

УДК 537.9

*А.Г. ЛИПНИЦКИЙ, Д.А. АКСЕНОВ, Ю.Р. КОЛОБОВ***РАСЧЕТ «ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ» ХАРАКТЕРИСТИК ГПУ-ФАЗЫ СИСТЕМЫ Ti–C В α -ТИТАНЕ¹**

Рассчитаны относительные энергии возможных фаз системы Ti–C в ГПУ-решетке титана. Показана возможность существования структуры карбида в титане энергетически более выгодной, чем структура типа NaCl, известная из фазовой диаграммы Ti–C. Представлены результаты расчетов параметров решетки, модулей упругости и распределения зарядовой плотности в предсказываемой фазе. Обсуждается связь между особенностями атомарного строения и характером химической связи в этой фазе.

Ключевые слова: титан, углерод, моделирование.

Титан и сплавы на его основе находят применения во многих областях техники и медицины, являясь важнейшими конструкционными и функциональными материалами в авиа-, ракето-, кораблестроении, травматологии, ортопедии, стоматологии и других. В последние годы значительное внимание уделяется титану в наноструктурном состоянии, существенно улучшающем прочностные и пластические свойства по сравнению с традиционными сплавами. Если в обычном титане размер зерен составляет десятки микрон, то для титана в наноструктурном состоянии средний размер зерен достигает 100 нм и менее. Уменьшение размеров зерен приводит к значительному увеличению удельной площади и энергии межзеренных границ на единицу объема материала. Благодаря этому возрастает термодинамическая движущая сила, приводящая к росту зерен и понижению устойчивости наноструктурного состояния. Рост зерен сопровождается движением границ, которое, однако, может существенно замедляться при наличии включений вторичных фаз. Ряд экспериментальных данных подтверждает, что наноструктурное состояние технического чистого титана (сплав ВТ1-0 в структуре ГПУ) стабилизируется включениями Ti–C [1]. Из фазовой диаграммы Ti–C известна возможность формирования карбидов в структуре типа NaCl. Однако исследования показывают, что структура наноразмерных включений в сплаве ВТ1-0 отличается от NaCl. В работе Л.С. Бушнева и др. [2] на диффрактограмме сплава ВТ1-0 в субмикроструктурном состоянии (СМК) наблюдали рефлекс (0001), появление которого в чистом α -Ti запрещено по структурному фактору. При этом рефлекс, соответствующие карбидам, отсутствовали. Поэтому авторы цитируемой работы выдвинули предположение о существовании когерентной фазы Ti₂C в СМК α -Ti, ответственной за появление рефлекса (0001). В настоящей работе, используя «первопринципные подходы», обнаружена ГПУ-фаза Ti₂C, энергетически более выгодная, чем карбид титана со структурой NaCl в α -Ti, и рассчитаны характеристики ее решетки, включая модули упругости.

Расчеты выполнены с помощью программного пакета «ABINIT» [3] в рамках теории функционала зарядовой плотности с представлением волновых функций электронов в базисе плоских волн. В качестве валентных выбраны 3s-, 3p-, 3d-, 4s-орбитали для Ti и 2s, 2p – для атома C. Эффективное действие остовных электронов описывалось с помощью PAW-потенциала. Для задания обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение. Энергия обрезания плосковолнового базиса составляла 680 эВ, что обеспечило точность расчета полной энергии рассмотренных систем на уровне 2 мэВ/ат. Равновесные параметры решетки определялись путем оптимизации формы расчетной ячейки и положений ионов так, что сила, действующая на каждый ион, не превышала 3 мэВ/Å.

Качество воспроизведения характеристик титана с используемыми нами PAW-потенциалами видно из табл. 1, где приведены рассчитанные характеристики постоянных решеток и модулей упругости нескольких фаз титана: α -ГПУ, β -ОЦК, ГЦК- и ω -фазы. Как видно из таблицы, рассчи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы» по подпрограммам поддержки научных исследований НОЦ (госконтракт 02.740.11.0137), научных групп под руководством докторов наук и аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант № 2.1.2/1061).

