Ведущая организация: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский  
институт автоматики им. Н.Л. Духова»

Защита состоится **30 августа** 2019 г. в **11:00** часов на заседании диссертационного совета Д 212.015.15 на базе Белгородского государственного национального исследовательского университета по адресу: Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белгородского государственного национального исследовательского университета и на сайте <https://www.bsu.edu.ru>.

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2019 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.015.15, д.ф.-м.н.



Внуков И. Е.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Ключевой характеристикой сплавов для термоядерной энергетики является стойкость к радиационному распуханию при повышенных температурах, т.е. процессу увеличения объема материала за счет образования дефектов радиационного происхождения после взаимодействия с высокоэнергетичными частицами.

Одним из основных подходов к разработке радиационно-стойких материалов является выбор компонентного состава и формирование структуры, при которой происходит значительное снижение подвижности собственных точечных дефектов: вакансий и межузельных атомов. Это позволяет значительно повышать вероятность рекомбинации точечных дефектов разного знака, что будет препятствовать накоплению избыточного объема, связанного с радиационными дефектами, в структуре материала и, как следствие, к снижению величины распухания. Выбор ванадия в качестве основы для радиационно-стойких сплавов обусловлен набором физико-химических свойств, таких как низкая остаточная радиоактивность, низкая температура хрупко-вязкого перехода, высокотемпературная прочность и т.д. При этом недостатком чистого ванадия является склонность к радиационному распуханию при воздействии потока высокоэнергетичного излучения, а температурный интервал малой подвижности вакансий и собственных межузельных атомов в ванадии лежит ниже  $0^{\circ}\text{C}$ .

В связи с этим было опубликовано много научных работ, посвященных исследованию влияния легирующих элементов на радиационное распухание ванадия, и было обнаружено, что наиболее эффективное подавление распухания достигается при легировании титаном. После установления этого факта началась разработка радиационно-стойких материалов на основе системы ванадий-титан для первой стенки и blankets термоядерных реакторов. Оптимальная концентрация титана, при которой установлено снижение величины распухания на несколько порядков по сравнению с чистым ванадием, составляет 4-5%.

Однако до настоящего времени физическая природа влияния легирования титаном на подавление радиационного распухания ванадия остается не установленной. В литературе есть ряд предположений, которые основаны на захвате вакансий атомами титана, что должно приводить к снижению распухания за счет увеличения вероятности их рекомбинации с межузельными атомами.

Отсутствие ясного понимания механизмов влияния титана на формирование структуры и подвижность собственных точечных дефектов в ванадии сдерживают развитие математических моделей для прогноза эффекта легирующих элементов на набухание металлических материалов под действием радиационного облучения.

Атомистическое моделирование позволяет получать информацию о процессах в материалах на уровне детальности, недоступном экспериментальным подходам. В связи с этим методы моделирования широко используются для изучения процессов радиационного повреждения в части исследования каскадов атомных смещений и эволюции системы точечных дефектов радиационного происхождения.

Установление влияния титана на структуру и подвижность собственных точечных дефектов радиационного происхождения в ванадии будет полезно при разработке новых радиационно-стойких материалов на основе ОЦК металлов для прогнозирования их устойчивости к набуханию в условиях высокоэнергетического облучения.

**Степень разработанности.** Литературный обзор показал, что, хотя снижение набухания ванадия при легировании титаном было установлено в 90-х годах прошлого столетия, механизм такого влияния титана остается дискуссионным. Отсутствие до недавнего времени качественных МД потенциалов для системы Ti-V затрудняло исследование процессов, происходящих на атомном уровне, во время радиационных повреждений. Так, в литературе отсутствуют данные о влиянии титана на количественные характеристики каскадов атомных смещений в ванадии. Также отсутствуют данные о структуре, диффузионных характеристиках и эволюции точечных дефектов в сплавах на основе V-Ti.

**Целью** диссертационного исследования является установление влияния легирования титаном на структуру и подвижность собственных точечных дефектов радиационного происхождения в ОЦК решетке ванадия.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование особенностей первичной радиационной повреждаемости ванадия, легированного титаном, методом молекулярной динамики.
2. Определение влияния легирования титаном на диффузионные характеристики собственных точечных дефектов в ОЦК решетке ванадия.

3. Установление атомных конфигураций комплексов точечных дефектов, формирующихся в сплаве V-4Ti.
4. Установление особенностей эволюции комплексов избыточных вакансий радиационного происхождения при легировании титаном.
5. Оценка вероятности рекомбинации межузельных атомов на комплексах избыточных вакансий в ОЦК решетке ванадия и сплава V-4Ti.

**Методы исследования.** В работе использованы хорошо апробированные метод молекулярной динамики на основе полуэмпирических межатомных потенциалов и метод функционала электронной плотности для проведения тестовых расчетов энергии связи комплексов точечных дефектов.

**Научная новизна:**

1. Впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование каскадов атомных смещений в сплавах ванадий-титан, и установлены особенности влияния легирования титаном на структуру поврежденной области и образующихся комплексов точечных дефектов.
2. Впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование эволюции комплексов избыточных вакансий в V и V-4Ti на атомном уровне, результат которого позволил объяснить физическую природу значений времени жизни позитронов, известных из экспериментов по электрон-позитронной аннигиляции в сплавах ванадия, легированного титаном.
3. Впервые определены диффузионные характеристики вакансии и межузельного атома в ванадии, легированном титаном, и обнаружено снижение подвижности межузельных атомов в сплаве V-4Ti по сравнению со случаем чистого ванадия, которое достигает трех порядков величины при температуре 700 К.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Легирование титаном приводит к снижению числа пар Френкеля в конце баллистической стадии, уменьшению размеров кластеров вакансионного типа и размеров дефектной области на установившейся стадии каскадов атомных смещений в ОЦК решетке ванадия.
2. В ванадии, легированном титаном, система избыточных вакансий формирует кластеры с атомами титана со специфичной структурой, в которой отсутствует взаимное расположение вакансий на расстоянии первой координационной сферы ОЦК решетки ванадия.

