

01,07

Микроскопический механизм фазового перехода между ОЦК- и ГПУ-структурами в цирконии

© Р.И. Синяков, М.П. Белов

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

E-mail: sinyakov999@mail.ru

Поступила в Редакцию 3 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2024 г.

Принята к публикации 21 апреля 2024 г.

Методами *ab initio* расчетов исследован атомарный механизм трансформации между ОЦК- (β) и ГПУ- (α) фазами циркония при низкой температуре. Предложен точный двухпараметрический способ описания механизма трансформации по Бюргерсу, который учитывает различия величин равновесных объемов фаз, а также отличие величин степени тетрагональности c/a реальных гексагональных кристаллов от величины идеального соотношения. С использованием предложенного способа описания трансформации построена поверхность потенциальной энергии и определен путь минимальной энергии системы при β – α переходе в цирконии. Проанализировано влияние давления на форму энергетического ландшафта и пути трансформации кристаллической решетки в интервале от 0 до 25 ГПа. Продемонстрировано, что использование однопараметрических методов описания ОЦК–ГПУ-трансформации кристаллической структуры может быть некорректным.

Ключевые слова: цирконий, фазовые переходы, атомарный механизм трансформации, мартенситное превращение, давление.

DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58067.77

1. Введение

Цирконий — металл 4-й подгруппы, в твердом состоянии имеет три аллотропные модификации. При нормальном давлении и низкой температуре цирконий существует в ГПУ-модификации (α), которая остается стабильной вплоть до 1135 К [1], выше которой происходит фазовый переход в ОЦК-модификацию (β). Температура плавления циркония 2128 К. При повышении давления температура β – α перехода понижается [2], а при низкой температуре цирконий образует гексагональную ω -фазу с тремя атомами в элементарной ячейке [2–6]. Zr имеет большое соотношение прочности к весу, отличную стойкость к коррозии и окислению, а также низкое сечение захвата нейтронов. Благодаря своим свойствам цирконий играет важную роль в аэрокосмической, атомной и химической промышленности [7–9].

Бюргерс в 1934 г. в своей работе описал микроскопический механизм фазового перехода из ОЦК в ГПУ на примере циркония [10] проанализировал ориентационные кристаллографические соотношения между ОЦК- и ГПУ-решетками при фазовом переходе, а также предложил механизм, описывающий данную трансформацию. Согласно Бюргерсу ОЦК- и ГПУ-решетки связаны как $(011)_{\text{ОЦК}} \parallel (0001)_{\text{ГПУ}}$ и $[\bar{1}\bar{1}1]_{\text{ОЦК}} \parallel [1210]_{\text{ГПУ}}$, а перестройка решетки может быть разделена на два связанных процесса. Первый процесс включает в себя длинноволновой сдвиг в кубической решетке вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}1]$ в плоскости (112), что изменяет угол между $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ от 109.5° до 120° и приводит

к появлению в плоскостях (011) правильных гексагонов. Второй процесс — это попеременное смещение в противоположных направлениях $[01\bar{1}]$ атомных слоев параллельных (011), что приводит атомы в правильные позиции идеальной ГПУ-решетки. В настоящей работе мы условно обозначаем эти процессы η (shear) и ϵ (shuffle) соответственно. Механизм Бюргерса является общепринятой моделью β – α трансформации в цирконии и был подтвержден в экспериментальных и теоретических работах [11–13].

