

01,10,07

## Динамика решетки и нелинейный отклик ОЦК-титана на деформации при высокой температуре в методе *ab initio* молекулярной динамики

© М.П. Белов, Р.И. Синяков

Лаборатория моделирования и разработки новых материалов,  
Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“ (НИТУ „МИСиС“),  
Москва, Россия  
E-mail: m.belov@misis.ru

Поступила в Редакцию 22 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2022 г.

Принята к публикации 28 апреля 2022 г.

С использованием метода *ab initio* молекулярной динамики исследована динамика решетки и отклик на деформации ОЦК-решетки титана при высоких температурах. Произведено сравнение результатов расчета фоннных спектров с использованием гармонического гамильтониана и гамильтониана, содержащего силовые константы третьего порядка. Показано, что динамика решетки ОЦК-титана не может быть корректно описана без учета ангармонических членов. Рассчитаны кривые напряжение-деформация для заданной схемы деформации  $\eta_1 = \eta_{11} = \eta$ ,  $\eta_6 = 2\eta_{12} = \eta$ . Для данной схемы деформации приводятся аналитические выражения зависимости ненулевых компонент тензора напряжений от величины деформации с учетом упругих постоянных до четвертого порядка включительно. Рассчитаны все упругие постоянные второго порядка, три упругие постоянные третьего порядка и четыре упругие постоянные четвертого порядка ОЦК-титана.

**Ключевые слова:** ОЦК-титан, динамика решетки, ангармонизм, упругие постоянные, упругие постоянные высшего порядка, неупругое поведение.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52682.362

### 1. Введение

Титан — легкий и прочный металл с довольно высокой температурой плавления ( $T_{пл} = 1941$  К, что на 138 градусов больше, чем у железа), который имеет широкое применение в различных областях промышленности. Сплавы и соединения на его основе используются в качестве защитных покрытий режущих инструментов [1,2] и конструкций, работающих в агрессивных средах [2], из титановых сплавов выполняются импланты, медицинские инструменты и приспособления. Кроме этого, сплавы на основе титана используются в автомобильной и аэрокосмической индустриях [2–4], а также в ядерной энергетике [5].

При повышении температуры примерно до 1156 К титан испытывает аллотропное превращение из  $\alpha$ -фазы (решетка ГПУ) в  $\beta$  (решетка ОЦК). Хорошо известно, что высокотемпературная  $\beta$ -фаза нестабильна при низких температурах не только термодинамически, когда ее потенциал Гиббса больше, чем у  $\alpha$ -фазы, что само собой разумеется исходя из факта фазового перехода но и динамически, когда ее фоннный спектр демонстрирует мнимые частоты колебаний при 0 К как для конечных значений волновых векторов, так и для волновых векторов близких центру зоны Бриллюэна (ЗБ) [6,7], что в свою очередь приводит также и к механической нестабильности, когда упругая постоянная ОЦК-кристалла  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$  имеет отрицательное значение. Такая нестабильность, исчезающая с ростом температуры

свидетельствует о сильном решеточном ангармонизме ОЦК-решетки и затрудняет моделирование физических свойств данной фазы, потому что требует напрямую учитывать влияние температуры, а значит приходится применять метод молекулярной динамики.

Упругие постоянные второго порядка, были рассчитаны для  $\beta$ -фазы титана в интервале температур 900–1700 К с использованием метода молекулярной динамики в недавней работе Шапеева и др. [8], также в данной работе приведены расчетные фоннные дисперсии при 900 и 1500 К, уширение фоннных линий на этих спектрах свидетельствует о взаимодействии фононов между собой, т.е. подтверждает наличие решеточного ангармонизма. В то время как упругие постоянные второго порядка (УПВП) определяют линейный отклик кристалла на прикладываемые деформации, упругие постоянные третьего и четвертого порядков (УПП и УПЧП) отвечают за нелинейный вклад и кроме того в комбинации с УПВП могут быть использованы для описания явлений и величин, являющимися прямым следствием решеточного ангармонизма: фонно-фонного взаимодействия, параметров Грюнайзена, термического расширения и т.д. [9].