3. Основной эффект влияния титана на подвижность собственных точечных дефектов радиационного происхождения в ОЦК решетке ванадия состоит в значительном снижении подвижности межузельных атомов.

**Теоретическая и практическая значимость.** **Теоретическая значимость** данной работы состоит в установлении характеристик собственных точечных дефектов, которые позволят уточнить существующие теоретические модели прогнозирования радиационного распухания на основе механизмов формирования и эволюции дефектов радиационного происхождения. **Практическая значимость** данной работы состоит в развитии методов оптимизации поиска легирующих элементов, снижающих величину радиационного распухания матрицы, при помощи компьютерного моделирования, что позволит существенно сокращать время на проведение экспериментальных исследований.

**Область исследования.** Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»:

п. 1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

**Объект и предмет исследования.** **Объект** исследования – влияние легирования титаном на снижение радиационного распухания в ОЦК решетке ванадия. **Предмет** исследования – взаимодействие атомов титана с комплексами собственных точечных дефектов в ОЦК решетке ванадия, легированного титаном.

**Связь с научными и инновационными программами.** Исследование выполнялось в рамках:

- Конкурсной части государственного задания Министерства образования и науки РФ No 3.1282.2014/К «Разработка универсальной модели межатомных взаимодействий в системах с металлической и ковалентной типами связей для компьютерного дизайна новых материалов с заданными свойствами на основе молекулярной динамики и апробация модели на примере системы ванадий-железо-титан»;

- Государственного задания, проект № 3.3144.2017/ПЧ «Исследование закономерностей и механизмов формирования границ раздела и структуры композитных покрытий на поверхности титановых сплавов при комбинированном воздействии ультракоротких лазерных импульсов и микроплазмы дугового разряда».
- Гранта РФФИ № 17-308-50026 мол\_нр.

**Достоверность выводов** обеспечивается хорошо апробированным подходом к решению поставленных задач и тщательным тестированием параметров расчетов. Полученные теоретические результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными, известными на сегодняшний день в научной литературе.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на: 1. XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов—2016» в 2016 году; 2. XIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школе в 2016 году; 3. Международной конференции Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций в 2016 году; 4. XV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школе в 2017 году; 5. XXXIII Международной конференции Уравнения состояния вещества в 2018 году.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 13 печатных изданиях [1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13], 7 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК [1,2,3,4,5,6,7], 6 — в тезисах докладов [8,9,10,11,12,13].

**Личный вклад соискателя.** Все приведенные в диссертационном исследовании результаты были получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Непосредственное участие автора в достижении результатов состоит в решении поставленных задач исследования, проведении квантово-механических расчетов и молекулярно-динамических расчетов с использованием построенных потенциалов межатомных взаимодействий, обсуждении полученных результатов, подготовке материалов для статей и докладов, написании статей.

В работах [1,4] автор проводил квантово-механические расчеты структуры и определял энергетические характеристики комплексов точечных дефектов методом функционала электронной плотности, а также участвовал в обсуждении результатов и готовил статью для публикации. Часть квантово-

механических расчетов структуры, а также расчеты электронной структуры комплексов Ti/Cr-вакансия проводились совместно с Д.А. Аксеновым. В работах [2,5] автор проводил молекулярно-динамические расчеты эволюции комплексов избыточных вакансий в ванадии и сплаве V-4Ti, участвовал в обсуждении результатов и подготовки статьи для публикации. В работе [3] автор совместно с И.В. Неласовым проводил молекулярно-динамические расчеты миграции межузельного атома, а также взаимодействие межузельного атома с комплексами избыточных вакансий в ванадии и сплаве V-4Ti, участвовал в обсуждении результатов и подготовки статьи для публикации. В работах [6,7] автор самостоятельно разрабатывал программы для моделирования каскадов атомных смещений, проводил молекулярно-динамические расчеты каскадов атомных смещений в ванадии и сплавах V-xTi (x = 4,8,16%), разрабатывал программу для обработки результатов и готовил статьи для публикации. Обсуждение результатов проводилось совместно с К.П. Зольниковым.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 132 страницы с 40 рисунками и 6 таблицами. Список литературы содержит 158 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель, ставятся задачи работы, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературы по теме работы. В первой части рассматриваются особенности взаимодействия радиационного излучения с металлами. Описываются стадии каскадов атомных смещений, которые возникают при взаимодействии высокоэнергетичной частицы с веществом. Отдельное внимание уделяется влиянию температуры на подвижность точечных дефектов, которая определяет структуру радиационно-поврежденной области.

Во второй части описываются основные критерии выбора радиационно-стойких материалов и описываются преимущества выбора сплавов на основе ванадия в качестве материалов первой стенки термоядерных

реакторов. Также обосновывается необходимость легирования титаном для снижения радиационного распухания чистого ванадия и описываются проблемы установления механизма такого влияния.

**Вторая глава** посвящена описанию используемых в данной работе методов. В частности, рассмотрен метод молекулярной динамики с использованием полуэмпирических потенциалов межатомных взаимодействий для системы титан-ванадий  $\text{POT\_TiV}$ , методика расчета диффузионных характеристик точечных дефектов, а также метод определения положения межузельного атома. Во второй части рассмотрен метод расчета энергетических характеристик в рамках теории функционала плотности, реализованной в программном пакете VASP, и приведены детали расчетов.

**Третья глава** посвящена исследованию влияния титана на характеристики каскадов атомных смещений в ОЦК решетке ванадия. Для этого было проведено молекулярно-динамическое моделирование каскадов атомных смещений с энергиями первично выбитого атома 1-20 кэВ при температуре 700 К в чистом ванадии и сплавах V-xTi ( $x = 4,8,16\%$ ). Результаты включают анализ зависимостей пар Френкеля от времени, размеров кластеров точечных дефектов в каскадной области и анализ дефектной структуры на разных стадиях.