Путь моделирующий механизм Бюргерса может быть описан разными способами. Например, для описания могут быть использованы два параметра, описывающих сдвиг и попеременное смещение атомных слоев кристаллической решетки. Примерами могут служить работы [14–17]. При таком способе описания механизма Бюргерса энергия системы во время трансформации задается поверхностью, а конкретный путь трансформации решетки может быть определен, как путь минимальной энергии вдоль этой поверхности. Другой способ описания механизма Бюргерса это однопараметрические пути трансформации, при которых два параметра перехода заменяются одним [18–20]. Такой подход снижает размерность задачи, однако требует предписать конкретный путь, проходимый кристаллической системой, что как будет показано в данной работе не всегда дает верное представление об атомных механизмах трансформации. Кроме того, при описании трансформации не всегда учитывается изменение объема фаз во время перехода и отличие величины c/a ГПУ-фазы от идеального $\sqrt{8/3}$, что чаще обнаруживается в реальных системах. Причем

эта неточность наблюдается как для двух- так и однопараметрических методов [15,20].

В настоящей работе проведено исследование атомного механизма β - α трансформации в цирконии. Проанализировано влияние давления на путь трансформации в пределах от 0 до 25 ГПа. Показана некорректность использования однопараметрических способов описания трансформации решетки при фазовых переходах ОЦК-ГПУ на примере циркония.

2. Методы

В настоящей работе использовался двухпараметрический метод описания трансформации ОЦК-ГПУ кристаллической решетки. Трансформация, описанная данным методом следует механизму Бюргерса [10]. В явном виде трансформация описывается ячейкой с векторами решетки

$$\left[\frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}}, 0, 0 \right], \left[\frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}} \cos(\theta), \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}} \sin(\theta), 0 \right],$$

$$[0, 0, \sqrt{2} a_{\text{bcc}}],$$

где направление $[001]$ соответствует направлению $[011]$ в ОЦК-ячейке, и атомным базисом состоящим из двух атомов в позициях $(0,0,0)$ и $(1/2, 1/2, 1/2)$. Деформация η вдоль направления $[\bar{1}\bar{1}1]$ параметризована углом θ между векторами

$$\left[-\frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}}, \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}}, -\frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}} \right]$$

и

$$\left[-\frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}}, -\frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}}, \frac{\sqrt{3}}{2} a_{\text{bcc}} \right],$$

а попеременное перемещение ϵ атомных плоскостей (011) относительным смещением δ атома $(1/2 + \delta, 1/2 - \delta, 1/2)$ в позиции соответствующие ГПУ-ячейке. При этом угол θ меняется от 109.47° до 120° , а смещение δ меняется от 0 до $1/6$, что соответствует изменению величин η и ϵ от 0 до 1 соответственно. Для учета изменения объема на атом и получения правильной величины c/a параметры решетки линейно скалировались от значений соответствующих ОЦК до ГПУ. В настоящей работе мы связываем изменение объема с величиной деформации η , поэтому скалирование констант решетки производилось только в направлении изменения этого параметра. Схематическая иллюстрация метода представлена на рис. 1.

Для расчета конкретного пути трансформации при различных давлениях требуется знать полные энергии всех возможных промежуточных структур между ОЦК и ГПУ. Все эти структуры и их энергии однозначно определяются параметрами η и ϵ . Для расчета полных энергий данных структур использовались первопринципные методы в рамках теории функционала электронной плотности, реализованные при помощи программного

