

УДК 546.82

Электронные, колебательные и тепловые свойства α и β титана*

*С.О. Каспарян^{1,2}, А.В. Бакулин¹, С.Е. Кулькова¹*¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск, Россия),²Национальный исследовательский Томский государственный университет (Томск, Россия)

Electronic, Vibrational and Thermal Properties of α and β Titanium

*S.O. Kasparyan^{1,2}, A.V. Bakulin¹, S.E. Kulkova¹*¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS (Tomsk, Russia),²National Research Tomsk State University (Tomsk, Russia)

Титан и сплавы на его основе широко используются для различных технологических приложений в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной промышленности, поскольку имеют хорошее соотношение прочности и веса, а также обладают хорошей комбинацией механических свойств. Для понимания фундаментальных свойств титана, а также фазовых превращений необходимо изучение электронной и фононной структуры его основных фаз. Хотя такие исследования интенсивно ведутся с середины прошлого века, исследования теоретическими методами фононной подсистемы и свойств на ее основе остаются редкими. Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности рассчитаны атомная и электронная структура α и β титана. Проведен анализ электронного энергетического спектра и плотностей электронных состояний. С использованием гармонического приближения и метода конечных смещений рассчитаны фононный спектр и ряд термодинамических характеристик на его основе. Обсуждаются особенности фононной подсистемы β -Ti, которые указывают на его динамическую нестабильность. Расчет вибрационной энтропии и энтальпии, а также решеточной теплоемкости показал удовлетворительное согласие с экспериментом. В целом предложенный подход может быть использован для анализа формирующихся фаз легированного титана.

Ключевые слова: титан, фазовая стабильность, электронная структура, фононная подсистема, термодинамические характеристики, расчеты из первых принципов.

DOI: 10.14258/izvasu(2022)4-04

Titanium and titanium-based alloys are widely used for various technological applications in the aerospace, automotive, and shipbuilding industries because of their good strength-to-weight ratio and good combination of mechanical properties. To understand the fundamental properties of titanium, as well as phase transformations, it is necessary to study the electronic and phonon structure of its main phases. Although such studies have been intensively carried out since the middle of the last century, theoretical studies of the phonon system and properties based on it remain rare. The atomic and electronic structures of α and β titanium are calculated by the projector augmented-wave method within the electron density functional theory. The analysis of the electron energy spectrum and the densities of electronic states is carried out. Using the harmonic approximation and the finite displacement method, the phonon spectrum and a number of related thermodynamic characteristics are calculated. The features of the phonon subsystem of β -Ti, which indicate its dynamic instability, are discussed. The calculation of the vibrational entropy and enthalpy, as well as the lattice heat capacity, showed satisfactory agreement with the experiment. In general, the approach used can be applied to analyze the forming phases of doped titanium.

Key words: titanium, phase stability, electronic structure, phonon subsystem, thermodynamic characteristics, ab-initio calculations.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0001. Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

Введение

Известно, что титан и сплавы на его основе широко используются для различных технологических приложений. Титан имеет хорошее соотношение прочности и веса, высокое сопротивление ползучести, обладает высокой коррозионной стойкостью, поэтому широко применяется в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной промышленности [1, 2]. Он является ценным конструкционным материалом для изготовления основного оборудования для химической и нефтехимической промышленности. Титан — очень стойкий материал к коррозии во влажном хлоре и хлорных производных, а также в органических соединениях, содержащих кислород. Однако добавление легирующих примесей может существенно изменить его коррозионное поведение [3]. В химической промышленности титан используется для изготовления трубопроводов и насосов, а в военной — в качестве материала для бронезилов, противопожарных перегородок и корпусов подводных лодок. Кроме того, титан нашел широкое применение в медицине как материал для различных имплантатов для ортопедии благодаря хорошей биосовместимости с тканями тела человека и высокой стойкости к воздействию биологических сред [4]. Порошок титана с некоторыми добавками используется также для 3D-печати деталей различного назначения [5].