Для моделирования каскадов атомных смещений с энергиями первично выбитого атома (ПВА) 1 - 5 кэВ были использованы сверхячейки, состоящие из 128 000-атомов (12 нм длина стороны куба), а для энергий 10-20 кэВ - сверхячейки из 432 000 атомов (18 нм длин стороны куба). Такие размеры сверхячеек были выбраны из условия недопустимости взаимодействия каскадов атомных смещений самих с собой через периодические граничные условия. Для задания исходной структуры в рамках МД моделирования каждый модельный образец выдерживался при температуре 700 К и нулевом давлении с использованием термостата Нойз-Хувера и баростата Берендсена в течение 20 пс (NPT ансамбль). Затем одному из атомов ванадия в центре кристаллита задавался случайно ориентированный вектор скорости, модуль которого соответствовал энергии ПВА.

**Влияние титана на количественные характеристики и структуру каскадов атомных смещений в ОЦК решетке ванадия.** В первую очередь был произведен сравнительный анализ каскадов атомных смещений в ОЦК решетке чистого ванадия и сплава V-4Ti.

Одной из основных количественных характеристик каскадов атомных смещений является число образовавшихся пар Френкеля (вакансия + межузельный атом) на разных стадиях прохождения каскада. Наблюдаемые общие тенденции и различия каскадов атомных смещений в модельных образцах чистого ванадия и сплава V-4Ti показаны на рисунке 1а на примере энергий ПВА 1, 10 и 20 кэВ.

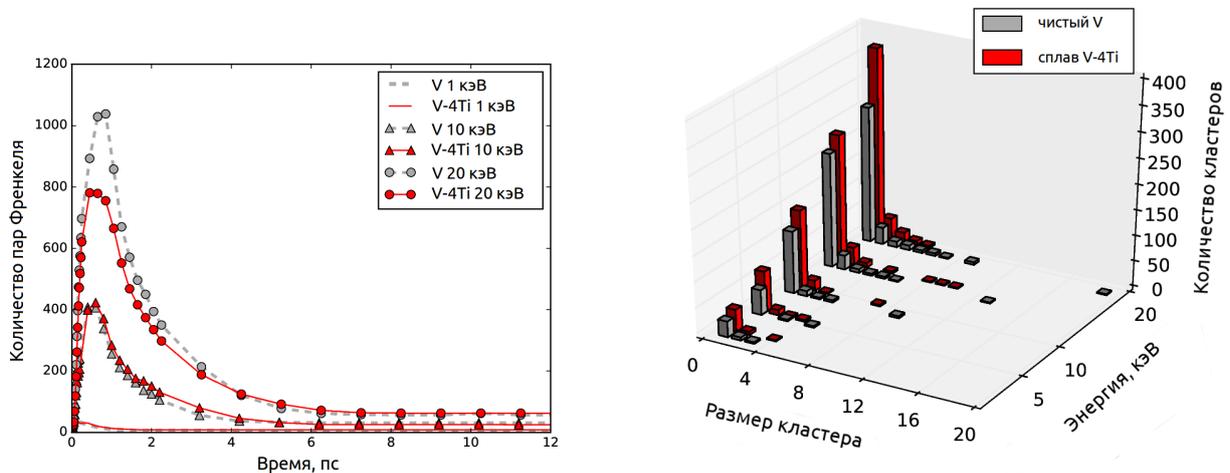


Рис. 1 — а) Зависимость количества пар Френкеля в чистом V и V-4Ti при энергиях 1, 10 и 20 кэВ от времени моделирования каскада атомных смещений. Результаты усреднены по 10 образцам со случайной ориентацией начального вектора скорости ПВА. б) Распределение вакансионных кластеров по размеру в чистом ванадии (серый цвет), V-4Ti (красный) при энергиях ПВА 1-20 кэВ. Приведено суммарное число кластеров в 10 образцах для каждой энергии ПВА.

Как видно из рисунка 1а, в чистом ванадии, как и в V-4Ti, наблюдается тенденция увеличения числа "выживших" пар Френкеля на установившейся стадии каскада с увеличением энергии ПВА, причем, легирование титаном не влияет на их количество. Влияние титана в данном случае заключалось в уменьшении максимального числа пар Френкеля в конце баллистической стадии каскада атомных смещений на 20% при максимальной рассмотренной энергии ПВА (20 кэВ). Отсутствие значительных различий в количестве образуемых пар Френкеля в случае чистого ванадия и сплава V-4Ti при одной и той же энергии ПВА объясняется близкой по величине массой атомов ванадия и титана, а также относительно небольшой концентрацией титана в сплаве.

Более заметное влияние титана проявлялось в структурных различиях радиационно-поврежденной области. В сплаве V-4Ti на установившейся стадии каскада атомных смещений радиационно-поврежденная область более компактная, межузельные атомы располагаются ближе к центру области повреждения, а в чистом ванадии они мигрируют на большие расстояния, которые в среднем больше в 2 раза. Данное различие связано с большей подвижностью атомов внедрения в чистом ванадии. Но в общем виде наблюдается стандартное

поведение, при котором вакансии остаются в центре поврежденной области, а межузельные атомы уходят на периферию. Это объясняется тем, что в центральной области каскада атомных смещений формируется область высокого давления, которая притягивает вакансии и отталкивает межузельные атомы.

Одной из характерных особенностей строения радиационно-поврежденной области является образование вакансионных комплексов и комплексов межузельных атомов. На рисунке 1б показана гистограмма распределения размеров вакансионных кластеров во время установившейся стадии каскада атомных смещений в зависимости от энергии ПВА. Наличие атомов титана в ОЦК решетке ванадия приводит к уменьшению размеров "выживших" вакансионных кластеров по сравнению с чистым ванадием. В чистом ванадии наблюдалось образование кластеров, включающих до 19 вакансий при энергии 20 кэВ. Однако в обоих случаях большинство сохранившихся вакансий не образуют комплексов. В случае сплава V-4Ti количество моновакансий больше, чем в чистом ванадии, несмотря на то, что общее число "выживших" пар Френкеля в V и V-4Ti практически одинаковое. Что касается межузельных атомов, то в обоих материалах они в большинстве случаев находились в свободной форме, в небольшом количестве образуя кластеры из двух, максимум трех атомов.