Экспериментальные данные по упругим постоянным  $\beta$ -фазы чистого титана скудны. С использованием метода резонансной ультразвуковой спектроскопии в работе Ледбеттера и др. [10] были определены две упругие постоянные  $C_{11}$  и  $C_{12}$  поликристалла титана при температуре около 1000°С, и далее, полагая фактор анизотропии

$A = 5$ , была вычислена третья упругая постоянная кубического кристалла  $C_{44}$ . В работе Фишера и Девера [11] упругие постоянные чистого титана были оценены путем экстраполяции данных для титан-хромовых сплавов, измеренных с помощью ультразвука при температурах до  $1100^\circ\text{C}$ , а Петри и др. в своей работе измерили фононную дисперсию на монокристалле титана при  $1020^\circ\text{C}$  [12].

В настоящей работе с использованием метода *ab initio* молекулярной динамики и заданной схемы деформации мы рассчитываем нелинейные кривые напряжение-деформация ОЦК-титана при  $1500\text{ K}$ , выводим аналитические выражения, описывающие данные кривые и содержащие упругие постоянные высших порядков (третьего и четвертого) для данной схемы деформации и таким образом, рассчитываем набор некоторых упругих постоянных от второго до четвертого порядка включительно.

## 2. Детали вычислений

Расчеты проделаны в рамках теории функционала электронной плотности с использованием пакета программ VASP [13–15]. Описание ион-электронного взаимодействия осуществлено в методе проекционно-присоединенных волн (PAW) [16,17], при этом обмен и корреляция в электронном газе учтены в приближении обобщенного градиента с параметризацией PBE [18]. Энергия обрезания плоских волн составила  $460\text{ eV}$ . Кристаллическая структура  $\beta$ -фазы титана промоделирована ОЦК-ячейкой, содержащей 128 атомов. Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнено на  $\Gamma$ -центрированной сетке  $2 \times 2 \times 2$  с использованием высокоточного метода для металлов Маффеселя–Пакстона первого порядка [19] с величиной уширения  $0.25\text{ eV}$ .

Молекулярная динамика (МД) проводилась при двух температурах  $1300$  и  $1500\text{ K}$  с термостатом NVT Ноэе [20,21] и шагом  $1\text{ fs}$ , каждый расчет включал до  $5000$  шагов, при этом около  $1000$  шагов требовалось для достижения равновесия. Данные об атомных смещениях и соответствующих возникающих силах на каждом атоме и шаге МД при температуре  $1300\text{ K}$  собраны для недеформированной ячейки и использованы для анализа динамики решетки и эффектов ангармонизма колебаний атомов в рамках метода TDEP [22,23]. В рамках данного метода возможно построение эффективного решеточного Гамильтониана, содержащего силовые константы второго и третьего порядка, что позволяет рассчитать спектральную функцию  $S(\mathbf{q}, E)$  при определенной в МД температуре.  $S(\mathbf{q}, E)$  предоставляет информацию как о фононных частотах, так и о степени влияния трехфононных процессов, о чем можно судить по величине размытия дисперсионных кривых [24,25].

При  $T = 1500\text{ K}$  молекулярная динамика проведена как на неискаженной ячейке, так и на ячейках с искажениями, величины искажений  $\eta$  принимают значения

$0.00, \pm 0.01$  и  $\pm 0.02$ . Различные схемы деформации, позволяющие определить упругие постоянные кубических кристаллов вплоть до четвертого порядка, приведены в работе Векилова и др. [26], однако в литературе часто встречается схема деформации (тензор деформаций), заданная следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \eta & \eta/2 & 0 \\ \eta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

или в обозначениях работы [26]:

$$\eta_1 = \eta_{11} = \eta, \quad \eta_6 = 2\eta_{12} = \eta, \quad (2)$$

остальные компоненты тензора конечных деформаций Лагранжа равны нулю. Данная схема деформации удобна, когда требуется определить упругие постоянные второго порядка кубического кристалла, так как для этого лишь применение ее одной оказывается достаточным для расчета всех  $C_{ij}$  кристалла кубической симметрии.