таные значения постоянных решеток ГПУ-титана отличаются от таковых, установленных из экспериментов, не более чем на 1 %, при этом аналогичные отличия в расчетных и экспериментальных величинах модулей упругости не превышают 10 %. Отметим, что благодаря рассчитанным значениям модулей упругости для ГЦК-фазы выполняются критерии устойчивости, что говорит о возможности её реализации при определенных условиях в согласии с результатами недавней работы [4]. Рассчитанные модули упругости ОЦК-решетки титана указывают на неустойчивость β -фазы титана при 0 К в соответствии с известной фазовой диаграммой Ti и уменьшением до нуля модулей сдвига β -фазы титана с понижением температуры. Как показано «из первых принципов» [5], при температуре абсолютного нуля ω -фаза по энергии лежит на 5 мэВ/ат ниже α -Ti. Рассчитанные значения модулей упругости в ω -фазе хорошо согласуются с таковыми, полученными в работе [5]. В табл. 1 также приведены характеристики обнаруженного нами наиболее энергетически выгодного в α -титане карбида Ti₂C с ГПУ-решеткой, описание которой и метод сопоставления с другими модельными решетками системы Ti–C дается далее.

Таблица 1

Характеристики фаз Ti и Ti₂C(s12x1)

Фаза	a , Å	c , Å	d_1 , Å	d_2 , Å	B , ГПа	C_{11} , ГПа	C_{12} , ГПа	C_{13} , ГПа	C_{33} , ГПа	C_{44} , ГПа
α -Ti	2,94	4,64	2,32	2,32	113	179,5	82,5	75,5	191	44,5
α -Ti эксп.[6]	2,95	4,68	2,34	2,34	110	176	87	68	191	51
β -Ti	3,25	-	-	-	107	87	116	-	-	41
ω -Ti	4,58	2,83	-	-	113,5	200,5	81,5	52	251	56
Ti(ГЦК)	4,11	-	-	-	108	134	95,5	-	-	61
Ti ₂ C(s12x1)	3,06	4,92	2,32	2,6	133,5	328	57,5	44	253	27

Промышленно получаемый титан ВТ1-0 может содержать номинально до 0,3 ат. % углерода, находящегося в октаэдрических междуузлиях. При условии уменьшения полной энергии на атом углерода возможен процесс формирования упорядоченной структуры в α -Ti. Тогда в случае формирования структуры Ti_mC_n изменение полной энергии на атом С описывается формулой

$$\Delta E = (E_{Ti_m C_n} - 0,5mE_{Ti_2}) / n - (E_{Ti_{48}C} - E_{Ti_{48}}) , \quad (1)$$

где $E_{Ti_m C_n}$ – энергия расчетной ячейки, состоящей из m атомов титана и n атомов углерода; E_{Ti_2} – энергия двух атомов титана в решетке α -Ti; $E_{Ti_{48}C}$ – энергия сверхячейки α -Ti, содержащей 48 атомов титана и один атом углерода в октаэдрическом междуузлии; $E_{Ti_{48}}$ – энергия сверхячейки из 48 атомов титана. Сверхячейка выбрана достаточно большой, чтобы исключить влияние размера сверхячейки на рассчитываемое значение ΔE в пределах используемой точности расчета. Величина ΔE позволяет сопоставлять энергетическую выгодность различных решеток карбидов в α -Ti.

