



УДК 537.9

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНОГРАНИЧНЫХ СЕГРЕГАЦИЙ УГЛЕРОДА, АЗОТА И КИСЛОРОДА В ГПУ ТИТАНЕ

Д.А. Аксенов, А.Г. Липницкий, Ю.Р. Колобов

НОиИЦ «Наноструктурные материалы и нанотехнологии»,  
ул. Королева, 2а, Белгород, 308034, Россия, e-mail: [dimonaks@gmail.com](mailto:dimonaks@gmail.com)

**Аннотация.** Предполагается, что зернограничная сегрегация лёгких примесей внедрения может отвечать за термическую стабильность в коммерчески чистых наноструктурированных сплавах титана. В настоящей работе, используя «первые принципы» показано, что независимые сегрегации С, N и O на высоко-угловой границе ГПУ титана не образуются. Присутствие примесей на границе зерна приводит к увеличению её ширины и энергии образования.

**Ключевые слова:** наноструктурированный титан, зернограничная сегрегация, первые принципы.

**1. Введение.** Коммерчески чистый наноструктурированный  $\alpha$ -титан с ГПУ решёткой имеет высокую биосовместимость и большую прочность по сравнению с крупно-зернистым титаном [1]. Являясь перспективным материалом для производства медицинских имплантатов с длительным временем эксплуатации, проблема термической стабильности имеет большую важность для наноструктурированного титана. В литературе отсутствуют данные о поведении материала в течении длительного времени, в связи с тем, что механизмы, обеспечивающие термическую стабильность этого материала плохо изучены. Вследствие необходимой термической обработки имплантатов во время производства, улучшение их термической стабильности является важной задачей, которая требует прежде всего детального понимания существующих механизмов зернограничной стабилизации. Наиболее вероятными механизмами термической стабилизации в нанотитане являются: закрепление границ зёрен частицами вторичных фаз, и уменьшение движущей силы для роста зёрен и снижение подвижности границ зёрен за счёт зернограничных сегрегаций. Возможность образования дисперсных включений была рассмотрена в нашей предыдущей работе [2], поэтому цель настоящей работы исследовать взаимодействие примесей лёгких элементов с границами зёрен в ГПУ титане.

Семёнова с соавторами [3] недавно наблюдали повышенную концентрацию примесей С, N и O на границах зёрен в коммерчески чистом титане с помощью атомно-зондовой томографии, подтверждая возможность образования сегрегаций лёгких примесей внедрения на границах зёрен. Однако, нельзя сделать ясных выводов о влиянии таких сегрегаций на свойства материала, так как много факторов действуют одновременно. Является ли наблюдаемая сегрегация равновесной? Есть ли совместная сегрегация элементов? Образуются ли зернограничные включения? Решение этих проблем с помощью экспериментальных методов является трудноосуществимым и требует использования методов компьютерного моделирования. В последнее время, исследования сегрегаций «из первых принципов» стали широко распространёнными [4], однако для ГПУ металлов подобная активность практически полностью отсутствует.



В настоящей работе мы приводим результаты исследования взаимодействия примесей С, N и О с высокоугловой границей  $\Sigma 7 [0001](1230)$  в  $\alpha$ -Ti с помощью «первопринципных расчётов». Результаты включают рассчитанные энергии границ зёрен и энергии сегрегаций примесей в различных положениях возле границы и непосредственно на ней.

**2. Детали расчётов.** Расчёты выполнены в рамках теории функционала зарядовой плотности с использованием PAW GGA формализма с помощью программы «ABINIT» [5]. Расчёты проводились с использованием трёхмерных периодических граничных условий. Орторомбическая ячейка, содержащая 56 атомов титана была полностью оптимизирована для определения равновесных параметров решётки объёмного ГПУ титана. Аналогичная расчётная ячейка, содержащая 54 атома была использована в качестве исходной модели для моделирования границы зерна  $\Sigma 7$ . Для установления оптимальной геометрии и энергии образования границы зерна, сверхячейка релаксировалась с фиксированными размерами в плоскости границы. Размеры сверхячеек и расстояния  $d_{\text{Ti-Ti}}$  между атомами титана в направлении [10-10] (которое совпадает с параметром решётки  $a$  в случае ГПУ титана) приведены в таблице ??.