Известно, что титан имеет две основные фазы: низкотемпературную α -фазу с гексагональной плотной упаковкой и высокотемпературную β -фазу с объемно-центрированной кубической структурой. Эти фазы отличаются как механическими свойствами, так и растворимостью различных примесей. Фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение происходит при температуре ~ 882 °C [6]. Легирование позволяет не только варьировать температуру фазового перехода, но и контролировать механические свойства титана, а также стабилизировать дополнительные фазы, например α' , α'' , ω_1 , ω_2 [7–9]. Понимание влияния примесей на механизмы мартенситных превращений и структурной взаимосвязи между различными формирующимися фазами в легированном титане необходимо для разработки новых многокомпонентных сплавов на основе титана различного назначения. Поэтому исследование электронной и фононной структуры, а также физико-механических свойств разных фаз титана, в том числе легированных различными примесями, является актуальной задачей современного материаловедения. Хотя такие исследования интенсивно ведутся с середины прошлого века [10–12] и ссылки в них, некоторые вопросы остаются недостаточно изученными. В частности, остаются редкими исследования теоретическими методами фононной подсистемы и свойств на ее основе [13, 14].

Целью настоящей работы является изучение методами из первых принципов электронной и фононной структуры α - и β -Ti, а также ряда тепловых свойств.

Метод расчета

Расчеты атомной и электронной структуры α - и β -фаз титана проводились методом проекционных присоединенных волн [15, 16] с обобщенным градиентным приближением [17] для обменно-корреляционного функционала. Для разложения волновой функции использовался плосковолновой базис с максимальной энергией, равной 450 эВ. В качестве валентных рассматривались электроны $3s$, $3p$, $3d$ и $4s$ оболочек. Релаксация атомной структуры проводилась методом сопряженных градиентов с использованием полной оптимизационной схемы, допускающей изменение положения атомов, формы и размера ячейки. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях для двух последующих итераций не превосходит 10^{-5} эВ. Для описания α -фазы использовалась гексагональная ячейка, содержащая два атома титана с координатами $(1/3, 2/3, 1/4)$ и $(2/3, 1/3, 3/4)$, а расчеты полной энергии проводились с использованием Γ -центрированной сетки k -точек $15 \times 15 \times 9$. Моделирование β -фазы проводилось с использованием объемно-центрированной ячейки и сетки k -точек $15 \times 15 \times 15$, генерируемой по схеме Монкхорста-Пака. Рассчитанные равновесные параметры решеток α - и β -фаз равны $a_\alpha = 2.934$ Å (2.936 Å [18]), $c_\alpha = 4.650$ Å (4.647 Å [18]) и $a_\beta = 3.252$ Å (3.252 Å [18]) соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями $a_\alpha = 2.951$ Å и $c_\alpha = 4.684$ Å [19]) и $a_\beta = 3.310$ Å [20].

В рамках гармонического приближения [21] для расчета фононного спектра (зависимости частоты колебания $\omega(\mathbf{q}, s)$ от волнового вектора \mathbf{q} и типа фонона s) использовался метод конечных смещений. Энергия фононной подсистемы и статистическая сумма рассчитывались по следующим формулам:

$$E_{\text{vibr}} = \sum_{\mathbf{q}, s} \hbar \omega(\mathbf{q}, s) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega(\mathbf{q}, s) / k_B T) - 1} \right] \quad (1)$$

и

$$Z = \prod_{\mathbf{q}, s} \frac{\exp(-\hbar \omega(\mathbf{q}, s) / 2k_B T)}{1 - \exp(\hbar \omega(\mathbf{q}, s) / k_B T)}. \quad (2)$$

Эти функции позволяют оценить решеточную теплоемкость при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (3)$$

и вибрационную свободную энергию

$$F_{\text{vibr}} = -k_B T \ln(Z). \quad (4)$$

Для сопоставления с экспериментом оценивалась также решеточная теплоемкость при постоянном давлении:

$$C_p = C_V + \alpha_V^2 BVT, \quad (5)$$

где α_v — объемный коэффициент теплового расширения, B — объемный модуль упругости, V — объем, T — температура. Вибрационная энтропия рассчитывалась по следующей формуле:

$$S_{vibr} = -\frac{\partial F_{vibr}}{\partial T}. \quad (6)$$

Коэффициент электронной удельной теплоемкости оценивался как

$$\gamma = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(E_F), \quad (7)$$

где k_B — постоянная Больцмана, $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми.