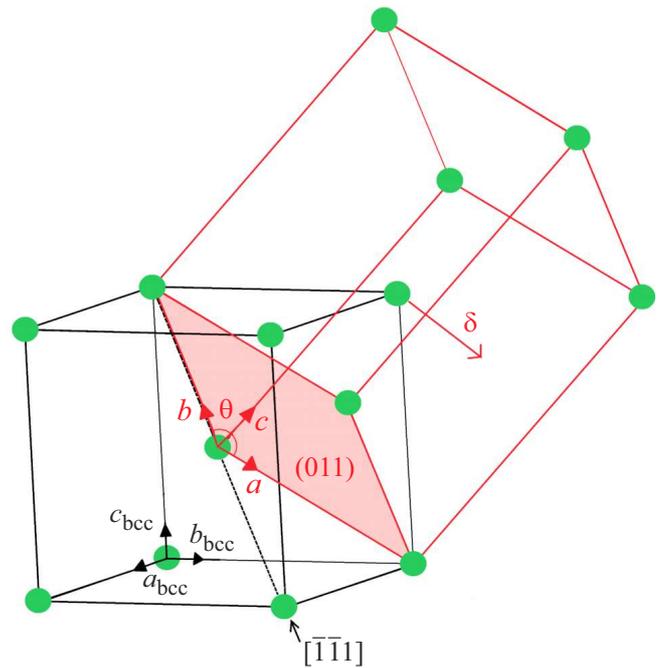


Рис. 1. Иллюстрация к предложенному методу описания трансформации по Бюргерсу. Зеленые сферы — атомы циркония. Черными линиями обозначена элементарная ОЦК-ячейка, красными — ячейка, которая используется в настоящей работе.

пакета VASP [21–23] с использованием базиса плоских волн для представления волновой функции электронов и PAW-потенциалов [24–25] для задания потенциала ионного остова кристалла. Критерий для выхода из электронного цикла самосогласования — разница в энергии между двумя последними итерациями 10^{-5} eV. Обмен и корреляция в электронном газе описывались в приближении обобщенного градиента в параметризации PBE [26]. Величина энергии обрезания базиса плоских волн составляла 500 eV. Для создания сетки k -точек в настоящей работе использовалась предусмотренная в VASP автоматическая генерация с использованием метода Монкхорста–Пака [27] с плотностью разбиения сетки интегрирования по зонам Бриллюэна $18 \times 18 \times 10$.

Для анализа поверхности потенциальной энергии, методом сплайнов второго порядка была построена интерполяционная функция на основе данных, полученных в *ab initio* расчетах. Пути минимальной энергии вдоль энергетических поверхностей при разных давлениях были найдены методом градиентного спуска. Интерполяция и поиск путей были осуществлены в программном пакете Mathematica [28].

3. Результаты

Для описания трансформации по представленному в настоящей работе методу, сначала *ab initio* методами были проведены расчеты релаксации ОЦК- и ГПУ-фаз

Сравнение удельных объемов фаз циркония и величины c/a ГПУ Zr при различных давлениях (давления указаны в скобках), полученных в настоящей и некоторых предыдущих работах

ОЦК Zr	Низкотемпературные <i>ab initio</i> расчеты				Эксперимент на 973 К	
	Настоящая работа	Anzellini et al. [29]	Stavrou et al. [30]	Wang et al. [31]	Zhao et al. [32]	
$V, \text{Å}^3/\text{atom}$	22.6 (0 GPa)	22.65 (0 GPa)		22.83 (0 GPa)	23.87 (0 GPa)	
	21.65 (5 GPa)		21.87 (3.96 GPa)	21.62 (5.35 GPa)	21.93 (6.38 GPa)	
	18.53 (25 GPa)	18.48 (25 GPa)	18.48 (25 GPa)	18.63 (24.61 GPa)		

ГПУ Zr	Низкотемпературные <i>ab initio</i> расчеты		Экспериментальные работы на 300 К			
	Данная работа	Wang et al. [31]	Stavrou et al. [30]	Akahama et al. [33]	Anzellini et al. [29]	Zhao et al. [32]
$V, \text{Å}^3/\text{atom}$	23.26 (0 GPa)	23.43 (0 GPa)	23.33 (0.74 GPa)	23.37 (0 GPa)	23.13 (0.69 GPa)	23.29 (0 GPa)
	22.23 (5 GPa)	22.27 (5.35 GPa)	22.28 (5.57 GPa)	22.41 (4.33 GPa)	22.08 (5.71 GPa)	22.11 (4.93 GPa)
	19.18 (25 GPa)				19.59 (21.97 GPa)	
c/a	1.602 (0 GPa)	1.597 (0 GPa)				1.592 (0 GPa)
	1.615 (5 GPa)	1.603 (5.35 GPa)				1.594 (4.93 GPa)
	1.656 (25 GPa)					