Мы использовали 540 эВ для энергии обрезания плосковолнового базиса и специальный набор  $k$ -точек с сеткой  $2 \times 1 \times 4$  для аппроксимации первой зоны Бриллюэна. Структурная оптимизация проводилась до тех пор, пока силы действующие на атомы были больше 25 мэВ/Å. Выбранные параметры обеспечили точность расчётов энергий сегрегаций и энергий границ зёрен на уровне 25 мэВ и 0.05 Дж/м<sup>2</sup> соответственно.

### 3. Результаты и обсуждение.

**3.1. Структура и энергия чистой границы зерна.** В качестве исходной структуры для границы зерна мы использовали идеальную симметричную границу, полученную в рамках модели решётки совпадающих узлов (PCU)  $\Sigma 7[0001](1230)$  [6], с углом разориентировки  $\varphi_{CSL}=21.8^\circ$ , хорошо согласующуюся с экспериментально наблюдаемыми границами в ГПУ титане.

Атомная структура моделируемой системы после оптимизации решётки показана на рис. 1, где для визуализации структуры второй границы G2 приведены две расчётных ячейки. Вследствие использования периодических граничных условий, расчётная ячейка содержит две неэквивалентных границы G1 и G2. Основное отличие от исходной структуры заключается в появлении сдвига зёрен относительно друг друга в направлении [0001]. При этом сдвиг наблюдается для границы G1 и отсутствует на границе G2. Значения сдвигов  $d_{[0001]}$  и  $d_{[5-4-10]}$  получены усреднением по нескольким атомам в объёме зёрен и рассчитаны по отношению к исходной структуре. Для чистой границы сдвиг практически отсутствует в направлении [5-4-10], в то время как значение  $d_{[0001]}$  составляет 0.45 Å. Вследствие релаксации, структура границ зёрен также значительно изменилась. В случае границы G1 атомы T3 и T4 сдвинулись в противоположные направления, что привело к нарушению симметрии пентагона и формированию более плотно-упакованной конфигурации, которая является предпочтительной для титана. Уменьшение размера ячейки в направлении [12-30] вследствие релаксации составило 3.7 % (см. табл.1)).

По сравнению с G1, структура границы G2 является более симметричной. Простой визуальный анализ позволяет выявить  $\omega$ -Ti фазу на границе G2. Параметры  $a$  и  $c$   $\omega$ -Ti фазы на границе равны 4.57 Å и 2.76 Å соответственно, что хорошо согласуется параметрами решётки идеальной  $\omega$ -Ti фазы 4.58 Å и 2.83 Å, рассчитанных в нашей работе [2].

Так как границы G1 и G2 не являются эквивалентными, следующее уравнение позволяет рассчитать среднюю энергию образования границ зёрен:

$$\gamma_{GB} = [E_{GB}(n, a, c) - nE_{sub}(1, a, c)]/S, \quad (1)$$

где  $E_{GB}(n, a, c)$  — энергия ячейки с границами зёрен, содержащей  $n$  атомов титана,  $E_{sub}(1, a, c)$  — энергия одного атома в ячейке аналогичных размеров с идеальным ГПУ титаном и  $S = 2ac$ .