Результаты и обсуждение

Атомная и электронная структура α - и β -фаз титана приведена на рисунке 1. Поскольку титан имеет практически незанятую $3d$ оболочку, то занятая часть валентной зоны имеет относительно небольшую ширину (см. табл.), при этом вклад t_{2g} состояний несколько

ко больше, чем e_g . Напомним, что t_{2g} состояния включают в себя d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} орбитали, а e_g — $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} . Отметим также, что $3s$ состояния расположены ниже при энергиях (~ -56 эВ), чем $3p$ состояния (~ -32.5 эВ), а их положение практически не зависит от структуры титана. Из рисунка 1в видно, что в случае α -Ti уровень Ферми находится в локальном минимуме плотности электронных состояний (ПЭС), что может указывать на стабильность данной фазы. Хотя структура валентной зоны формируется одновременно как e_g , так и t_{2g} состояниями, вклад t_{2g} состояний в пики ниже и выше энергии Ферми является доминирующим. Поскольку координационное число для ГПУ структуры равно 12, а параметр c/a_α (1.586) близок к значению для идеальной ГПУ структуры (1.633), то координация атомов титана в α -фазе достаточно изотропна, т.е. формирует практически сферическое кристаллическое поле, что приводит к отсутствию расщепления между состояниями различной симметрии.

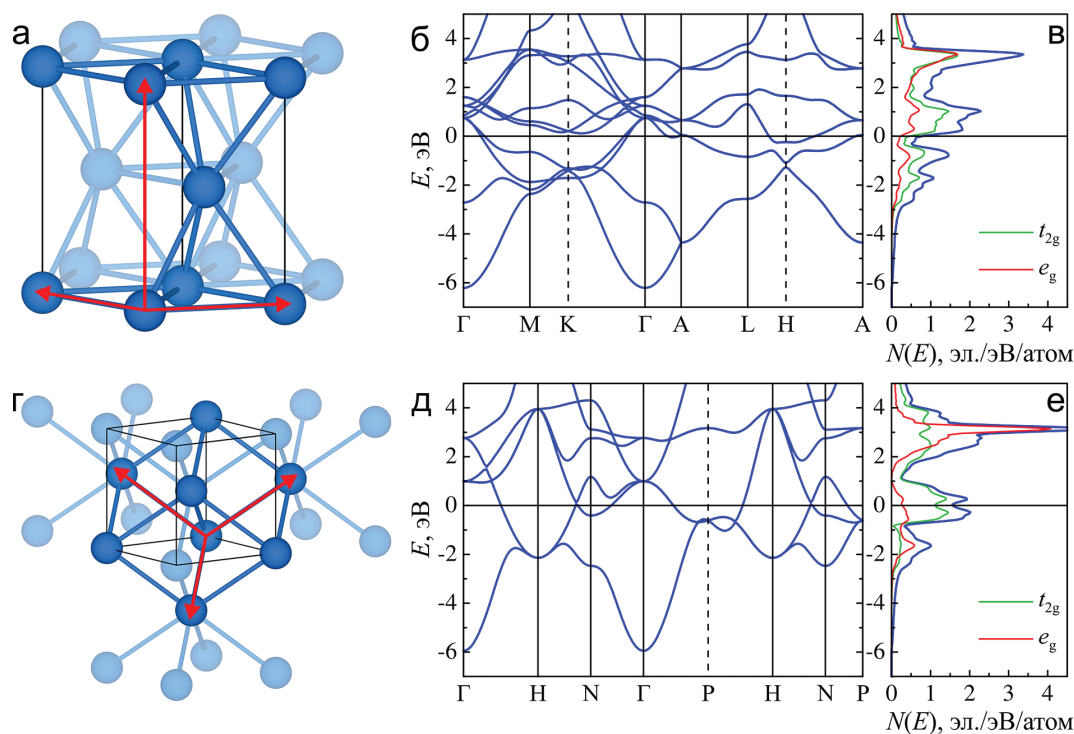


Рис. 1. Элементарная ячейка (а, г), электронный энергетический спектр (б, д) и полная плотность электронных состояний титана (в, е): α -фаза (а–в) и β -фаза (г–е). Базисные векторы показаны красными стрелками

В случае β -Ti наблюдается смещение уровня Ферми в область локального минимума второго пика ПЭС. При этом число состояний на уровне Ферми практически в два раза больше, чем для α -Ti (табл.). Такое положение уровня Ферми указывает на нестабильность данной фазы. В случае β -фазы восемь ближайших соседей, в отличие от α -фазы, не могут обеспечить сферически симметричное

поле, поэтому имеет место расщепление состояний по e_g и t_{2g} симметрии. В области энергий от -2.1 до -0.7 эВ доминирующим является вклад e_g состояний, тогда как от -0.7 до 2.4 эВ — t_{2g} состояний. Из рисунка 1е видно, что вблизи уровня Ферми основной вклад в ПЭС обусловлен d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} орбиталями.