Таким образом, наличие атомов титана в ОЦК решетке ванадия приводит к сдерживанию процессов образования и роста вакансионных комплексов.

При рассмотрении сплавов с концентрациями титана 8 и 16% было получено, что, как и в случае концентрации 4%, при энергии ПВА 20 кэВ наблюдалось уменьшение количества образующихся пар Френкеля на 20-40% в конце баллистической стадии. В остальных случаях профили зависимостей количества пар Френкеля от времени практически совпадали с профилями для чистого ванадия. Анализ размеров вакансионных кластеров показал, что при концентрации 8%, как и в чистом ванадии, на установившейся стадии каскадов с энергией ПВА 20 кэВ формируются кластеры большого размера, а при концентрации 16% практически все кластеры представлены в виде моновакансий. Анализ радиационно-поврежденных областей показал, что в сплаве V-16Ti дефектная область по размерам напоминает дефектную область в чистом ванадии, которая включает в себя несколько субкаскадных областей. Структура дефектных областей в сплавах V-4Ti и V-8Ti практически идентична.

Таким образом, далее мы решили остановиться на исследовании сплава ванадия, легированного 4% титана.

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния легирования титаном на эволюцию вакансий в ОЦК решетке ванадия. В первой части главы рассмотрено влияние титана на диффузионные характеристики вакансии в ОЦК решетке ванадия. Затем для объяснения различий в подвижности вакансии в сплаве V-4Ti по сравнению с чистым ванадием были рассмотрены атомные конфигурации и рассчитаны энергии связи формирующихся комплексов атомов титана с вакансиями. Во второй части было проведено молекулярно-динамическое исследование эволюции комплексов избыточных вакансий радиационного происхождения в ванадии и сплаве V-4Ti для понимания влияния титана на процесс эволюции структуры избыточных вакансий, которые остаются в центре области прохождения каскада.

**Влияние титана на диффузию вакансий.** Молекулярно-динамическое моделирование диффузии вакансии проводилось в диапазоне температур 300-2000 К. Для каждого образца рассчитывалась сумма квадратов смещений атомов  $l^2$  в момент времени  $\tau$ , из которой по формуле 1 рассчитывался коэффициент диффузии  $D$ :

$$D = \frac{l^2}{2\tau}, \quad (1)$$

Это соотношение широко используется для расчета коэффициента диффузии из результатов молекулярно-динамического моделирования.

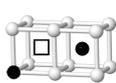
Затем строилась логарифмическая зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры, из которой по формуле 2 рассчитывалась энергия миграции  $E_M$ .

$$\log(D) = \log(D_0) - \frac{E_M}{kT}, \quad (2)$$

где  $D_0$  - предэкспоненциальная постоянная коэффициента диффузии. Полученные значения  $E_M$  составили  $0,52 \pm 0,04$  эВ и  $1,05 \pm 0,05$  эВ, соответственно. Увеличение энергии миграции вакансии в два раза в присутствии титана показывает, что титан является эффективной ловушкой для вакансии в ванадии.

**Комплексы титана с вакансиями.** Для установления атомных конфигураций комплексов мы построили 2000 образцов V-4Ti со случайным распределением атомов титана и вакансией и рассчитали энергию образования вакансии для каждой конфигурации. Было получено, что все энергии образования вакансии собраны вокруг двух значений: 2,1-2,2 эВ (соответствует энергии образования вакансии в чистом ванадии) и 1,4-1,5 эВ (соответствует энергии образования вакансии возле атома титана). Подробный анализ структуры показал, что помимо этих конфигураций, встречаются также конфигурации с двумя и тремя атомами титана. В таблице 1 приведены энергии образования рассмотренных вакансионных комплексов с 1-2 атомами титана.

Таблица 1 — Энергии связи (в эВ) рассмотренных комплексов с 1-2 атомами титана. Значения приведены для ТФП (Потенциал ванадия "V" с 5 валентными электронами и потенциал ванадия "V\_pv" с 13 валентными электронами) и МД (POT\_TiV). Номер комплекса 2Ti-Вак обозначает координационную сферу атома титана по отношению ко второму атому титана. Черным обозначены атомы титана, пустой квадрат обозначает вакансию. Комплекс 2Ti-Вак(1) перестраивается в комплекс 2Ti-Вак(5)

	Ti-Вак	2Ti-Вак (2)	2Ti-Вак (3)	2Ti-Вак (4)	2Ti-Вак (5)
					
ТФП ("V")	0,61	0,63	0,81	0,34	1,22
ТФП ("V_pv")	0,37	0,60	0,75	0,27	0,80
POT_TiV	0,64	0,61	1,34	0,64	1,45

При квантово-механическом расчете энергий связи в комплексах мы получили, что наиболее эффективными являются комплексы Ti-Вак (энергия связи 0,6 эВ соответствует разнице между пиками) и 2Ti-Вак(5) с энергией связи 1,2 эВ. Несмотря на некоторые различия, оба ТФП потенциала вакандия предсказывают конфигурацию 2Ti-Вак (5) как наиболее выгодную.

**Причины сильной связи титана и вакансии.** В литературных данных сильное притяжение атома титана и вакансии объясняется тем, что атом титана имеет больший радиус по сравнению с атомом ванадия, и из-за геометрических размеров ему выгоднее находиться рядом с вакансией. Для проверки этого утверждения мы решили установить природу сильной связи между титаном и вакансией.