на 0 К и определены равновесные значения удельных (на атом) объемов и отношения осевых параметров c/a при давлениях 0, 5 и 25 GPa. Данные результаты вместе с некоторыми литературными данными представлены в таблице. Величина объема и c/a ГПУ циркония полученные в данной работе отличаются от теоретических результатов Wang et al. [31] менее чем на процент. С экспериментальными данными для α -Zr расхождение около 2 и 1% для удельных объемов и c/a , соответственно. Из данных в таблице видна разница объемов ОЦК-фазы циркония при 0 GPa, рассчитанных в настоящей работе при нулевой температуре и измеренных экспериментально Zhao et al. [32] при $T = 973$ К. Однако это отличие составляет 5%, оно лежит на границе приемлемых для теоретических расчетов предсказаний. Кроме того, расхождение в данных с экспериментом может быть объяснено, если учесть эффект температурного расширения. Учет эффекта температурного расширения в явном виде требует использования метода молекулярной динамики, что в рамках *ab initio* расчетов довольно ресурсоемко и в настоящей работе не проводился.

Далее, используя полученные равновесные параметры решеток при различных давлениях, *ab initio* методами была рассчитана зависимость полной энергии кристалла Zr при изменении параметров (η, ε) на сетке 10×10 . Используя полученные данные была построена поверхность изменения энергии ΔE Zr при трансформации из α в β модификацию, ее контурная карта и путь минимальной энергии при давлениях 0, 5 и 25 GPa, все результаты представлены на рис. 2.

В первую очередь можно отметить, что результаты представленные на рис. 2 показывают неустойчивость β модификации циркония к флуктуациям сдвига η и смещения плоскостей ε , что полностью соответствует тому

факту что β Zr динамически нестабилен на низких температурах, т.к. в его фононном спектре присутствуют мнимые частоты [34]. Представленные данные демонстрируют сильную асимметрию энергии по параметрам (η, ε) при каждом значении давления. Заметно, что при низких величинах давления, деформация η и связанное с ней изменение объема элементарной ячейки относительно слабо влияют на величину энергии в нижней полуплоскости $\varepsilon < 0.5$. При низком давлении энергия системы меняется больше всего в направлении смещения плоскостей ε , а функция $\Delta E(\varepsilon)$ при любом η имеет минимум, который смещается в сторону ГПУ с увеличением η . В дополнение при низком давлении путь минимальной энергии проходит преимущественно в направлении ε в начале трансформации, а затем, когда система не может больше понижать свою энергию за счет сдвига атомных плоскостей, заметно меняет свое направление в сторону η . Изменение энтальпии при фазовом переходе при нулевом давлении равно разнице энергий между ОЦК- и ГПУ-фазами, что в настоящей работе равно значению функции ΔE в точке (1,1) поверхности представленной на рис. 2, а и составляет $\Delta E(1, 1) = 85 \text{ meV/atom}$. Это хорошо согласуется с величинами, рассчитанными *ab initio* в предыдущих работах: 84 meV/atom Liu et al. [13] и 80 meV/atom Wang et al. [31]. Однако литературные данные об экспериментально измеренном тепловом эффекте фазового перехода ОЦК–ГПУ в цирконии очень скудны. В работе [35] приводится значение энтальпии перехода 40 meV/atom , что в два раза меньше теоретически рассчитанной величины.

Форма энергетической поверхности и путь минимальной энергии сильно меняются при увеличении давления.