Электронные характеристики двух фаз титана

Характеристики	α -Ti	β -Ti	Источник
E_v , эВ	6.16	5.92	Настоящая работа
	6.2	6.0	Расчет [22]
$N(E_F)$, эл./эВ/атом	0.93	2.10	Настоящая работа
γ , мДж/К ² /моль	2.19	4.94	Настоящая работа
	3.35		Эксперимент [23]

Из таблицы видно, что ширина занятой части валентной зоны в случае β -фазы несколько меньше (на 0.24 эВ, 0.20 [22]), чем для α -фазы. Отметим, что коэффициент электронной удельной теплоемкости γ , рассчитанный по формуле (7) на основе $N(E_F)$, равен 2.19 мДж/К²/моль (3.35 мДж/К²/моль [23]) для α -Ti и 4.94 мДж/К²/моль для β -фазы. Отличие между теоретическим и экспериментальным значением обусловлено тем, что последнее получено при конечных температурах, тогда как расчет проводится при 0 К. Подобный разброс наблюдается и для других металлов и сплавов [24].

На рисунке 2 представлены фоновые спектры и плотности фоновых состояний для обеих фаз титана. Видно, что все частоты в фоновом спектре α -фазы положительны, что отражает динамическую стабильность этой фазы в основном состоянии. Рассчитанные кривые дисперсии хорошо согласуются с экспериментальными результатами (точки на рис. 2а), полученными в работе [25] при T=295 К. Фоновый спектр, полученный для β -фазы, демонстрирует наличие мнимых частот, что указывает на ее нестабильность.

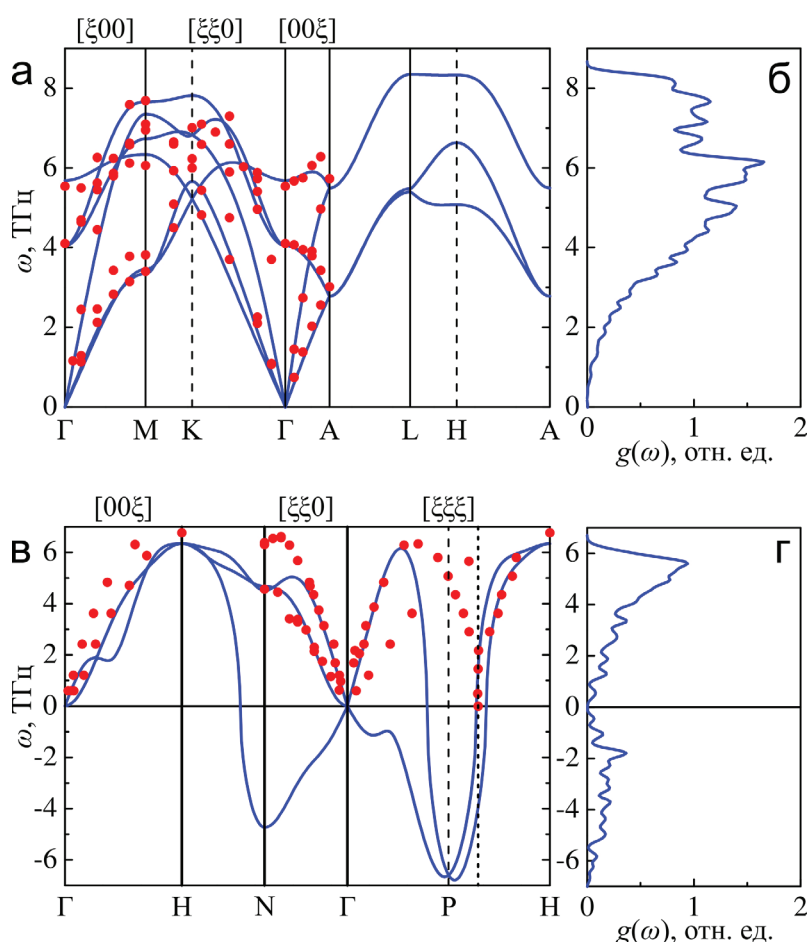


Рис. 2. Фоновый спектр (а, в) и плотности фоновых состояний (б, г) для α -Ti (а, б) и β -Ti (в, г), рассчитанные в гармоническом приближении. Красными точками показаны экспериментальные значения из работ [26] и [27] для α - и β -фазы соответственно. Мнимые частоты соответствуют отрицательным частотам на рисунке

