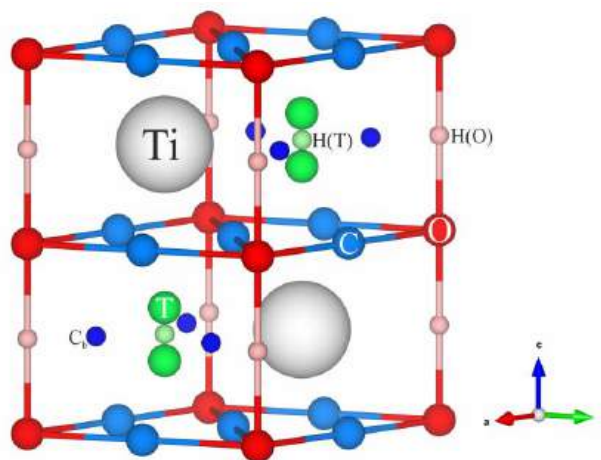


ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ РЯДА ПРИМЕСЕЙ В  $\alpha$ -TiН.Д. ГОРЕВ<sup>1,2,3</sup>, А.В. БАКУЛИН<sup>2</sup>, С.Е. КУЛЬКОВА<sup>2,3</sup><sup>1</sup>Томский политехнический университет<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН<sup>3</sup>Томский государственный университетE-mail: [nkgorev@ispms.ru](mailto:nkgorev@ispms.ru)

Титан и титановые сплавы являются одними из самых популярных и широко используемых материалов в различных областях промышленности. Титан успешно используют как в авиакосмической области, чаще в компонентах компрессоров авиационных двигателей, так и в медицине, в качестве основного материала костных и сосудистых имплантатов. Технологические приложения для титана и его сплавов обеспечиваются уникальным набором их механических и физико-химических свойств. Успешное применение титана в медицине обусловлено его высокой инертностью к живым тканям ввиду образования на его поверхности пленок диоксида титана. Также он является достаточно легкодоступным, что в сочетании с его высокой пластичностью и износостойкостью вызывает активный интерес со стороны исследователей. Отметим также, что добавление Ga и In в  $\alpha$ -Ti повышает коэффициент теплового расширения, что благоприятно для его применения в стоматологии, а для разработки новых прочных сплавов предполагается использовать добавки Co вместо дорогих Mo и V. Известным является факт, что примеси внедрения диффундируют по междоузельному механизму, а примеси замещения предпочитают вакансионный механизм диффузии. Однако ряд примесей переходных металлов показывает аномально быструю диффузию [1], что более характерно для примесей внедрения. Для установления конкретного механизма диффузии и для нахождения температурного коэффициента диффузии важно знание энергий образования дефектов внедрения и замещения примесных атомов.

В рамках данной работы было проведено исследование особенностей образования дефектов с помощью метода проекционных присоединенных волн с приближением для обменно-корреляционного функционала в форме PBE [2]. Атомная структура  $\alpha$ -Ti моделировалась с помощью суперъячейки размера  $4 \times 4 \times 3$ , которая включала 96 атомов. Были рассмотрены следующие возможные позиции внедрения: октаэдрические (O); тетраэдрические (T); гексаэдрические, расположенные между O-позициями (H(O)) и T-позициями (H(T)); краудины, в которых примесный атом находится между соседними атомами титана в одной базальной плоскости ( $C_b$ ) и в смежных плоскостях (C). Рассмотренные позиции внедрения, а также сама атомная структура титана представлены на рисунке 1.

Рисунок 1. Атомная структура  $\alpha$ -Ti и позиции внедрения

В качестве примесей были рассмотрены следующие элементы: углерод, как типичный неметалл; переходные  $3d$ -металлы, Cr, Mn, Fe, Co и Ni; а также простые  $s,p$ -металлы, Al, Ga и In. Оценка энергий образования дефектов производилась с помощью следующего выражения:

$$E^f = E(\text{Me} + \text{Ti}) - NE(\text{Ti}) - E(\text{Me}), \quad (1)$$

где  $N$  – параметр, равный 96 в случае дефекта внедрения и 95 в случае дефекта замещения. На рисунке 2 можно увидеть графическое представление полученных результатов.