Энергию связи можно разделить на химический и механический вклады. Механический вклад рассчитывается как:

$$E_{b,m}^{(vac,V_x)} = E(V_{N-1} + vac) + E(V_{N-1} + V_x) - E(V_{N-2} + vac + V_x) - E(V_N), \quad (3)$$

где  $V_x$  обозначает, что атом титана заменен атомом ванадия. Согласно полученным результатам значение  $E_{b,m}^{(vac,V_x)}$  для комплекса Ti-Вак составило 0,08 эВ, что мало по сравнению с полной величиной энергии связи в комплексе (0,6 эВ). Поэтому мы пришли к выводу, что сильное притяжение между Ti и вакансией имеет химическую природу.

**Оценка влияния захвата вакансий на величину распухания.** Мы провели оценку величины радиационного распухания при помощи модели, основными параметрами которой являются энергии связи в комплексах атомов замещения с вакансией и энергия миграции вакансии [S. Fisher, P. Madden, Phys. Status Solidi (a) 69 (1982) 257-268.]. Данная модель позволяет на основе рассчитанных данных сделать оценку скорости роста пор, которая коррелирует с величиной распухания. Мы получили, что в результате образования комплексов Ti-Вак с энергией связи 0,37 эВ должно происходить снижение скорости роста пор на 2 порядка.

**Молекулярная динамика эволюции вакансий.** В реальных условиях после каскада атомных смещений в центре области каскада в ОЦК решетке примерная концентрация вакансий составляет 50 на 2000 узлов решетки, причем использования 2000-атомной сверхячейки достаточно для соблюдения периодических граничных условий.

Анализ структуры модельных образцов после окончания моделирования при 700 К через 16 нс позволил установить эволюцию комплексов единичных вакансий в чистом ванадии в сидячую дислокацию Франка  $1/2 \langle 111 \rangle$  (рисунок 2а). Данная дислокация является характерной для ОЦК металлов и наблюдалась в экспериментальных работах при исследовании структуры чистого ванадия после облучения.

В случае ванадия с примесью титана за время моделирования при данной температуре дислокация не образуется (рисунок 2б) из-за того, что вакансии связываются атомами титана, и происходит образование комплексов титана с вакансиями (число вакансий в комплексе от 2 до 16) (рисунок 2в). Данный факт обусловлен большой величиной энергии связи титана с моновакансиями.

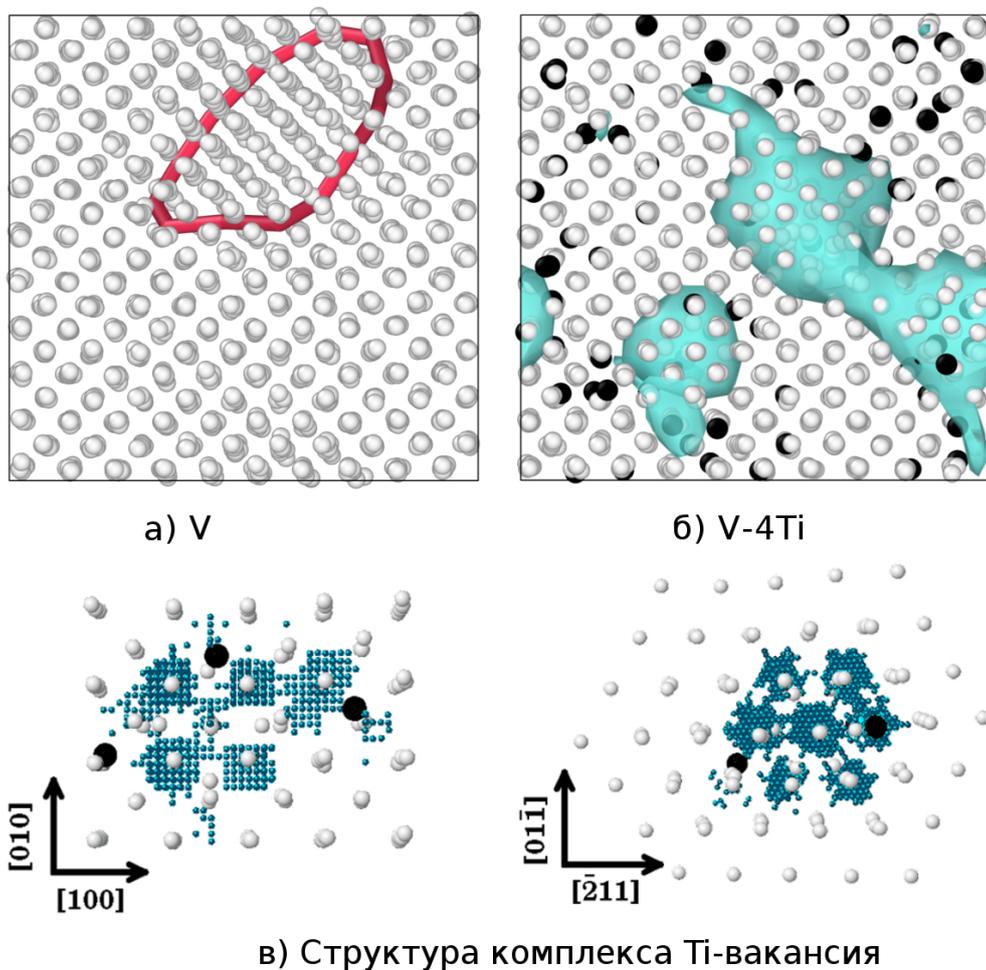


Рис. 2 — Структура образцов с избыточными вакансиями после молекулярно-динамического моделирования в течение 16 нс при 700 К. Показан вид со стороны плоскости (001): а) чистый ванадий с петлей сидячей дислокации Франка  $1/2 \langle 111 \rangle$  (показана линией); б) V-4Ti с областями комплексов титан-вакансия (показаны границы дефектных областей). в) Пример комплекса титан-вакансия, который состоит из 3 атомов титана и 9 вакансий. Вакансии показаны как группы маленьких точек; атомы V и Ti показаны белым и черным, соответственно.