Экспериментально смягчение фононных мод имеет место для направлений $[\xi\xi0]$ и $[\xi\xi\xi]$ [26, 27]. В первом случае данная особенность соответствует точке N на границе зоны Бриллюэна (волновой вектор $2\pi/a[1/2, 1/2, 0]$), что находится в хорошем согласии с экспериментом [26, 27]. Во втором случае мнимые частоты имеют место вдоль направления Γ -P-H $[\xi\xi\xi]$, при этом положительными они становятся выше пунктирной линии (рис. 2в) при $\xi=0.7$. Экспериментально установлено [26, 27], что смягчение фононной моды вдоль Γ -P-H наблюдается для волнового вектора $2\pi/a[2/3, 2/3, 2/3]$. Наличие широкого интервала мнимых частот обусловлено несовершенством метода, использованного в данных расчетах. Подобные артефакты имеют место и в других методах. Видно, что минимум мнимых частот находится вблизи точки P, тогда как в работе [18] он смещен в сторону точки Γ и расположен при $\xi = 1/3$. В целом полученные спектры фононных состояний для двух фаз титана находятся в согласии с результатами ранних теоретических работ [18, 22]. Поскольку нестабильность фононной подсистемы может индуцировать фазовое превращение, то наличие двух направлений с мними-

ми частотами свидетельствует о двух принципиально разных механизмах фазового превращения, обусловленных смещением атомов вдоль $[110]$ направления или вдоль $[111]$.

Плотности фононных состояний (рис. 2 б, г) показывают, что максимальная частота колебаний решетки в α -фазе на 2 ТГц выше, чем в β -фазе. При этом резкий пик фононной плотности состояний в β -Ti расположен при 5.6 ТГц, тогда как в случае α -Ti при 6.2 ТГц. Это позволяет предположить, что решеточная теплоемкость гексагональной фазы титана будет выше.

Рассчитанные термодинамические и тепловые характеристики двух фаз титана приведены на рисунке 3. Величина удельной теплоемкости α -Ti при температурах до 800 К хорошо согласуется с экспериментальными данными, хотя вблизи температуры фазового перехода имеет место переоценка величины C_p на $\sim 5\%$. В случае β -фазы, напротив, теоретические значения оказываются на 7–8% меньше экспериментальных. В последнем случае отклонение от эксперимента может быть связано с наличием отрицательных частот в теоретическом спектре.