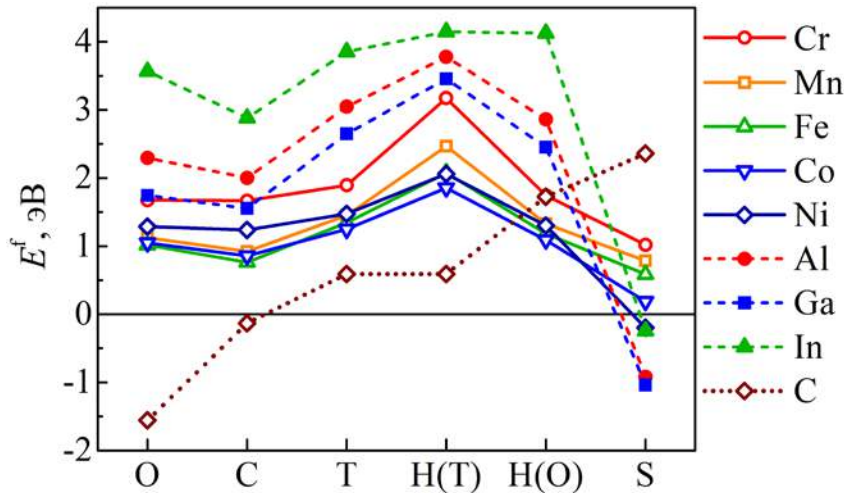


Рисунок 2. Энергии образования дефектов внедрения (I) и замещения (S)

Самой предпочтительной позицией внедрения для примеси углерода найдено октаэдрическое междоузлие, что является типичным результатом для неметаллов [3]. Для переходных и простых металлов наиболее предпочтительной является позиция краудиона, что согласуется с данными, полученными в [4]. Для примеси углерода энергия образования дефекта замещения значительно выше, чем дефекта внедрения, однако для остальных примесей замещение титана является энергетически более выгодным. Для примеси Fe разница в  $E^f$  между C и O позициями составляет 0,26 эВ, что удовлетворительно согласуется со значением 0,16 эВ [4]. Предпочтительность позиции краудиона можно объяснить с помощью рассмотрения механического и химического вкладов в энергию образования дефектов. Высокие значения энергии образования дефекта внедрения для примесей Al, Ga и In обусловлены механическим вкладом, который существенно больше, чем для примесей переходных металлов. Сравнение этих вкладов для C и O позиций показывает, что для Fe в случае краудиона механический вклад на 0,16 эВ выше, чем для O позиции, а величина химического вклада в первом случае выше по модулю на 0,42 эВ (0,49 эВ [4]). Такая же тенденция наблюдается и для всех остальных рассмотренных примесей простых и переходных металлов. Более сильное межатомное взаимодействие Me–Ti в краудионном междоузлии в  $\alpha$ -Ti определяет ее предпочтительность по сравнению с октаэдрической позицией. В случае  $s,p$ -элементов получены отрицательные значения энергии образования дефекта замещения. Это коррелирует с тем фактом, что в позиции замещения эти примеси имеют такое локальное окружение, как в интерметаллидах  $\text{Ti}_3\text{Me}$ . Существенное отличие углерода от титана в размере атомов и их электроотрицательностях приводит к значительным структурным искажениям при замещении титана углеродом, что сильно повышает энергию образования дефекта благодаря возрастанию механического вклада.

Также изучено влияние электронной структуры примесей на формирование связей с атомами титана в случае дефекта внедрения и замещения. Было установлено, что появление атомов переходных металлов в матрице  $\alpha$ -Ti (независимо на Ti-подрешетке или в междоузлии) вызывает понижение ковалентного вклада в межатомное взаимодействие. На рисунке 3

представлено распределение функции локализации электронов (ELF) в чистом  $\alpha$ -Ti и с примесью замещения. Напомним, что значение ELF 0.5 соответствует металлической связи, а значение, равное 1.0, – ковалентной. Из рисунка 3 видно, что при замещении титана кобальтом происходит понижение ковалентного вклада в области трехцентрового взаимодействия. Это указывает на повышение металличности взаимодействия Co–Ti. Аналогичная картина имеет место и в случае других 3d-металлов. Замещение титана галлием (рисунок 3в) и другими s,p-металлами происходит со смещением области локализации электронов в сторону примесного атома, что отражает появление ионного вклада в химическую связь. При этом ковалентный вклад понижается незначительно.