Найдем выражения для напряжений  $t$  в зависимости от деформаций  $\eta$  с учетом упругих постоянных вплоть до четвертого порядка для указанной схемы деформации. Для этого продифференцируем соотношение (11) из [26] и приняв во внимание схему (2), получим

$$\begin{aligned} t_1 &= -\frac{\partial F}{\partial \eta_1} = -P + C_{11}\eta_1 + \frac{1}{2}C_{111}\eta_1^2 + \frac{1}{2}C_{155}\eta_6^2 \\ &\quad + \frac{1}{6}C_{1111}\eta_1^3 + \frac{1}{2}C_{1155}\eta_1\eta_6^2 = -P + C_{11}\eta \\ &\quad + \frac{1}{2}(C_{111} + C_{155})\eta^2 + \left(\frac{1}{6}C_{1111} + \frac{1}{2}C_{1155}\right)\eta^3, \\ t_2 &= \frac{\partial F}{\partial \eta_2} = -P + C_{12}\eta_1 + \frac{1}{2}C_{112}\eta_1^2 + \frac{1}{2}C_{155}\eta_6^2 + \frac{1}{6}C_{1112}\eta_1^3 \\ &= -P + C_{12}\eta + \frac{1}{2}(C_{112} + C_{155})\eta^2 + \frac{1}{6}C_{1112}\eta^3, \\ t_6 &= \frac{\partial F}{\partial \eta_6} = C_{44}\eta_6 + C_{155}\eta_6\eta_1 + \frac{1}{2}C_{1155}\eta_1^2\eta_6 + \frac{1}{6}C_{4444}\eta_6^3 \\ &= C_{44}\eta + C_{155}\eta^2 + \left(\frac{1}{2}C_{1155} + \frac{1}{6}C_{4444}\right)\eta^3. \end{aligned} \quad (3)$$

Найденные напряжения равны отношению силы к недеформированной площади, т.е. это так называемые термодинамические напряжения. Напряжения, определяемые отношением силы к деформированной площади (true stress), связаны с термодинамическими соотношением

$$\sigma_{ij} = J^{-1}t_{kl}\alpha_{ik}\alpha_{jl}. \quad (4)$$

Где  $J = \det[\eta_{ij}]$  — якобиан,

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2}(\alpha_{ik}\alpha_{kj} - \delta_{ij}),$$

$$\alpha_{ij} = \delta_{ij} + \eta_{ij} - \frac{1}{2}\eta_{ki}\eta_{kj} + \frac{1}{2}\eta_{rk}\eta_{ri}\eta_{kj}.$$

При конечных деформациях эти напряжения отличаются друг от друга, но не существенно. Поэтому для оценок можно пользоваться выражениями для термодинамических напряжений (3). В случае моделирования методом МД под этими напряжениями следует подразумевать расчетные усредненные по времени симуляции напряжения (средние true stress).

### 3. Результаты и обсуждение

Вначале исследуем динамику решетки ОЦК-титана при температуре выше фазового превращения. Расчетная спектральная функция  $S(\mathbf{q}, E)$  при  $T = 1300$  К, а также экспериментальные значения фононных частот, измеренных методом неупругого нейтронного рассеяния при  $T = 1293$  К [12] приведены на рис. 1. Прежде всего отметим прекрасное согласие между расчетными и экспериментальными данными, все расчетные частоты оказываются действительными, тем самым демонстрируя динамическую стабильность ОЦК-структуры при температуре выше фазового перехода, кроме того воспроизведены все экспериментальные особенности спектра. В работе [6] исследована динамика решетки титана в рамках самосогласованного *ab initio* метода динамики решетки (SCAILD) также при  $T = 1293$  К. Показано, что данный метод позволяет убрать обширные фононные нестабильности вдоль направлений  $\Gamma$ - $N$  и  $\Gamma$ - $P$ - $H$  при повышении температуры. Однако отметим худшее согласие результатов расчета данным методом и экспериментальных данных, которое выражается в предсказании существенно более мягких поперечных колебаний  $T_1$  вдоль направления  $\Gamma$ - $N$  и  $T_{1,2}$  вдоль  $\Gamma$ - $P$ - $H$ , а также неверное предсказание величины волнового вектора  $\mathbf{q} = 2/3(1, 1, 1)$ , при котором наблюдается выраженная особенность (провал) ветви продольных колебаний  $L$  вдоль  $P$ - $H$  (см. рис. 1 [6]). Важность данной особенности состоит в том, что смягчение фононной ветви до нуля с понижением температуры на данном волновом векторе ответственно за перестройку ОЦК-структуры в гексагональную  $\omega$ -фазу [12]. В методе SCAILD происходит построение эффективного решеточного Гамильтониана в процессе процедуры самосогласования, однако сам Гамильтониан имеет гармоническую форму. В данной работе показано, что для воспроизведения всех особенностей фононного спектра ОЦК-титана необходимо использовать ангармонический Гамильтониан, содержащий силовые константы вплоть до третьего порядка, кроме того, силовые константы третьего порядка позволяют вычислить уширение спектральных линий. Из рис. 1 видно, что наибольшее уширение у ветвей поперечных колебаний, которое усиливается практически от центра зоны Бриллюэна до ее границы. Размытие ветвей продольных колебаний выражено слабее вблизи центра ЗБ, однако становится очень заметным при приближении к ее границам. Наряду со сравнением результатов, полученных в данной работе и работе с использованием

