УДК 538.955

Первопринципное исследование атомной и электронной структуры низкоиндексных поверхностей бета-сплава Ti-40 ат. % Nb

В.И. Дурягин, А.И. Апанасевич
Научный руководитель: к.ф.-м.н. И.Ю. Грубова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vid5@tpu.ru

First-principle study of the atomic and electronic structure of low-index surfaces of β-type Ti-40 at.% Nb alloy

V.I. Duryagin, A.I. Apanasevich
Scientific Supervisor: Ph.D. I.Yu. Grubova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vid5@tpu.ru

Abstract. *Based on DFT calculations the cohesive energy and surface energy of Ti-40 at. % Nb (100), (110), and (111) were determined. This study revealed that substituting Ti atoms with Nb atoms not only enhances the stability of the bcc structure but also increases the chemical activity of the Ti-40Nb alloy.*
Key words: *Density functional theory, β-Ti-Nb alloys, electronic structure, surface energy, cohesive energy.*

Введение

В настоящее время титан и его сплавы широко используются в качестве несущих материалов для имплантатов, предназначенных для поддержки и замещения твердых тканей благодаря своей превосходной биосовместимости, высокой коррозионной стойкости и износостойкости [1]. Однако одним из недостатков сплавов на основе титана является их высокая жесткость и значение модуля Юнга [2]. При использовании имплантатов большое несоответствие механических параметров между материалом имплантата и прилегающей костью может привести к возникновению эффекта «экранирования напряжений» (stress shielding), что способствует замедлению механической стимуляции процесса заживления кости, приводит к резорбции здоровых костей и расшатыванию имплантата, вследствие чего уменьшается срок его функционирования [3]. Таким образом, для данного сплава на основе титана необходимо снизить его модуль упругости до уровня здоровой кости при сохранении его высокой прочности и хорошей пластичности. Одним из подходов к снижению модуля упругости является производство метастабильных титан-ниобиевых сплавов β-типа (Ti-Nb).

Применение первопринципных методов позволяет подробно изучить атомную структуру и термодинамику сплавов, что способствует лучшему пониманию электронных свойств материала в зависимости от его состава и конфигурации. Теоретические прогнозы структуры и упругих свойств сплавов на основе титана могут снизить усилия, необходимые для их экспериментального изучения. Первопринципный подход также позволяет исключить влияние параметров обработки и получения материала при оценке механизма корреляции между легирующими элементами и его механическими свойствами.

Целью данной работы является исследование влияния замещения атомов титана ниобием на структурные, энергетические и электронные свойства бета-сплава Ti-40 ат. % Nb с помощью расчетов свойств веществ из первых принципов.

Материалы и методы исследования

Моделирование электронной и атомной структуры проводилось с использованием программного пакета VASP в рамках теории функционала электронной плотности (ТФП). В качестве входных параметров были выбраны: обобщенное градиентное приближение

(GGA), обменно-корреляционный функционал Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE), псевдопотенциал проекционных присоединенных волн (PAW). Визуализация атомных структур и распределения разности зарядовых плотностей проводилась в программном пакете VESTA. Для построения суперячеек титана был использован β-Ti, имеющий структуру ОЦК (a = 3,25164 Å). Далее были построены элементарные ячейки (110) и (111) плоскостей для ОЦК, в свою очередь из которых были сгенерированы изучаемые поверхности. Оптимизация данных структур проводилась при параметрах E_{cutoff} = 520 эВ, ISIF = 2, ISMEAR = 1, Gamma *k*points 4×3×1. Оптимизация проводилась до тех пор, пока разница полных энергий структур между двумя последовательными итерациями не стала превышать 10^{-3} эВ. Для замещения атомов титана (Ti) был использован программный пакет Vaspkit. Всего было сконструировано три поверхности Ti-40 ат. % Nb со случайным расположением атомов ниобия. Оптимизация проводилась при тех же параметрах, что и для незамещенных поверхностей.

Результаты

На основе полученных данных с помощью первопринципных расчетов были определены значения энергии когезии (E_{coh}) по формуле 1 и поверхностной энергии (γ) по формуле 2 для чистого бета-Ti и замещенного Ti-40 ат. % Nb (таблица 1):

$$E_{coh} = \frac{1}{N}\left(E_{slab} - \sum N \cdot E_{bulk}\right), \quad (1)$$

где E_{slab} – полная энергия поверхности, E_{iso} – энергия изолированного атома, N – число атомов в поверхности;

$$\gamma = \frac{1}{2A}(E_{slab} - N \cdot E_{bulk}), \quad (2)$$

где E_{slab} – полная энергия поверхности, E_{bulk} – энергия одного атома в элементарной ячейке, N – число атомов в поверхности, A – площадь поверхности.