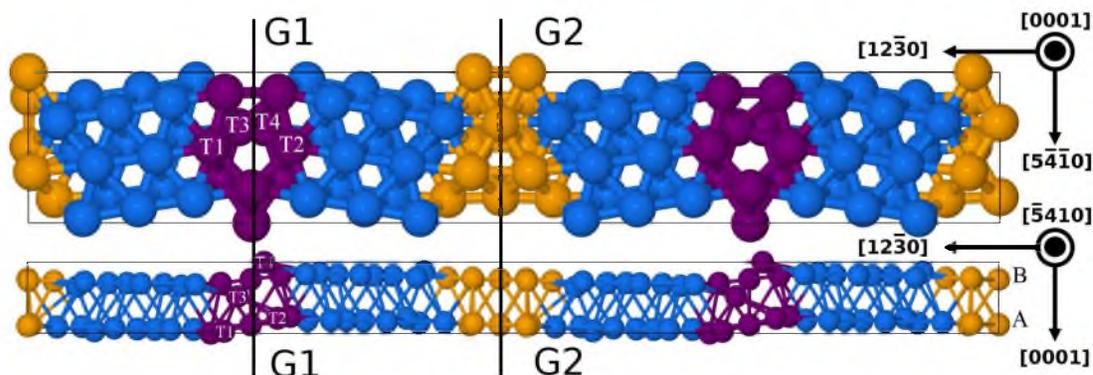


Рис. 1. Структура сверхячейки с границей зерна  $\Sigma 7$  после полной релаксации. Хорошо виден сдвиг зёрен. Чтобы продемонстрировать структуру второй границы зерна показано две расчётных ячейки. Атомы в области границы зерна и в объёме показаны различными цветами. Сплошные линии показывают положение плоскостей границ зёрен.

Значения  $\gamma_{GB}$  для рассмотренных границ зёрен до релаксации и после неё приведены в таблице 1. Видно, что зернограничная энергия уменьшилась более чем в два раза в результате релаксации. Значение энергии хорошо согласуется с экспериментальными значениями 0.89-1.15 J/m<sup>2</sup>, полученными в работе [7], где коммерчески чистый сплав титана grade 2 был исследован с помощью атомно-силовой микроскопии.

Таблица 1

Средняя энергия образования  $\gamma_{GB}$  (Дж/м<sup>2</sup>) границ зёрен до и после релаксации, размеры  $a$ ,  $b$  и  $c$  (Å) рассмотренных сверхячеек, и расстояние  $d_{Ti-Ti}$  (Å) между атомами Ti в направлении [10-10].

Ячейка	$\gamma_{GB}$	$a$	$b$	$c$	$d_{Ti-Ti}$
Идеальная после релаксации	-	7.77	27.03	4.62	2.95
C границей до релаксации	1.8	7.77	27.03	4.62	2.95
C границей после релаксации	0.73	7.77	25.97	4.62	2.75-3.25

3.2. Рассмотренные положения атомов примесей в ячейке. Чтобы изучить взаимодействие примесей с границей зерна для углерода, азота и кислорода был использован одинаковый набор различных положений. Мы рассмотрели пять различных положений внедрения в описанной выше расчётной ячейке. Одно положение на границе зерна G1, обозначаемое X1 (X — C, N, O) и четыре положения X2-X5 на различных расстояниях от плоскости границы. В зависимости от номера атома  $i$ , положение и соответствующая ему конфигурация всех атомов в дальнейшем по тексту обозначаются как Xi. Все исходные положения атомов внедрения показаны одновременно в одной оптимизированной ячейке на рис. 2. Положения X2-X5 находятся в слегка деформированных октаэдрических междуузлиях. Междуузлие в положении X1 характеризуется более сложной топологией и меньшим объёмом, чем октаэдрическое междуузлие. Мы проводили дополнительную релаксацию, чтобы учесть возможное влияние включений на

структуру границы. Таблица 2 содержит расстояния  $d$  от плоскости границы G1 до примесей после релаксации. Положение X5, расположенное практически по центру зерна было использовано в качестве точки отсчёта при последующем расчёте энергий сегрегаций.