Образование вакансионных комплексов в сплавах ванадий–титан экспериментально наблюдалось методами электрон-позитронной аннигиляции с увеличением времени жизни позитронов от 160 пс при температурах 300–600 К (время, характерное для аннигиляции позитронов в моновакансиях) до 240 пс при температурах 700–900 К в сплаве V–5Ti. Такое увеличение времени жизни позитронов по сравнению с соответствующей величиной для моновакансии характерно присутствию вакансионных комплексов, содержащих 7–9 вакансий. Образование вакансионных комплексов содержащих 15 вакансий должно увеличивать время жизни позитронов в 2 раза по сравнению с моновакансией, что не наблюдалось в эксперименте. Отличие расчетных данных от эксперимента объясняется тем, что расчеты для 15 вакансий в комплексе проводились при их

взаимном расположении на первой координационной сфере, в то время как результаты проведенного нами молекулярно-динамического моделирования дают предпочтительное расположение вакансий на второй координационной сфере в структуре, что должно приводить к снижению времени аннигиляции позитронов.

**Пятая глава** посвящена исследованию влияния легирования титаном на эволюцию межузельных атомов в ОЦК решетке ванадия. В первой части главы были установлены различия в диффузионных характеристиках собственного межузельного атома в чистом ванадии и сплаве V-4Ti, а также рассмотрены наиболее вероятные дефектные комплексы межузельных атомов, которые образуются в сплаве V-4Ti. Вторая часть главы посвящена исследованию взаимодействия межузельных атомов с комплексами избыточных вакансий, которые образуются в центре каскадной области.

### **Влияние титана на диффузию межузельных атомов.**

В ОЦК решетке ванадия наиболее выгодной является конфигурация межузельного атома в виде гантели, расположенной в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Энергия миграции межузельного атома в чистом ванадии составила  $0,11 \pm 0,01$  эВ, а в сплаве V-4Ti -  $0,4 \pm 0,1$  эВ. Таким образом, титан является эффективной ловушкой не только для вакансий, но и для межузельных атомов. Увеличение энергии миграции межузельного атома в сплаве V-4Ti также сопровождалось снижением длины пробега, который показан на рисунке 3 для различных направлений миграции. После моделирования в течение 10 нс перемещение межузельного атома составило примерно  $\sim 800$  Å в чистом ванадии, в то время как в сплаве V-4Ti его среднее перемещение составило менее  $\sim 50$  Å.

Для того, чтобы оценить эффективность снижения подвижности собственного межузельного атома в ванадии, легированном титаном, мы построили зависимость отношения коэффициентов диффузии в чистом ванадии и сплаве V-4Ti в соответствии с выражением:

$$\frac{D_V}{D_{V-4Ti}} = \frac{D_{0V}}{D_{0V-4Ti}} \exp\left(\frac{\Delta E_{V-4Ti} - \Delta E_V}{kT}\right), \quad (4)$$

Получившаяся зависимость представлена на рисунке 4.

Данная зависимость позволяет прогнозировать снижение подвижности в сплаве V-Ti по сравнению с чистым ванадием. Видно, что при температуре 700 К, при которой нам не удалось определить коэффициент диффузии в сплаве V-Ti из-

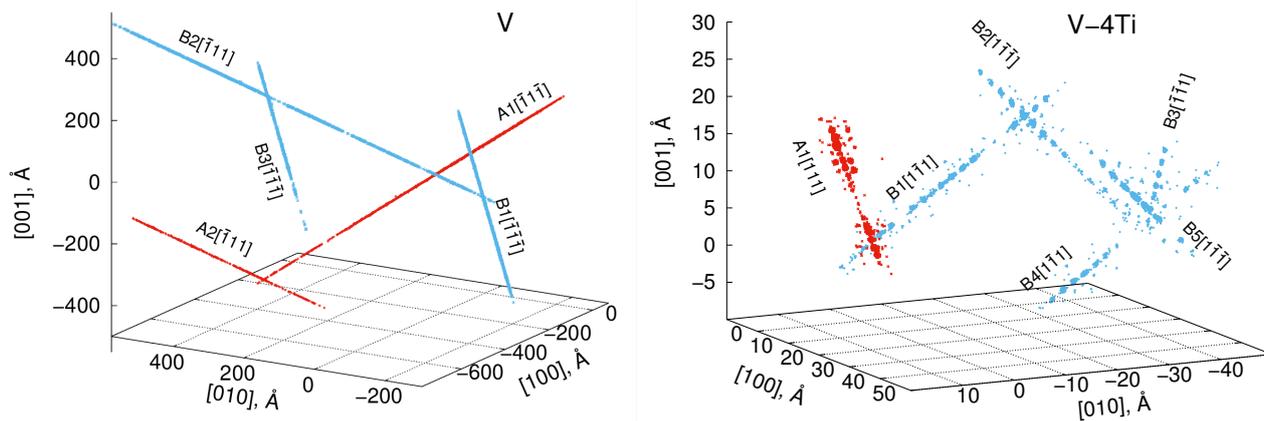


Рис. 3 — Траектории межузельных атомов в 2000-атомных образцах чистого ванадия (слева) и сплава V-4Ti (справа) после 10 нс при 700 К. В случае сплава V-4Ti, длина пробега межузельного атома меньше, чем в чистом ванадии примерно на два порядка. Две разные начальные позиции межузельного атома показаны красным и синим цветом. В чистом ванадии межузельный атом движется вдоль  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \Rightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  и  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \Rightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \Rightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . В сплаве V-4Ti - вдоль  $[111]$  и  $[1\bar{1}\bar{1}] \Rightarrow [1\bar{1}\bar{1}] \Rightarrow [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \Rightarrow [111] \Rightarrow [1\bar{1}\bar{1}]$ .