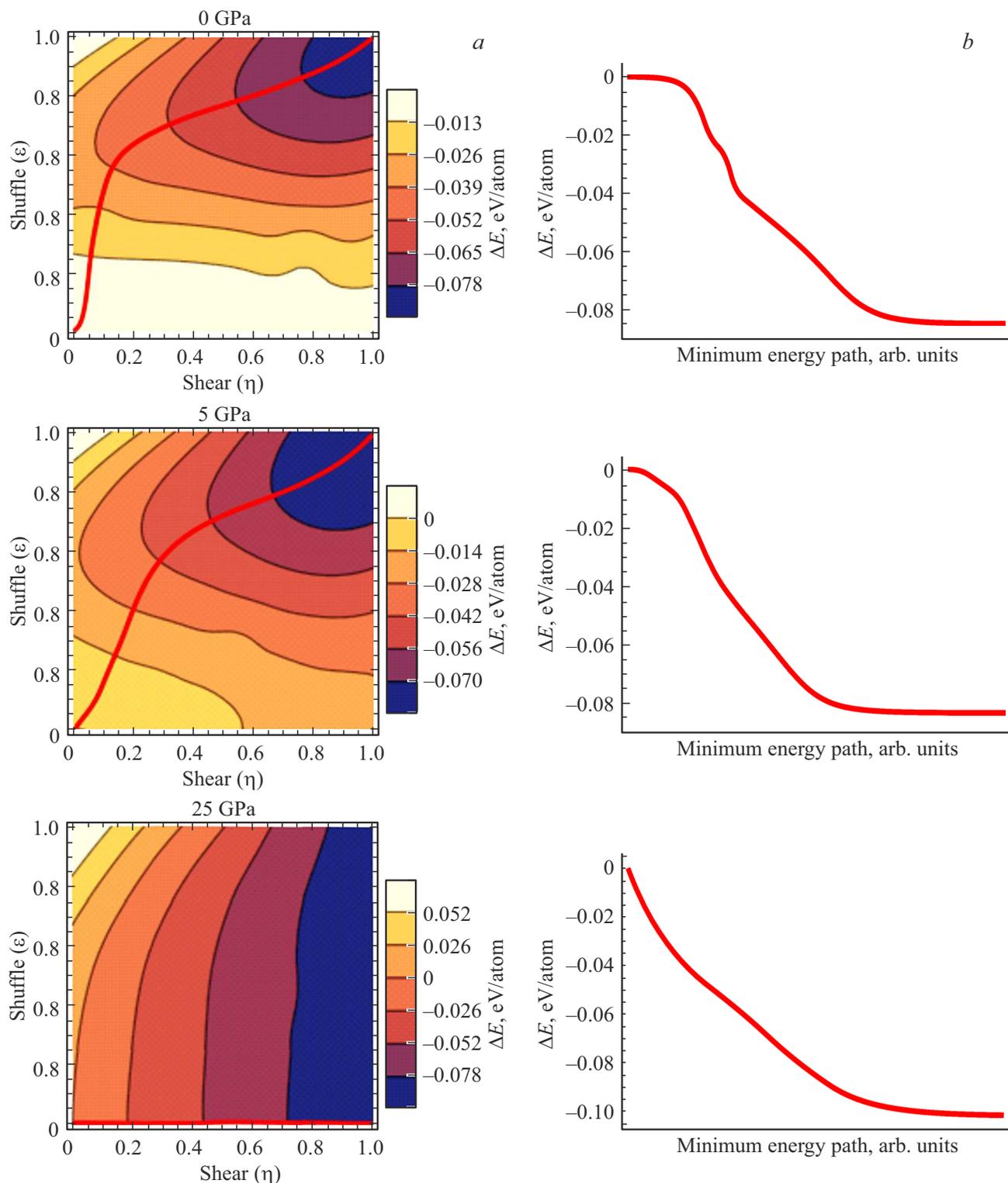


Рис. 2. (a) Контурные карты энергетической поверхности ΔE Zr в координатах сдвига (Shear) и относительного смещения атомных плоскостей (Shuffle) при трансформации ОЦК–ГПУ при разной величине давления. $\Delta E = E_{(\eta,\epsilon)} - E_{(0,0)}$ — изменение энергии структуры в точке (η, ϵ) относительно ОЦК. Точка (0,0) — ОЦК, (1,1) — ГПУ. Красной линией обозначен путь минимальной энергии. (b) Изменение энергии ΔE кристаллической структуры при трансформации из ОЦК в ГПУ по путям минимальной энергии вдоль соответствующих поверхностей.