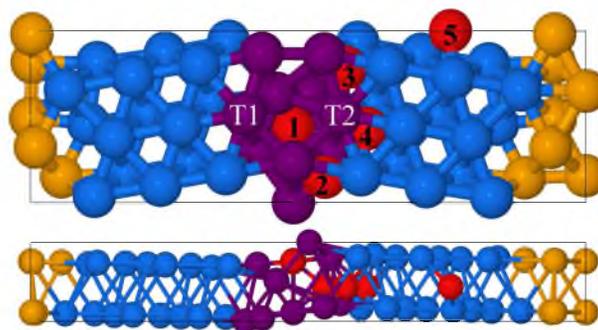


Рис. 2. Атомы 1-5 показывают исходные положения внедрения в пределах одной релаксированной ячейки для атомов С, N и О.

3.3. Объёмы и энергии зернограничных сегрегаций атомов С, N и О в  $\alpha$ -Ti. Стабильность границ зёрен зависит от их энергий образования [8]. На сегодняшний день установлено, что уменьшение удельной энергии границ зёрен вследствие сегрегации примесей может значительно повышать термическую стабильность структуры наноматериалов. Для определения возможного уменьшения энергий границ зёрен под действием примесей, необходимо рассчитать их энергии сегрегации.

Объёмы и энергии сегрегаций атомов С, N и О на границе  $\Sigma 7[0001](12-30)$  в  $\alpha$ -Ti были рассчитаны при 0 К с помощью следующих формул:

$$\begin{aligned} E_{seg} &= E_{Xi} - E_{X5}, \\ V_{seg} &= V_{Xi} - V_{X5}, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $E_{Xi}$  и  $V_{Xi}$  — энергия и объём расчётной ячейки с атомом X в положении i,  $E_{X5}$  и  $V_{X5}$  — энергия и объём аналогичной расчётной ячейки с атомом X в объёме зерна. Энергии и объёмы сегрегаций приведены в таблице 2. Для С, N и О наблюдаются одинаковые закономерности. Для всех рассмотренных положений, сегрегация примесей является невыгодной рядом с  $\Sigma 7$  РСУ границей. Более того, энергетическая выгодность занимаемых положений уменьшается по мере приближения к плоскости границы зерна. Примесям наименее выгодно находится непосредственно на границе зерна.

Энергии сегрегаций для одного и того же положения не зависят от типа примеси, что говорит о том, что С, N и О взаимодействуют с границей  $\Sigma 7$  одинаковым образом в  $\alpha$ -Ti. Значения  $V_{seg}$  коррелируют с энергиями сегрегаций. Почти для всех конфигураций (кроме X3) большее значение  $E_{seg}$  соответствует большему значению объёма сегрегации. Увеличение объёма ячеек связано с расширением границы зерна. В частности, расстояние между атомами T1 и T2 составляет 4.23 Å для C5, 4.32 Å для C3 и 4.53 Å для C1.

Значения сдвигов зёрен по отношению друг к другу приведены в таблице 2. Сдвиги  $\Delta r_1$  в направлении [5-4-10] достаточно малы (менее 5 % параметра решётки ГПУ титана) и не представляют особо интереса. Однако, вследствие наличия примесей наблюдаются заметные сдвиги зёрен в направлении [0001] в плоскости границы зерна. Максимальный сдвиг имеет конфигурация X3. Так, он на 30 % превышает сдвиг в чистой границе. Зависимость значений



сдвигов от положения примесей достаточно сложная, однако в целом, большее значение сдвига соответствует большему значению  $E_{seg}$ .

Таблица 2

Энергия сегрегации  $E_{seg}$  (eV) и её разделение на механический  $E_m$  и химический  $E_{ch}$  вклады. Приведённые геометрические данные включают сдвиги зёрен  $\Delta r_1$  и  $\Delta r_2$  (Å), расстояние  $d$  (Å) от границы зерна и объём сегрегации (Å<sup>3</sup>) для всех рассмотренных конфигураций. Конфигурации C5, N5 и O5, имеющие одинаковые параметры обозначены как X5.