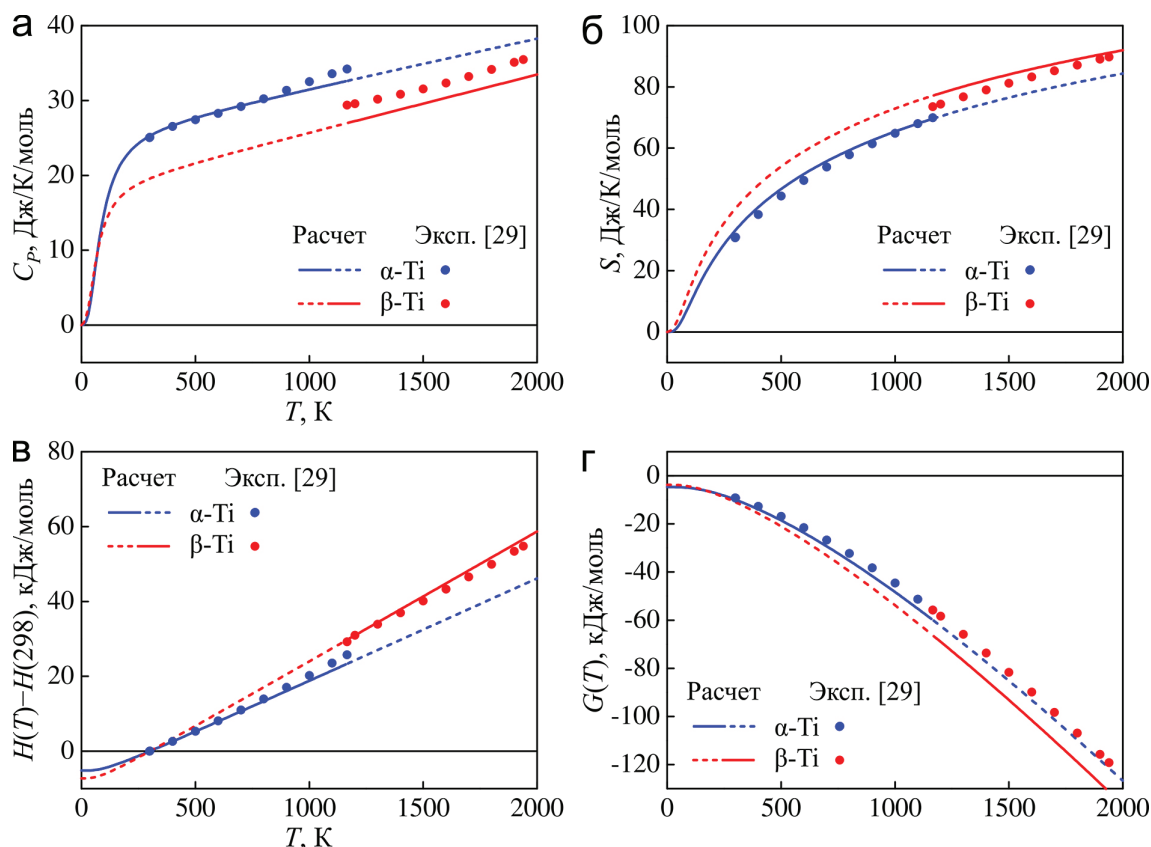


Рис. 3. Зависимость решеточной теплоемкости (а), колебательной энтропии (б), энтальпии (в) и энергии Гиббса (г) α - и β -фаз титана. Экспериментальные значения из работы [28] показаны точками

На рисунке 3б, в представлены изменения вибрационной энтропии и энтальпии в зависимости

от температуры. Видно, что, как и в эксперименте [28], данные характеристики испытывают скачок при тем-

пературе фазового превращения. В частности, скачок вибрационной энтропии равен 3.6 Дж/К/моль, а энтальпии — 4.2 кДж/моль в эксперименте [28], тогда как теоретические значения равны 7.8 Дж/К/моль и 6.7 кДж/моль соответственно. Подобная переоценка является удовлетворительной, если учесть погрешность экспериментальных измерений.

Заключение

Методом проекционных присоединенных волн рассчитаны атомная и электронная структура и термодинамические свойства α - и β -фазы титана. Анализ особенностей электронной структуры показал, что β -Ti является нестабильным, поскольку уровень Ферми попадает в пик плотности состояний, хотя и в локальный минимум. Показано, что электронные состояния на уровне Ферми являются преимущественно состояниями t_{2g} симметрии. Рассчитанный

фононный спектр для α -Ti демонстрирует только вещественные частоты, что подтверждает стабильность данной структуры при низких температурах, при этом теоретический спектр хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными частотами. В случае β -фазы теоретический фононный спектр имеет мнимые частоты, что соответствует наличию мягких мод в экспериментальном спектре. Наблюдаются отрицательные частоты в точке N на границе зоны Бриллюэна (волновой вектор $2\pi/a[1/2,1/2,0]$) и в окрестности точки P в направлении $[\xi,\xi,\xi]$. Это предполагает наличие нескольких механизмов фазового $\beta \rightarrow \alpha$ превращения. Рассчитанные термодинамические характеристики, такие как решеточная теплоемкость, вибрационная энтропия и энтальпия, также демонстрируют удовлетворительное согласие с экспериментом. Данный подход может быть использован для анализа формирующихся фаз легированного титана.