Таблица 1

Рассчитанные значения энергии когезии и поверхностной энергии

Поверхность	γ, Дж/м^2	E_{coh}, эВ/атом	$\bar{\gamma}$, Дж/м^2	$\bar{E}_{coh}$, эВ/атом	$\delta_{\bar{\gamma}}$, %	$\delta_{\bar{E}_{coh}}$, %
Ti (100)	1,644	-5,038	1,812	-5,009	4,8	13,9
Ti (110)	1,835	-4,995				
Ti (111)	1,956	-4,994				
Ti-40Nb ат.% (100)	1,737	-5,736	1,899	-5,707		
Ti-40Nb ат.% (110)	1,877	-5,699				
Ti-40Nb ат.% (111)	2,082	-5,685				

Полученные результаты показывают, что при замещении атомов титана ниобием происходит увеличение энергии когезии по модулю в среднем на 13,9 % для каждой из изучаемых низкоиндексных плоскостей. То есть замещение атомов титана ниобием приводит к фазовой стабилизации данных структур. Самой стабильной является поверхность Ti-40 ат. % Nb с ориентацией (100), что коррелирует с данными поверхностной энергии. Поверхности с низкой поверхностной энергией являются более устойчивыми и наоборот. При замещении атомов титана ниобием наблюдается увеличение поверхностной энергии в среднем на 4,8 %, что свидетельствует о повышении химической активности поверхности и улучшении ее адгезионных свойств. Показано, что поверхностные энергии трех низкоиндексных плоскостей имеют следующий порядок сравнения в обоих случаях, как для замещенного, так и для чистого ОЦК сплава титана: γ(111) > γ(110) > γ(100). Поверхность Ti-40 ат. % Nb с ориентацией (111) имеет наибольшее значение поверхностной энергии, что связано с высокой плотностью атомов: поверхностные атомы имеют высокое координационное число.

Для более детального понимания природы межатомного взаимодействия легирующего элемента с основными атомами системы было рассчитано и визуализировано распределение

разности зарядовых плотностей (*CDD*) для плоскостей (100), (110) и (111) (рисунок 1), а также проведен анализ Бейдера. На основе *CDD* было выявлено, что электроны от атомов Ti переходят к соседним атомам Nb с образованием сильных ковалентных Ti-Nb связей первого соседства. В плоскости (111) наблюдается образование большего количества сильных Ti-Nb связей, по сравнению с плоскостями (110) и (100), что приводит к более активному взаимодействию между атомами в плоскости с ориентацией (111). Кроме того, есть указание на то, что также образуются как гомополярно-ковалентные связи Ti-Ti и Nb-Nb, так и металлические связи Ti-Ti и Nb-Nb. Связей 2-го и 3-го соседства не обнаружено. Анализ Бейдера показал, что в каждой из низкоиндексных плоскостей происходит перенос заряда в большей степени от атомов Ti к атомам Nb. Очевидно, что Nb аккумулирует большее количество валентных электронов, что подтверждает результаты *CDD*, показавшие образование преимущественно ковалентных связей Ti-Nb.

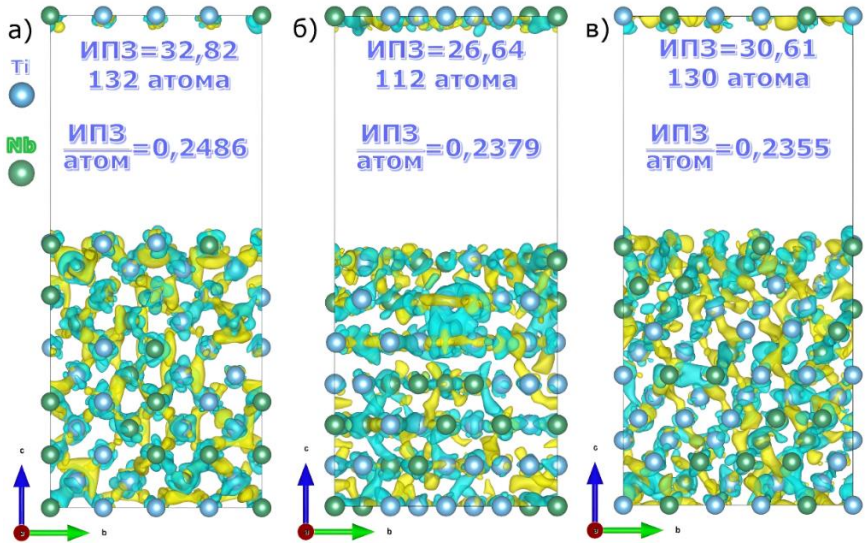

Рис. 1. Распределение плотности заряда для поверхностей Ti-40Nb ат. %: а) (100), б) (110), в) (111). Величина изоповерхности = 0,009 e · Å^{-3}. Желтым цветом показаны участки истощения электронами, голубым – участки обогащения

Заключение

На основе первопринципных расчетов выполнена оптимизация построенных поверхностей и определены значения поверхностных энергий и энергий когезии. Показано, что замещение атомов Ti атомами Nb приводит к улучшению фазовой стабильности ОЦК структуры в среднем на 13,9 % и повышению химической активности поверхности Ti-40 ат. % Nb сплава в среднем на 4,8 %. Исходя из визуализации *CDD* и расчёта интегрального переноса заряда по Бейдеру было определено образование сильных ковалентных Ti-Nb связей, а также гомополярно-ковалентных и металлических связей Ti-Ti и Nb-Nb первого порядка. Также выявлено, что в поверхности (111) количество сильных ковалентных Ti-Nb связей больше по сравнению с поверхностями (110) и (100), что свидетельствует о более активном взаимодействии атомов Ti и Nb в поверхности с ориентацией (111).

Список литературы

1. Abdel-Hady Gepreel M., Niinomi M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2013. – Vol. 20. – P. 407–415.
2. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys // Materials Science and Engineering: A. – 1998. – Vol. 243. – P. 231–236.
3. Ridzwan M. I. Z. Problem of stress shielding and improvement to the hip Implant designs: A review // Journal of Medical Sciences. – 2007. – Vol. 7. – P. 460–467.