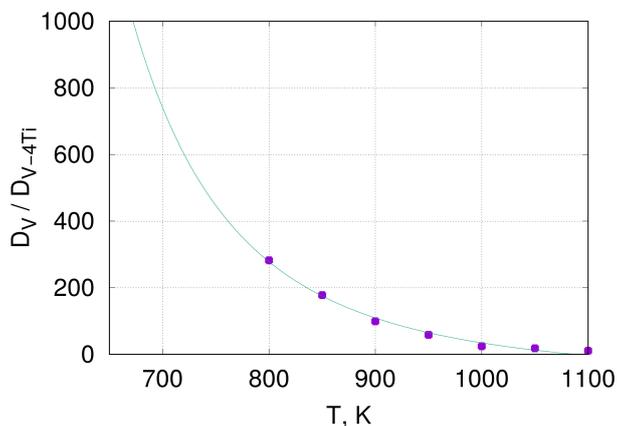


Рис. 4 — Отношение коэффициентов диффузии межузельного атома в чистом V и сплаве V-4Ti, в зависимости от температуры. Для построения графика не были включены температуры ниже 800 К, так как при этих температурах в сплаве V-4Ti времени моделирования диффузии было недостаточно.

за артефакта моделирования прогнозируется снижение подвижности собственного межузельного атома примерно в 800 раз по сравнению с чистым ванадием.

**Комплексы титана с межузельными атомами** Установление атомных конфигураций комплексов атомов титана с межузельным атомом проходило по аналогии с вакансией. Из результатов расчета энергии образования межузельного атома для 2000 конфигураций со случайным распределением атомов титана, мы получили три пика: 2,78 эВ, который соответствует энергии образования межузельного атома в виде гантели  $\langle 111 \rangle$  в чистом ванадии; 2,4 эВ, который соответствует энергии образования межузельного атома вблизи атома титана; и размытый пик около значения 2,1 эВ, который соответствует энергии образования межузельного атома в окружении двух атомов титана.

В таблице 2 приведены рассчитанные энергии связи комплексов 1-2 атомов титана с межузельным атомом. Видно, что результаты энергии связи комплексов между атомами титана и межузельным атомом из таблицы 2, полученные при помощи POT\_TiV примерно в 2 раза выше, чем те, которые предсказаны при помощи ТФП. Наблюдаемое расхождение указывает на то, что потенциалы POT\_TiV для моделирования методом МД недостаточны для точного количественного прогнозирования радиационного распухания. Однако эти потенциалы правильно описывают взаимодействие между точечными дефектами и должны быть разумными для качественного изучения механизмов уменьшения распухания в системе V-Ti.

Таблица 2 — Энергии связи (в эВ) рассмотренных комплексов. Значения приведены для ТФП (потенциал ванадия “V\_pv” с 13 валентными электронами) и МД (POT\_TiV). Черным обозначены атомы титана, белым - атомы ванадия. Показано относительное расположение атомов титана вокруг межузельного атома, который расположен в центре шестиугольника

	Ti-Межуз	2Ti-Межуз (1)	2Ti-Межуз (2)	2Ti-Межуз (3)
ТФП (“V_pv”)	0,15	0,29	0,31	0,35
POT_TiV	0,38	0,69	0,78	0,62

**Молекулярная динамика** . Для оценки эффективности рекомбинации межузельного атома на малоподвижных комплексах точечных дефектов в чистом ванадии и сплаве V-4Ti было проведено соответствующее МД моделирование.

В качестве начальных образцов были выбраны дефектные структуры, получившиеся после моделирования эволюции комплексов избыточных вакансий, рассмотренные в предыдущей главе. Сверхячейка чистого ванадия содержала петлю сидячей дислокации Франка  $1/2 \langle 111 \rangle$ , а сверхячейка сплава V-4Ti - вакансионные комплексы. Затем мы задавали межузельный атом на границе ячейки и проводили моделирование до тех пор, пока он не рекомбинирует на вакансионном комплексе.

В результате было получено, что в случае чистого ванадия из десяти запусков только в пяти межузельный атом рекомбинировал на дислокационной петле, в то время как в сплаве V-4Ti рекомбинация произошла во всех десяти случаях. Важно отметить, что в чистом ванадии рекомбинация происходила только в тех случаях, когда траектория межузельного атома пересекала

дислокационную петлю. В случае же сплава V-4Ti межзольный атом "застревал" в дефектной области и находился там до тех пор, пока не происходила рекомбинация на одном из вакансионных кластеров.

Таким образом, наша оценка показала, что вероятность рекомбинации межузельного атома на дислокационной петле  $1/2 \langle 111 \rangle$  в ОЦК решетке ванадия в два раза ниже, чем вероятность рекомбинации на комплексах избыточных вакансий с титаном в ванадии, легированном титаном.

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Методами компьютерного моделирования на атомном уровне в работе получен ряд результатов для объяснения возможного влияния легирования титаном на подавление радиационного распухания ванадия с точки зрения концепции снижения подвижности собственных точечных дефектов как одного из подходов к разработке новых радиационно-стойких материалов.

1. Показано, что при легировании ванадия титаном на баллистической стадии каскадов атомных смещений снижается число пар Френкеля и на установившейся стадии развития каскадов формируются вакансионные кластеры меньшего размера при одновременном уменьшении расстояний, на которые смещаются межузельные атомы, что в целом приводит к уменьшению размера поврежденной области в ОЦК решетке ванадия.
2. Установлено, что в результате эволюции системы избыточных в чистом ванадии формируются петли сидячих дислокаций Франка с вектором Бюргерса  $1/2 \langle 111 \rangle$  в согласии с известными результатами экспериментов по анализу структуры ванадия после радиационного облучения. В сплаве V-4Ti при тех же условиях формируются комплексы вакансий с атомами титана, в которых отсутствуют пустоты из двух и более вакансий на расстоянии первой координационной сферы ОЦК решетки ванадия. Эти результаты объясняют известные эксперименты по электрон-позитронной аннигиляции в сплавах ванадия, легированных титаном, в которых пики соответствовали наличию в структуре моновакансий и отсутствовали пики, соответствующие микропорам.
3. Результаты моделирования указывают на отсутствие принципиального влияния титана на подвижность системы избыточных вакансий в

ванадии. В чистом ванадии подвижность таких вакансий ограничена из-за формирования петель дислокаций Франка  $1/2 \langle 111 \rangle$ , в то время как в V-4Ti подвижность таких вакансий снижается, благодаря их захвату в комплексах вакансий с атомами титана.