Для поиска структуры включений Ti–C в α -Ti, обладающей минимальным значением ΔE , был составлен список возможных решеток Ti–C, опираясь на известные решетки карбидов металлов и модельные решетки, согласующиеся с результатами рентгеноструктурных исследований сплава ВТ1-0 [1]. Рассмотрено 7 фаз карбида титана. Все фазы, кроме TiC(NaCl), представляют собой структуры внедрения атома углерода в октаэдрические и тетраэдрические междуузлия ГПУ-решетки титана. Структура TiC(SHP) представляет ГПУ-решетку с чередующимися слоями A и B . Однако здесь слой A составляют атомы титана, а B – углерода. Структуры Ti₂C₂ (tetraone) и Ti₆C₄ (tetratwo): в первом случае заполнена половина тетраэдрических междуузлий, во втором заполнение тетраэдрических междуузлий происходит с пропусками вдоль оси z . В Ti₂C₂ (octa) полностью заполнены октаэдрические междуузлия, а в Ti₂C₄ (tetra) – тетраэдрические междуузлия. В структуре Ti₂C заполнена половина октаэдрических междуузлий вдоль оси z . Для задания ГПУ-решетки выбраны следующие векторы трансляций: $(\sqrt{3}/2a, -1/2a, 0)$, $(0, a, 0)$, $(0, 0, c)$. В табл. 2 представлены значения полных энергий E и ΔE , рассчитанные по формуле (1). Видно, что структуре Ti₂C(s12x1) соответствует наименьшее значение ΔE и энергия ΔE атома углерода в этой структуре ниже таковой энергии в структуре каменной соли TiC(NaCl) на 0,17 эВ/ат.

ГПУ-решетка Ti₂C проиллюстрирована на рис. 1. Из данных табл. 1 видно, что в структуре Ti₂C(s12x1) расстояние d_1 между плоскостями (0001) титана, разделенными плоскостью атомов

углерода (рис. 1), равно $2,32 \text{ \AA}$, а расстояние d_2 между аналогичными плоскостями титана, не содержащими между собой атомы углерода, составляет $2,6 \text{ \AA}$ – существенно больше первого расстояния, несмотря на внедренные атомы углерода в первом случае. Для сравнения, в структуре NaCl ближайшее расстояние между атомами титана и углерода составляет $2,17 \text{ \AA}$, в то время как в структуре $\text{Ti}_2\text{C}(\text{sl}2\text{x}1)$ это расстояние, равное $2,11 \text{ \AA}$, ближе к рассчитанному нами равновесному межатомному расстоянию в двухатомной молекуле TiC $1,60 \text{ \AA}$. В чистом ГПУ-титане расстояние между плоскостями (0001) составляет $2,32 \text{ \AA}$, что совпадает с расстоянием d_1 в $\text{Ti}_2\text{C}(\text{sl}2\text{x}1)$ между плоскостями титана, разделенными плоскостью атомов углерода (рис. 1). При этом d_2 больше аналогичного межплоскостного расстояния в чистом титане. Таким образом, характерной особенно-

Таблица 2
Энергетические характеристики фаз Ti–C
(см. формулу (1))

Фаза	E , Хартри	ΔE , эВ/ат. С
$\alpha\text{-Ti}_2$	-117,31	-
$\text{TiC}(\text{NaCl})$	-64,463	-0,06
$\text{TiC}(\text{SHP})$	-64,412	1,3
Ti_2C_4 (tetra)	-140,23	2,02
Ti_2C_2 (octa)	-128,9	0,22
$\text{Ti}_2\text{C}(\text{sl}2\text{x}1)$	-123,12	-0,23
Ti_2C_2 (tetraone)	-128,89	0,44
Ti_6C_4 (tetratwo)	-375,03	0,82
Ti_{48}C	-2821,2	0
Ti_{48}	-2815,4	-