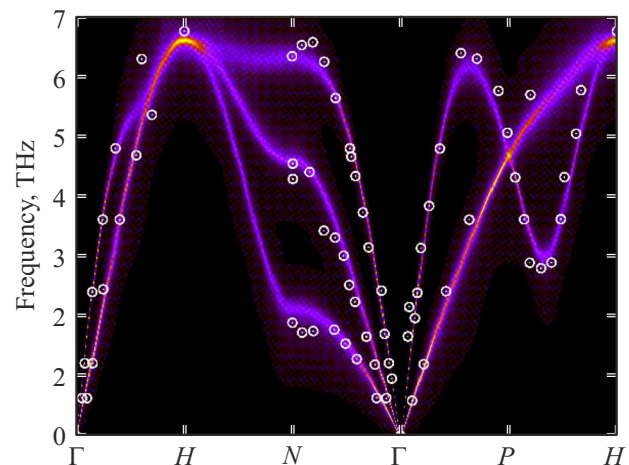


Рис. 1. Спектральная функция  $S(\mathbf{q}, E)$ , рассчитанная методом TDEP при температуре 1300 К. Белые пустые круги — экспериментальные данные по неупругому нейтронному рассеянию, измеренные при температуре 1293 К [12].

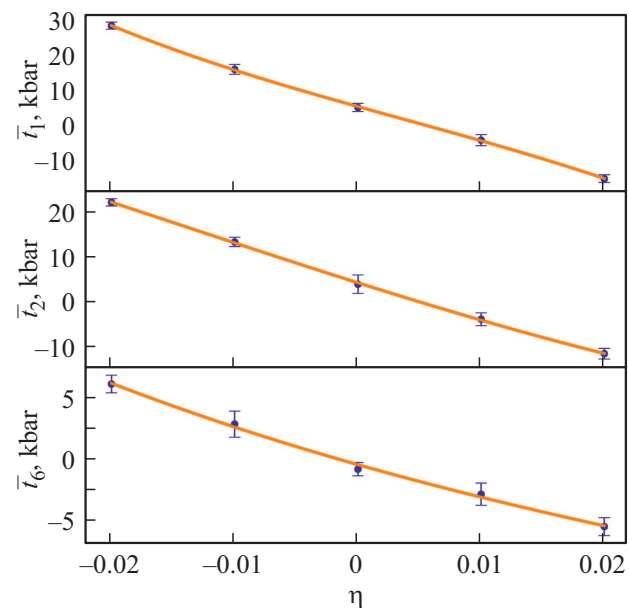


Рис. 2. Кривые напряжение-деформация ОЦК  $T_i$  при  $T = 1500$  К для трех ненулевых напряжений (3) схемы деформации (1). Напряжения представлены в килобарах.

SCAILD [6], данные о размытии спектральных линий позволяют судить о сильном решеточном ангармонизме ОЦК-кристалла титана.

На рис. 2 представлены расчетные данные напряжение-деформация для трех ненулевых компонент тензора напряжений, усредненных по времени симуляции МД при 1500 К:  $\bar{\tau}_1(\eta)$ ,  $\bar{\tau}_2(\eta)$  и  $\bar{\tau}_6(\eta)$ . Точки соединены соответствующими кривыми третьего порядка (3), коэффициенты кривых определены методом наименьших квадратов и из этих коэффициентов рассчитаны упругие постоянные вплоть до четвертого порядка.