4. Из результатов молекулярно-динамического моделирования диффузии собственных межузельных атомов в ОЦК решетке ванадия и V-4Ti для ряда температур от 700 К до 1100 К показано, что отношение коэффициентов диффузии межузельных атомов в V-4Ti и V экспоненциально возрастает с уменьшением температуры до 3-х порядков величины.
5. Показано, что при взаимодействии собственных межузельных атомов с малоподвижными комплексами избыточных вакансий, которые формируются в чистом ванадии и сплаве V-4Ti вероятность рекомбинации собственного межузельного атома с петлей сидячей дислокации Франка в чистом ванадии в два раза ниже, чем вероятность рекомбинации собственного межузельного атома с комплексами между атомами титана и вакансиями в сплаве V-4Ti.

Из полученных в данной работе результатов установлено, что в ванадии, легированном титаном, так же как и в чистом ванадии, система избыточных вакансий формирует малоподвижные вакансионные кластеры. Несмотря на различия в структуре комплексов, вероятность рекомбинации собственных межузельных атомов на этих комплексах отличается всего в два раза, что не позволяет объяснить снижение радиационного распухания на несколько порядков. Основным эффектом влияния титана является снижение подвижности собственных межузельных атомов в ОЦК решетке ванадия до трех порядков величины.

**Рекомендации по использованию результатов.** Полученные в работе результаты могут быть использованы для уточнения существующих моделей прогнозирования величины радиационного распухания, используемых для разработки новых радиационно-стойких материалов. Развитый в работе подход к изучению влияния легирования титаном на структуру и подвижность собственных точечных дефектов в ОЦК решетке ванадия может быть перенесен на другие системы.

## Публикации автора по теме диссертации

1. *Boev A., Aksyonov D., Kartamyshev A., Maksimenko V., Nelasov I., Lipnitskii A.* Interaction of Ti and Cr atoms with point defects in bcc vanadium: A DFT study // *Journal of Nuclear Materials*. — 2017. — Т. 492. — С. 14—21.
2. *Boev A., Nelasov I., Maksimenko V., Lipnitskii A., Saveliev V., Kartamyshev A.* Molecular Dynamics Simulations of the Excess Vacancy Evolution in V and V-4Ti // *Defect and Diffusion Forum*. Т. 375. — Trans Tech Publ. 2017. — С. 153—166.
3. *Boev A., Lipnitskii A., Nelasov I., Saveliev V., Kartamyshev A., Maksimenko V., Zolnikov K.* Molecular dynamic simulations of the interaction of interstitial atoms with vacancy complexes in V and V-4Ti // *AIP Conference Proceedings*. Т. 1909. — AIP Publishing. 2017. — С. 020018.
4. *Боев А., Аксенов Д., Максименко В., Неласов И., Картамьшев А., Липницкий А.* Взаимодействие атомов титана и хрома с точечными дефектами в ОЦК ванадия // *Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Математика. Физика*. — 2017. — Т. 47, 13 (262).
5. *Боев А., Неласов И., Максименко В., Липницкий А., Савельев В., Картамьшев А.* Молекулярно-динамическое моделирование процесса формирования комплексов избыточных вакансий в V и V-4Ti // *Ядерная физика и инжиниринг*. — 2017. — 8 (1).
6. *Boev A. O., Zolnikov K. P., Nelasov I. V., Lipnitskii A. G.* Effect of titanium on the primary radiation damage and swelling of vanadium-titanium alloys // *Letters on materials*. — 2018. — Т. 8, № 3. — С. 263—267.
7. *Boev A., Zolnikov K., Nelasov I., Lipnitskii A.* Molecular dynamics simulation of primary radiation damage in vanadium and alloy V-4Ti // *Journal of Physics: Conference Series*. Т. 1147. — IOP Publishing. 2019. — С. 012087.
8. *Боев А., Максименко В., Картамьшев А.* Описание взаимодействия между атомами металлов в бинарных сплавах // *Сборник материалов VII Международной школы для молодёжи “Физическое материаловедение”*. — Тольятти : ТГУ, 2016. — С. 68.
9. *Боев А., Максименко В., Картамьшев А.* Межатомные потенциалы для молекулярно-динамического моделирования металлов и сплавов // *Сборник*

материалов Международной Конференции "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций". — Томск : ИФПМ РАН, 2016. — С. 328—329.

10. *Боев А., Картамышев А., Аксенов Д.* Энергии связи атомов замещения титана и хрома с вакансиями и межузельными атомами в ОЦК ванадия // Сборник тезисов XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам "Ломоносов-2016". Секция "Физика". — Москва : Физический факультет МГУ, 2016. — С. 265—266.
11. *Боев А., Неласов И., Максименко В., Липницкий А., Савельев В., Картамышев А.* Молекулярно-динамическое моделирование процесса формирования комплексов избыточных вакансий в V и V-4Ti // Сборник аннотаций XIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы. — Москва : Курчатовский Институт, 2016. — С. 13.
12. *Боев А., Неласов И., Максименко В., Липницкий А.* Диффузионные характеристики собственных межузельных атомов в V и V-4Ti // Сборник аннотаций XV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы. — Москва : Курчатовский Институт, 2017. — С. 13.
13. *Boev A., Zolnikov K., Nelasov I.V., Lipnitskii A.* Simulation of primary radiation damage in V and V-4Ti alloy // XXXIII International Conference on Equations of State for Matter Book of Abstracts. — Elbrus, Kabardino-Balkaria : Russian Academy of Sciences / Joint Institute for High Temperatures RAS / Institute of Problems of Chemical Physics RAS / Kabardino-Balkarian State University, 2018. — P. 311.