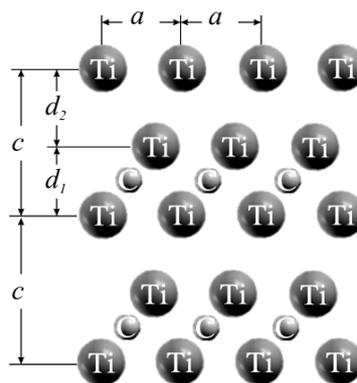


Рис. 1. Плоскость (010) в структуре $\text{Ti}_2\text{C}(\text{sl}2\text{x}1)$

стью ГПУ-решетки $\text{Ti}_2\text{C}(\text{sl}2\text{x}1)$ является сильное взаимодействие атомов титана и углерода, которое приводит к притяжению плоскостей титана к плоскости углерода, компенсирующему растягивающее влияние примесей внедрения, и ослаблению взаимодействия между атомами титана в плоскостях, между которыми атомы углерода отсутствуют. В целом, внедрение углерода с образованием $\text{Ti}_2\text{C}(\text{sl}2\text{x}1)$ приводит к дилатации ГПУ-решетки титана (см. табл. 1), однако для понимания ее физической природы простых соображений о появлении атомов внедрения недостаточно, а необходимо рассмотреть влияние углерода на формирование химической связи в $\text{Ti}_2\text{C}(\text{sl}2\text{x}1)$.

На рис. 2 показано полученное нами распределение зарядовой плотности в плоскости (010) Ti_2C в сопоставлении с таковой для ГПУ Ti. Выбранная плоскость содержит атомы титана и углерода из разных плоскостей типа (0001), что позволяет рассмотреть изменение характера связи между атомами титана в результате внедрения атомов углерода в каждую вторую область между

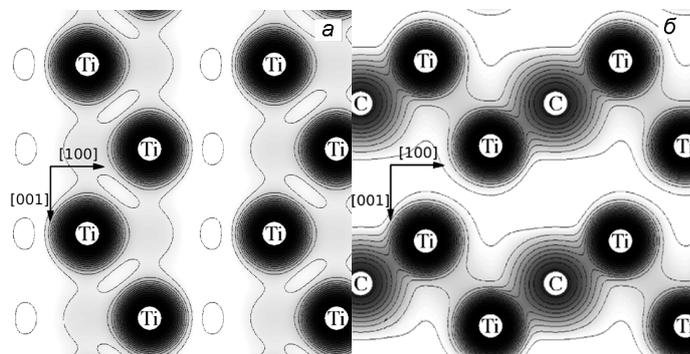


Рис. 2. Распределение зарядовой плотности электронов в плоскости (010): а – $\alpha\text{-Ti}$; б – $\text{Ti}_2\text{C}(\text{sl}2\text{x}1)$

плотнупакованными плоскостями. Из рис. 2 видно две основные характеристики этого изменения: 1) минимум между ближайшими атомами в ГПУ Ti сменяется локальным максимумом в Ti_2C для атомов Ti, разделяемых плоскостью атомов углерода; 2) уменьшение плотности в области между плоскостями атомов Ti, в которую атомы углерода не внедряются. На рис. 2, б также виден направленный характер распределения плотности между соседними атомами титана и углерода. Отмеченные характеристики распределения плотности указывают не только на ковалентность образующейся химической связи Ti–C, но и на ее усиление, либо ослабление между двумя группами пар атомов титана, приводящих к сохранению расстояния d_1 и увеличению расстояния d_2 соответственно по отношению к этим расстояниям в чистом ГПУ-титане.

На установленной к настоящему времени фазовой диаграмме системы Ti–C [7, 8] присутствует только один стехиометрический карбид титана TiC со структурой каменной соли, в которой атомы титана образуют ГЦК-решетку и атомы углерода заполняют все октаэдрические междоузлия в этой решетке. Это согласуется с результатами расчетов энергетических характеристик связи в модельных решетках Ti–C «из первых принципов» [9], среди которых в карбиде TiC обнаружилась максимальная энергия связи, в том числе большая, чем в рассматриваемой нами в данной работе решетке Ti₂C. Отметим, что в работе [9] рассчитывалась энергия связи в системах Ti–C по отношению к энергии атомарного углерода в вакууме. Благодаря такому началу отчета энергии, в работе [9] фактически найден наиболее энергетически выгодный карбид титана, образующийся в атмосфере идеального газа из атомов углерода. В этом случае большое влияние на энергию связи оказывает количество атомов углерода, приходящееся на один атом титана в карбиде, из-за большой энергии связи отдельного атома углерода с титаном, что объясняет энергетическую выгодность карбида TiC со структурой NaCl, в которой на каждый атом титана приходится атом углерода [9].