Набор упругих постоянных ОЦК-титана, полученных в данной работе и сравнение с экспериментальными и теоретическими значениями из других работ

Модель, температура, источник	$C_{11}$ , GPa	$C_{12}$ , GPa	$C_{44}$ , GPa	$C_{111}$ , GPa	$C_{112}$ , GPa	$C_{155}$ , GPa	$C_{1111}$ , GPa	$C_{1112}$ ( $C_{11555}$ ), GPa	$C_{4444}$ , GPa
Кубическая, 1500 К, эта работа	98.4	86.8	28.5	-438	-344	-207	168286	-1005	12741
Линейная, 1500 К, эта работа	107.7	84.8	29.1	-	-	-	-	-	-
Линейная, 1500 К, [8]	107.5	83.8	28.9	-	-	-	-	-	-
Эксперимент, 1273 К [10]	97.7	82.7	37.5	-	-	-	-	-	-
Эксперимент, 1373 К [11]	99	85	33.6	-	-	-	-	-	-
Эксперимент, 1293 К [12]	134	110	36	-	-	-	-	-	-
Кубическая, 0 К, W [26]	-	-	-	-5283	-939	-969	40750	11570	5246
Кубическая, 0 К, Mo [28]	-	-	-	-4468	-821	-711	-	-	-
Эксперимент, Mo [27]	-	-	-	-3598	-1131	-868	-	-	-

Отметим, что не все УПЧП могут быть независимо определены из выражений (3), поэтому мы дополнительно воспользовались соотношением Коши для УПЧП  $C_{1112} = C_{1155}$  [26]. В таблице представлены результаты вычисления упругих постоянных. Кроме того, в таблице представлены результаты вычислений УПВП с использованием линейной модели напряжение-деформация, т.е. стандартной модели в литературе. Сравнивая УПВП, полученные в настоящей работе в линейной модели и в теоретической работе [8], отмечаем превосходное согласие результатов. При этом при сравнении с экспериментальными данными Ледбеттера и др. [10] и Фишера и Девера [11] бросается в глаза расхождение значений для  $C_{11}$  до 10%, которое устраняется, если использовать нелинейную модель (3). Применение нелинейной модели упругости практически не влияет на результат вычисления констант  $C_{12}$  и  $C_{44}$ . Константа  $C_{12}$  хорошо согласуется с экспериментальными данными [10,11], а  $C_{44}$  определена с довольно большой относительной погрешностью. Такая ошибка может быть объяснена невысоким значением упругой постоянной и ограниченным объемом моделируемой ячейки. Отдельно отметим расхождение всех перечисленных данных с экспериментальными данными Петри и др. [12]. Это расхождение можно объяснить методикой определения упругих постоянных по начальному наклону фоновых ветвей, известно, что данная методика не является точной.

Данные по упругим постоянным третьего (УППП) и четвертого (УПЧП) порядков ОЦК-титана в литературе отсутствуют. Произведем оценочные сравнения с УППП и УПЧП вольфрама при  $T = 0$  К,  $P = 0$  GPa вычисленные в работе [26], а также экспериментальными [27] и теоретическими [28] данными УППП для молибдена. Вольфрам и молибден также имеют ОЦК-структуру, но

в отличие от титана, данные металлы стабильны в этой структуре при низких температурах. Отметим, что все УППП имеют отрицательную величину и по модулю самая большая константа  $C_{111}$  как для W и Mo, так и для Ti. Однако по модулю УППП Ti значительно меньше соответствующих УППП W и Mo, особенно  $C_{111}$ , которая меньше на порядок. В случае УПЧП  $C_{1111}$  и  $C_{4444}$  ситуация обратная, у титана эти константы в 4 и 2.4 раза больше соответствующих констант W, что особенно интересно учитывая, что вольфрам крайне тугоплавкий металл с высокими механическими характеристиками. Постоянная  $C_{1112}$  титана имеет отрицательное значение, но ее величина по модулю невелика и поэтому вкладом этой константы в нелинейный отклик можно пренебречь. Т.о. наибольший вклад в нелинейный отклик ОЦК-титана при высоких температурах, в отличие от других стабильных при низких температурах ОЦК-металлов вносят упругие постоянные четвертого порядка  $C_{1111}$  и  $C_{4444}$ .

#### 4. Заключение

Исследована динамика решетки и отклик ОЦК-решетки титана на деформацию при температурах выше температуры фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Продемонстрирована динамическая стабильность ОЦК-титана при высоких температурах, теоретически воспроизведены все особенности фононного спектра, наблюдаемые в эксперименте, в том числе нехарактерный для обычных стабильных ОЦК-металлов провал ветви продольных колебаний  $L$  на волновом векторе  $\mathbf{q} = 2/3(1, 1, 1)$ . Показано, что для воспроизведения всех особенностей фононного спектра ОЦК-титана необходимо использовать ангармонический Гамильтониан, содержащий силовые константы вплоть до третьего порядка.