	C1	N1	O1	C2	N2	O2	C3	N3	O3	C4	N4	O4	X5
$\Delta r_1$	0.14	0.16	0.18	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07	0.08	0.06	0.07	0.06	0.04
$\Delta r_2$	0.41	0.49	0.50	0.34	0.33	0.37	0.53	0.50	0.42	0.38	0.48	0.42	0.34
$d$	0.16	0.35	0.35	1.44	1.44	1.44	2.46	2.49	2.51	3.34	3.32	3.33	7.25
$E_{seg}$	0.66	0.72	0.68	0.23	0.30	0.31	0.36	0.49	0.46	0.13	0.18	0.21	0.00
$V_{seg}$	8.03	4.10	3.26	2.92	4.02	3.09	0.90	3.78	2.67	0.13	1.28	1.51	0.00

Чтобы объяснить положительные значения энергий сегрегаций, мы изучили электронную структуру и распределение зарядовой плотности. На рис. 3 показано изменение зарядовой плотности вдоль линии между атомами T1 и T2 для случая углерода. Углерод, азот и кислород стремятся образовать ковалентные *spd*-связи с атомами титана, что сопровождается перераспределением зарядовой плотности: накоплением плотности между атомами Ti-X и снижением плотности между атомами Ti-Ti. Для конфигураций X2, X3 и в меньшей степени для X4 подобное перераспределение оказывает влияние на зернограничную область. Снижение плотности между атомами T1 и T2 приводит к ослаблению связи между ними, что приводит к увеличению длины связи и ширины границы. В свою очередь увеличение ширины границы и её объёма приводит к положительным значениям объёмов и энергий сегрегации. В случае положения X1 более высокие значения зарядовой плотности между атомами T1 и T2 обусловлены непосредственной близостью примеси, однако вследствие больших размеров примеси, ширина границы оказывается наибольшей, приводя к самой высокой энергии сегрегации по сравнению с другими конфигурациями.

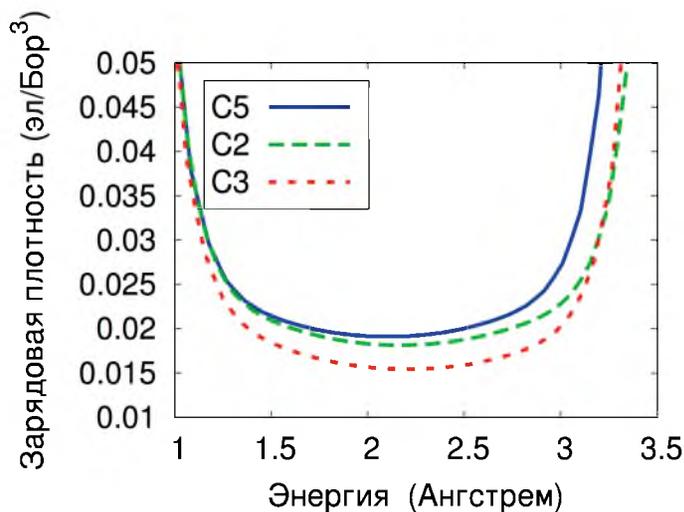


Рис. 3. Распределение зарядовой плотности вдоль линии между атомами T1 и T2.



3.4. Сравнение с экспериментальными данными. Несколько слов нужно сказать о согласии наших результатов с наблюдением повышенной концентрации атомов С, N и О на границе зерна в титане в экспериментальной работе [3]. Прежде всего, мы не утверждаем, что равновесная сегрегация этих элементов принципиально невозможна в титане, так как мы рассмотрели только одну границу зерна. Однако, можно дать две интерпретации экспериментальных данных позволяющие согласовать их с теоретическими результатами. Семёнова с соавторами приводит профили состава примесей внедрения поперёк границы зерна после отжига при 623 К (см. рис. 4 в [3]). С одной стороны, асимметрия и значительная ширина наблюдаемых концентрационных пиков как правило характерна для неравновесной сегрегации вследствие миграции границ зёрен. С другой стороны, корреляция концентрационных пиков для углерода и кислорода позволяет предположить, что авторы наблюдали совместную сегрегацию С-О. Таким образом, существует интригующая возможность существования зернограницной совместной сегрегации углерода и кислорода при полном отсутствии сегрегации этих элементов по отдельности.