Если углерод находится в ГПУ-титане в виде раствора (например, отмеченный выше сплав ВТ1-0 с малой концентрацией углерода), при образовании из него включений карбида в решетке ГПУ-титана стехиометрия не играет определяющей роли в отличие от рассмотренного в предыдущем абзаце случая, поскольку основной выигрыш в энергии, обусловленный образованием связи Ti–C, уже получен при растворении углерода. Обнаруженная энергетическая предпочтительность объединения атомов углерода из раствора в ГПУ-решетку Ti₂C в сравнении с решеткой TiC(NaCl) (табл. 2) объясняется проигрышем в энергии, необходимым для преобразования решетки ГПУ Ti в решетку ГЦК Ti, составляющую основу карбида титана со структурой каменной соли. Кроме возможности образования по энергетическому критерию, для реализации фазы необходима механическая устойчивость ее решетки. Как следует из рассчитанных модулей упругости, приведенных в табл. 1, обсуждаемая ГПУ-фаза Ti₂C удовлетворяет критериям устойчивости ГПУ-решетки: $C_{11}, C_{12}, C_{13} > 0$, $(C_{11} - C_{12})/2 > 0$, $(C_{11} + C_{12} - C_{13}^2/C_{33}) > 0$.

Представленное в данной работе описание ГПУ-фазы Ti₂C может служить основой для ее изучения экспериментальными методами исследования, включая методы высокоразрешающей микроскопии. Близость рассчитанных величин постоянных решеток Ti₂C и ГПУ-титана говорит о возможности образования этой фазы в сплавах на основе ГПУ-титана в виде когерентных включений. Формирование данной фазы может стабилизировать зеренную структуру закреплением границ зерен и образовывать стопоры для движения дислокаций. Поэтому перспективным является целенаправленное использование Ti₂C-фазы для повышения прочностных свойств сплавов на основе ГПУ-титана методами термомеханической обработки. При этом требуется знание фазовой диаграммы системы Ti–C в области малых концентраций углерода с учетом фазы Ti₂C и размеров ее включений, а также описание механических свойств решетки Ti₂C. Исследования в этом направлении проводятся в настоящее время.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колобов Ю. Р. // Сб. лекций 1-й школы «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и nanoиндустрии. Наноматериалы». – М.: Роснано, 2008. – С. 235–255.
2. Бушнев Л. С., Чернова Л. В., Гирсова Н. В. // Физика металлов и металловедение. – 2001. – Т. 92. – № 3. – С. 44–51.
3. Gonze X. et al. // Comp. Mat. Sci. – 2002. – V. 25. – P. 478–492.
4. Aguayo A., Murrieta G., and de Coss R. // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P. 092106.
5. Hennig R. G., Lenosky T. J., et al. // Ibid. – 2008. – V. 78. – P. 054121.
6. Fisher E. S. and Renken C. J. // Phys. Rev. – 1964. – V. 135. – P. A482.
7. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
8. Липатников В. Н., Гусев А. И. // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 9. – С. 631–637.
9. Price D. L. and Cooper B. R. // Phys. Rev. B. – 1989. – V. 39. – P. 8.

Белгородский госуниверситет, г. Белгород, Россия
E-mail: lipnitskii@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 14.07.09.

Липницкий Алексей Геннадьевич, к.ф.-м.н., зав. лаб. теоретических исследований и компьютерного моделирования Центра наноструктурных материалов и нанотехнологий БелГУ;
Аксенов Дмитрий Александрович, студент БелГУ;
Колобов Юрий Романович, директор Центра наноструктурных материалов и нанотехнологий БелГУ.