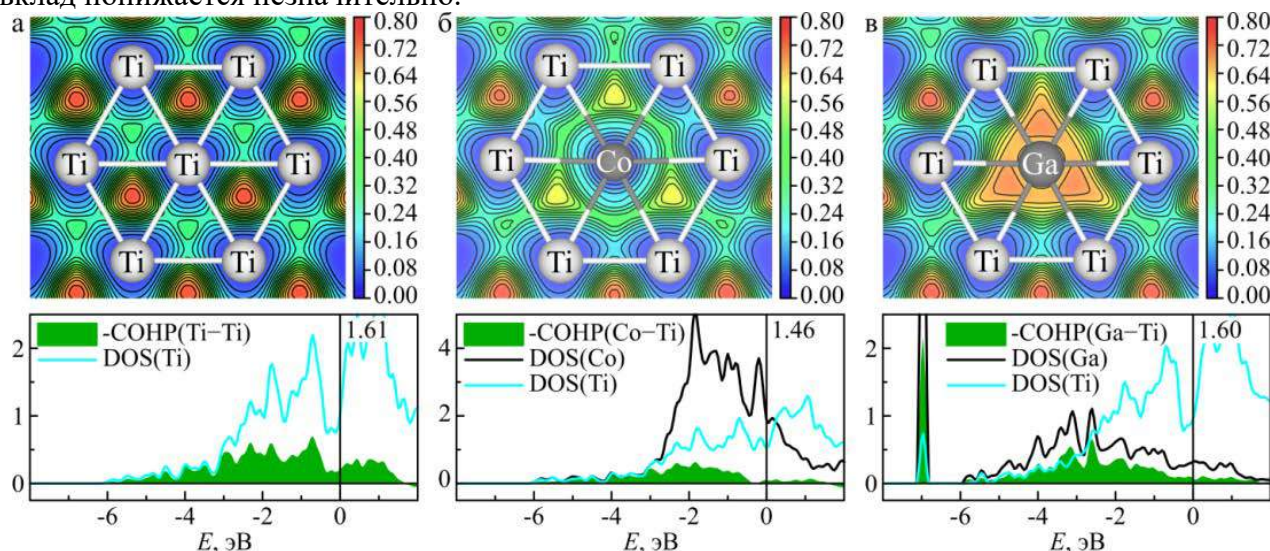


Рисунок 3. Распределение функции локализации электронов в идеальном  $\alpha$ -Ti (а), вблизи атомов Co (б) и Ga (в), замещающего титан, показанное в базальной плоскости, а также локальные ПЭС и кривые COHP для этих атомов (снизу)

Таким образом, была установлена энергетика образования дефектов внедрения и замещения ряда элементов в титане. Были найдены структурные и электронные особенности, влияющие на предпочтительность позиций для каждого типа примесей. Проведенные исследования позволили объяснить причину аномально быстрой диффузии ряда примесей замещения (Fe, Co, Ni, Cr, Mn) и рассчитать температурные коэффициенты диффузии в рамках междоузельного и вакансионного механизмов диффузии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00097). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.*

### Список литературы

1. Nakajima H., Koiwa M. Diffusion in titanium // ISIJ Int. – 1991. – Vol. 31. – P. 757–766. – DOI: 10.2355/isijinternational.31.757.
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868. – DOI:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
3. Scotti L., Mottura A. Interstitial diffusion of O, N, and C in  $\alpha$ -Ti from first-principles: Analytical model and kinetic Monte Carlo simulations // J. Chem. Phys. – 2016. – Vol. 144. – P. 084701 – DOI: 10.1063/1.4942030.
4. On the abnormal fast diffusion of solute atoms in  $\alpha$ -Ti: A first-principles investigation / L.J. Zhang, Z.Y. Chen, Q.M. Hu, R. Yang // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 740. – P. 156–166. – DOI:10.1016/j.jallcom.2017.12.359.