Рассчитанные уширения линий фононного спектра свидетельствуют о сильном решеточном ангармонизме.

Отклик ОЦК-решетки титана на деформации при высоких температурах является нелинейным. Сильнее всего это сказывается на вычислении упругой постоянной  $C_{11}$ , которая оказывается равной 107.7 ГПа, если не учитывать вклады высших порядков (модель линейного отклика) в полном согласии с расчетами других авторов и  $C_{11} = 98.4$  ГПа, если учитывать вклад упругих постоянных третьего и четвертого порядков, что гораздо лучше согласуется с экспериментально измеренной величиной. При этом вклад четвертого порядка оказывается важнее третьего. Упругая постоянная  $C_{1111}$  ОЦК-титана оказывается даже больше, чем у тугоплавкого вольфрама.

### Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-72-10105). Вычисления выполнены на Вычислительном кластере НИТУ „МИСиС“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Bartosik, C. Rumeau, R. Hahn, Z.L. Zhang, P.H. Mayrhofer. *Sci. Rep.* **7**, 1, 16476 (2017).
- [2] I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, M. Qian. *Light Alloys*. Elsevier Ltd., Oxford (2017). С. 369.
- [3] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens. *Adv. Eng. Mater.* **5**, 6, 419 (2003).
- [4] T. M. Pollock. *Nature Mater.* **15**, 8, 809 (2016).
- [5] Q. Zhang, M. Zheng, Y. Huang, H.J. Kunte, X. Wang, Y. Liu, C. Zheng. *Sci. Rep.* **9**, 1, 3195 (2019).
- [6] P. Souvatzis, O. Eriksson, M. I. Katsnelson, S. P. Rudin. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 9, 095901 (2008).
- [7] G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozoliņš, K. A. Persson. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 2, 945 (2012).
- [8] A.V. Shapeev, E.V. Podryabinkin, K. Gubaev, F. Tasnádi, I.A. Abrikosov. *New J. Phys.* **22**, 11, 113005 (2020).
- [9] Y. Hiki. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **11**, 1, 51 (1981).
- [10] H. Ledbetter, H. Ogi, S. Kai, S. Kim, M. Hirao. *J. Appl. Phys.* **95**, 9, 4642 (2004).
- [11] E. Fisher, D. Dever. *Science. Technol., Appl. Titanium*. Pergamon, N. Y. (1970), С. 373.
- [12] W. Petry, A. Heimig, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. Schrober, G. Vogl. *Phys. Rev. B* **43**, 13, 10933 (1991).
- [13] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 1, 558 (1993).
- [14] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 1, 15 (1996).
- [15] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 16, 11169 (1996).
- [16] P.E. Blochl. *Phys. Rev. B* **50**, 24, 17953 (1994).
- [17] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 3, 1758 (1999).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [19] M. Methfessel A.T. Paxton. *Phys. Rev. B* **40**, 6, 3616 (1989).
- [20] S. Nosé. *J. Chem. Phys.* **81**, 1, 511 (1984).
- [21] S. Nosé. *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103**, 1 (1991).
- [22] O. Hellman, I.A. Abrikosov, I. A. Simak. *Phys. Rev. B* **84**, 18, 180301 (2011).
- [23] O. Hellman, I.A. Abrikosov. *Phys. Rev. B* **88**, 14, 144301 (2013).
- [24] R.A. Cowley. *Rep. Prog. Phys.* **31**, 1, 123 (1968).
- [25] A.A. Maradudin, A.E. Fein. *Phys. Rev.* **128**, 6, 2589 (1962).
- [26] Yu.Kh. Vekilov, O.M. Krasilnikov, A.V. Lugovskoy, Yu.E. Lovozovik. *Phys. Rev. B* **94**, 10, 104114 (2016).
- [27] F.F. Voronov, V.M. Prohorov, E.L. Gromnickaya, G.G. Ilina. *Phys. Met. Metallogr* **45**, 6, 1263 (1978).
- [28] O.M.Krasilnikov, M. P. Belov, A.V. Lugovskoy, I.Y.Mosyagin, Y.K. Vekilov. *Comput. Mater. Sci.* **81**, 313 (2014).

Редактор Т.Н. Василевская