**4. Заключение.** Мы исследовали взаимодействие атомов углерода, азота и кислорода с границей  $\Sigma 7[0001](1230)$  в  $\alpha$ -Ti с помощью расчётов «из первых принципов». Вследствие использования периодических граничных условий, расчётная ячейка содержит две неэквивалентные границы зёрен. Первая граница имеет структуру несимметричной границы наклона со сдвигами в плоскости границы, в то время как вторая граница повторяет структуру  $\omega$  фазы титана. Средняя энергия границ зёрен составляет  $0.75 \text{ J/m}^2$ , что хорошо согласуется с экспериментальными значениями. Энергии сегрегаций рассчитаны для различных положений, находящихся на разных расстояниях от плоскости границы. Было получено, что все рассмотренные элементы ведут себя похожим образом и предпочитают находиться в октаэдрическом междоузлии ГПУ титана. Наибольший проигрыш в энергии наблюдается для положения в области границы. Анализ геометрии и электронной структуры показал, что увеличение энергии расчётных ячеек после сегрегации связано с перераспределением электронной плотности и уменьшением прочности связей в области границы зерна.

Однако, мы допускаем возможным существование более сложных процессов в реальных системах, таких как зернограницная совместная сегрегация и образование зернограницных включений. Это делает желательным проведение дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

### Литература

1. Ivanov M.B. et al. Mechanical properties of mass-produced nanostructured titanium // *Nanotechnologies in Russia*. – 2011. – 6; № 5-6. – P.370–378.
2. Aksyonov D.A., Lipnitskii A.G., Kolobov Y.R. Ab initio study of Ti-C precipitates in hcp titanium: Formation energies, elastic moduli and theoretical diffraction patterns // *Computational Materials Science*. – 2012. – 65; № null. – P.434–441.
3. Semenova I., Salimgareeva G., Da Costa G. Enhanced Strength and Ductility of Ultrafine-Grained Ti Processed by Severe Plastic Deformation // *Advanced Engineering Materials*. – 2010. – 12. – P.803–807.
4. Sawada H. First-principles study of grain boundary embrittlement in Fe-Ni-S alloy // *Computational Materials Science*. – 2012. – 55. – P.17–22.
5. Gonze X. et al. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project // *Computational Materials Science*. – 2002. – 25; № 3. – P.478–492.
6. Hammerschmidt T., Kersch A., Vogl P. Embedded atom simulations of titanium systems with grain boundaries // *Physical Review B*. – 2005. – 71; №20. – P.1–9.



7. Camilo C.C. et al. Measurement of the grain boundary energy of commercially-pure grade 2 titanium at high temperature // Revista Brasileira de Engenharia Biomedica. – 2011. – 27;№3. – P.175–181.
8. Weissmuller J. et al. Atomic structure and thermal stability of nanostructured Y-Fe alloys // Nanostructured Materials. – 1992. – 1;№6. – P.439–447.

### STUDY OF C, N AND O SEGREGATION AT GRAIN BOUNDARY IN HCP TITANIUM

D.A. Aksyonov, A.G. Lipnitskii, Yu.R. Kolobov

Centre of nanostructural materials and nanotechnologies,  
Koroleva St., 2a, Belgorod, 308034, Russia, e-mail: [dimonaks@gmail.com](mailto:dimonaks@gmail.com)

**Abstract.** From first principles it is obtained that segregation of C, N and O atoms is unfavorable at high angle grain boundary in  $\alpha$ -Ti. Atoms at The width of grain boundary and the specific energy of its formation increase when impurity atoms are present.

**Key words:** nanostructured titanium, Grain boundary segregation, first-principles calculations.