Библиографический список

1. Leyens C., Peters M. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and applications. Weinheim, 2003.
2. Whittaker M., Titanium in the gas turbine engine. In E. Benini, Ed. Advances in Gas Turbine Technology. London, 2011. DOI: 10.5772/21524.
3. Хорев А.И. Комплексное легирование и термомеханическая обработка титановых сплавов. М., 1979.
4. Balazic M., Kopac J., Jackson M.J., Ahmed A. Review: titanium and titanium alloy applications in medicine // Int. J. Nano Biomat. 2007. Vol. 1. № 1. DOI: 10.1504/IJNB.2007.016517.
5. Ishfaq K., Rehman M., Khan A.R., Wang Y. A review on the performance characteristics, applications, challenges and possible solutions in electron beam melted Ti-based orthopaedic and orthodontic implants // Rapid Prototyping J. 2021. Vol. 28. № 3. DOI: 10.1108/RPJ-03-2021-0060.
6. Fisher E.S., Renken C.J. Single-crystal elastic moduli and the hcp \rightarrow bcc transformation in Ti, Zr, and Hf // Phys. Rev. 1964. Vol. 135. № 2A. DOI: 10.1103/physrev.135.a482.
7. Ando T., Nakashima K., Tsuchiyama T., Takaki S. Microstructure and mechanical properties of a high nitrogen titanium alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 486. № 1–2. DOI: 10.1016/j.msea.2007.08.074.
8. Kim H.Y., Miyazaki S. Martensitic transformation and superelastic properties of Ti-Nb base alloys // Mater. Trans. 2015. Vol. 56. № 5. DOI: 10.2320/matertrans.M2014454.
9. Dong R., Kou H., Wu L., Yang L., Zhao Y., Hou H. β to ω transformation strain associated with the precipitation of α phase in a metastable β titanium alloy // J. Mater. Sci. 2021. Vol. 56. DOI: 10.1007/s10853-020-05231-z.
10. Mattheiss L.F. Energy bands for the iron transition series // Phys. Rev. 1964. Vol. 134. № 4A. DOI: 10.1103/PhysRev.134.A970.
11. Hygh E.H., Welch R.M. Electronic structure of titanium // Phys. Rev. 1970. Vol. 1. № 6. DOI: 10.1103/PhysRevB.1.2424.
12. Jafari M., Hajiyani H. Optical properties of α , β and ω structure of titanium: Ab initio approach // Comput. Mater. Sci. 2011. Vol. 50. № 9. DOI: 10.1016/j.com-matsci.2011.03.018.
13. Hu C.E., Zeng Z.Y., Zhang L., Chen X.R., Cai L.C., Alfè D. Theoretical investigation of the high pressure structure, lattice dynamics, phase transition, and thermal equation of state of titanium metal // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. № 093509. DOI: 10.1063/1.3407560.
14. Sangiovanni D.G., Klarbring J., Smirnova D., Skripnyak N.V., Gambino D., Mrovec M., Simak S.I., Abrikosov I.A. Superioniclike diffusion in an elemental crystal: bcc titanium // Phys. Rev. Lett. 2019. Vol. 123. № 105501. DOI: 10.1103/PhysRevLett.123.105501.
15. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. № 17953. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
16. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. № 1758. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
17. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. № 3865. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
18. Gandi A.N., Zhu J. Reconstructive phase transformations in body-centered cubic titanium // Phys. Status Solidi. 2020. Vol. 257. № 2000193. DOI: 10.1002/pssb.202000193.

19. Wood R.M. The lattice constants of high purity alpha titanium // Proc. Phys. Soc. 1962. Vol. 80.
20. Senkov O.N., Chakoumakos B.C., Jonas J.J., Froes F.H. Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium // Mater. Res. Bull. 2001. Vol. 36. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00604-3.
21. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science // Scr. Mater. 2015. Vol. 108. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021.
22. Lekka Ch.E., Gutiérrez-Moreno J.J., Calin M. Electronic origin and structural instabilities of Ti-based alloys suitable for orthopaedic implants // J. Phys. Chem. Solids. 2017. Vol. 102. DOI: 10.1016/j.jpcs.2016.10.013.
23. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1978.
24. Kulkova S.E., Egorushkin V.E., Kalchikhin V.V. The electron structure of NiTi martensite // Solid State Commun. 1991. Vol. 77. № 9. DOI: 10.1016/0038-1098(91)90766-O.
25. Stassis C., Arch D., Harmon B.N. Lattice dynamics of hcp Ti // Phys. Rev. 1979. Vol. 19. № 1. DOI: 10.1103/PhysRevB.19.181.
26. Petry W., Heiming A., Trampenau J., Alba M., Herzig C., Schober H.R., Vogl G. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. I. bcc titanium // Phys. Rev. 1991. Vol. 43. № 13. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.10933.
27. Petry W., Heiming A., Trampenau J., Alba M., Vogl G. Strong phonon softening in the bcc phase of titanium // Physica B. 1989. Vol. 156–157. DOI: 10.1016/0921-4526(89)90585-1.
28. Barin I. Thermochemical data of pure substances, 3rd Ed., Weinheim, 1995.