Видно, как при увеличении давления с 0 до 5 GPa энергия системы начинает сильнее откликаться на деформацию в направлении η , что заметно в изменении наклона пути минимальной энергии в начале трансформации. При увеличении давления до 25 GPa поверхность энергии системы меняется критически. Пропадает минимум функции $\Delta E(\varepsilon)$ при любом η , кроме того, как видно из рис. 2, контурные линии практически перпендикулярны оси η при $\varepsilon < 0.5$ и лишь когда ε приближается к 1 становится заметным изменение энергии при сдвиге. Все это говорит о том, что при большом давлении изменение энергии системы при трансформации, в основном связано с изменением объема и формы кристаллической решетки. При 25 GPa в точке (1,0) появляется структура с энергией меньше, чем у ГПУ на 10.5 meV, поэтому путь минимальной энергии параллелен оси η . Как известно, при высоком давлении энергетически выгодной становится ω фаза Zr. Это наводит на идею о том, что атомная конфигурация в точке (1,0) является некоей промежуточной структурой на пути трансформации в ω фазу. Для более детального исследования данного вопроса требуется построение отдельного механизма трансформации.

Отметим, что при описании трансформации однопараметрическими методами, как например в работе Friak et al. [20], путь минимальной энергии должен быть простой прямой линией на контурной карте — диагональ (0,0)–(1,1). Однако, как видно из представленных на рис. 2 данных путь минимальной энергии не является прямой линией из ОЦК в ГПУ при любой величине давления. При использовании однопараметрических методов можно попытаться учесть особенности поверхности потенциальной энергии исследуемой системы при формулировании пути трансформации в явном виде, но поиск такого атомного механизма является далеко нетривиальной задачей для большинства реальных систем даже без учета давления. Учет влияния давления может сделать проблему существенно более сложной. Вышесказанное позволяет нам утверждать, что однопараметрические методы описания трансформации являются некорректными и дают неверное представление об атомных механизмах фазовых переходов.

4. Заключение

В настоящей работе в рамках теории функционала электронной плотности проведено исследование атомарного механизма трансформации ОЦК–ГПУ-фаз Zr под давлением по модифицированному механизму Бюргера. Для этого были проведены расчеты релаксации кристаллических структур и определены равновесные параметры ОЦК- и ГПУ-фаз на низкой температуре при величинах давлений от 0 до 25 GPa. Проведены расчеты энергетической поверхности фаз циркония при трансформации ОЦК–ГПУ в координатах (ε, η) и определен путь минимальной энергии. Используя полученные результаты, в работе был проведен анализ влияния давления на атомный механизм трансформации. Показано,

что давление сильно меняет ландшафт энергетической поверхности, что приводит к изменению последовательности промежуточных кристаллических состояний вдоль пути минимальной энергии. Показано, что путь трансформации не является простой прямой линией на контурной карте энергетической поверхности, что вместе с обнаруженной сильной зависимостью формы поверхности от давления делает описание трансформации ОЦК–ГПУ-структур кристаллов с помощью однопараметрических методов некорректным.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Vogel, W. Tonn, Z. Anorg. Allgem. Chem. **202**, 1, 292 (1931).
- [2] J. Zhang, Y. Zhao, C. Pantea, J. Qian, L.L. Daemen, P.A. Rigg, R.S. Hixson, C.W. Greeff, G.T. Gray, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, T. Uchida. J. Phys. Chem. Solids **66**, 7, 1213 (2005).
- [3] S. Sikka, Y. Vohra, R. Chidambaram. Prog. Mater. Sci. **27**, 3–4, 245 (1982).
- [4] H. Xia, S.J. Duclos, A.L. Ruoff, Y.K. Vohra. Phys. Rev. Lett. **64**, 2, 204 (1990).
- [5] S.G. Song, G.T. Gray III. Phil. Mag. A **71**, 2, 275 (1995).
- [6] Y. Zhao, J. Zhang, C. Pantea, J. Qian, L.L. Daemen, P.A. Rigg, R.S. Hixson, G.T. Gray, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, T. Uchida. Phys. Rev. B **71**, 18, 184119 (2005).
- [7] D.O. Northwood. Mater. Des. **6**, 2, 58 (1985).
- [8] V. Kalavathi, R.K. Bhuyan. Mater. Today: Proceed. **19**, 781 (2019).
- [9] R. Krishnan, M.K. Asundi. Proceed. Indian Acad. Sci. C. **4**, 1, 41 (1981).
- [10] W.G. Burgers. Physica **1**, 7–12, 561 (1934).
- [11] A. Akhtar. Metallurg. Transact. **7**, 11, 1735 (1976).
- [12] F. Willaime, C. Massobrio. Phys. Rev. Lett. **63**, 20, 2244 (1989).
- [13] P. Liu, C. Verdi, F. Karsai, G. Kresse. Phys. Rev. Mater. **5**, 5, (2021).
- [14] Y. Chen, K.M. Ho, B.N. Harmon. Phys. Rev. **37**, 1, 283 (1988).
- [15] M. Ekman, B. Sadigh, K. Einarsdotter, P. Blaha. Phys. Rev. **58**, 9, 5296 (1998).
- [16] J.B. Liu, D.D. Johnson. Phys. Rev. B **79**, 13 (2009).
- [17] B. Feng, M. Widom. Phys. Rev. B **98**, 17 (2018).
- [18] P.J. Craievich, J.M. Sanchez, R.E. Watson, M. Weinert. Phys. Rev. **55**, 2, 787 (1997).
- [19] V. Paidar, L.G. Wang, M. Sob, V. Vitek. Mod. Simul. Mater. Sci. Eng. **7**, 3, 369 (1999).
- [20] M. Friák, M. Šob. Phys. Rev. B **77**, 17 (2008).
- [21] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B **47**, 1, 558 (1993).
- [22] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mater. Sci. **6**, 1, 15 (1996).

- [23] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 16, 11169 (1996).
- [24] P.E. Blochl. Phys. Rev. B **50**, 24, 17953 (1994).
- [25] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 3, 1758 (1999).
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [27] M. Methfessel A.T. Paxton. Phys. Rev. B **40**, 6, 3616 (1989).
- [28] Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 13.3, Champaign, IL (2023).
- [29] S. Anzellini, F. Bottin, J. Bouchet, A. Dewaele. Phys. Rev. **102**, 18 (2020).
- [30] E. Stavrou, L. Yang, P. Söderlind, D. Åberg, H.B. Radousky, M.R. Armstrong, J.L. Belof, M. Kunz, E. Greenberg, V.B. Prakapenka, D.A. Young, Phys. Rev. B **98**, 22 (2018).
- [31] B.-T. Wang, P. Zhang, H. Liu, W. Li, P. Zhang. J. Appl. Phys. **109**, 6 (2011).
- [32] Y. Zhao, J. Zhang, C. Pantea, J. Qian, L.L. Daemen, P.A. Rigg, R.S. Hixson, G.T. Gray, Y. Yang, L. Wang, Y. Wang, T. Uchida. Phys. Rev. B **71**, 18 (2005).
- [33] Y. Akahama, M. Kobayashi, H. Kawamura. J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 10, 3211 (1991).
- [34] P. Souvatzis, O. Eriksson, M.I. Katsnelson, S.P. Rudin. Phys. Rev. Lett. **100**, 9, 095901 (2008).
- [35] A.R. Kaufmann, T.T. Magel. Metallurgy Zirconium. 377 (1955).

Редактор К.В. Емцев