

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.295'3:544.18

ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ TiCu
МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

© 2020 г. С. В. Коновалихин^а, *, И. И. Чуев^а, С. А. Гуда^б, Д. Ю. Ковалев^а

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов Южного федерального
университета, ул. А. Сладкова, 178/2, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: ksv17@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 12.02.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 03.09.2020 г.

Методом функционала плотности проведена оценка энтальпии образования γ - и δ -модификаций фазы TiCu. Энтальпия образования кристаллов составила -22 и -12.8 кДж/моль для γ - и δ -TiCu соответственно. Сопоставление рентгеноструктурных данных и результатов квантово-химических расчетов показывает, что разброс экспериментальных значений энтальпии образования кристаллов TiCu связан с различным содержанием γ - и δ -модификаций TiCu в сплаве.

Ключевые слова: интерметаллид TiCu, энтальпия образования, метод функционала плотности

DOI: 10.31857/S0015323020120074

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы в системе TiCu имеют особые электронные и магнитные свойства, обладают стойкостью к окислению и коррозии, характеризуются высокой твердостью и термостойкостью [1–5]. Согласно диаграмме состояний, в системе существует ряд интерметаллидов [6]. Наиболее интересным из них является сплав TiCu с эвимолярным содержанием элементов. Благодаря низкой температуре плавления ($T_{пл} = 982^\circ\text{C}$), способности к стеклованию при быстром охлаждении из расплава, аморфный TiCu применяется в качестве высокопластичного и химически однородного припоя, изготовления электродов в процессах получения водорода, рассматривается как перспективный материал для устройств хранения водорода.

Сплав TiCu с эквиатомным соотношением компонентов при быстром охлаждении образует аморфные сплавы – металлические стекла. В аморфном $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ при нагреве обнаружены самораспространяющиеся волны кристаллизации, возникающие при нагреве до температуры 250 – 350°C [7]. Отмечено, что кристаллизация происходит без плавления TiCu и сопровождается экзотермическим эффектом, обусловленным фазовым переходом сплава из аморфного в кристаллическое состояние. Известны [6] две модификации кристаллов TiCu γ - и δ -фазы, относящиеся к тетрагональной сингонии, различающиеся простран-

ственной группой и параметрами элементарной ячейки (табл. 1). В работе [6] было показано, что γ -фаза TiCu образуется при 900°C , а δ -фаза при 800°C . Обе модификации были получены переплавом смеси порошков Ti и Cu в высокочастотной вакуумной индукционной печи. В условиях, когда кристаллы TiCu образуются при нагреве “металлического стекла”, наиболее вероятно формирование низкотемпературной δ -фазы. В работе [7] вопрос о том, какая модификация γ - или δ -TiCu образуется при кристаллизации, не рассматривали. Можно оценить возможность преимущественной кристаллизации той или иной модификации TiCu по энтальпии образования. Однако в литературе отсутствуют данные о том, к какой модификации относятся значения энтальпии TiCu. Кроме того, обзор экспериментальных данных ΔH° TiCu [9–13] выявил разброс значений энтальпии в пределах 20% (табл. 2).

Цель настоящей работы – расчет энтальпии образования и структурных параметров кристаллов γ - и δ -TiCu методом функционала плотности (DFT) и их сопоставление с результатами рентгеноструктурного анализа TiCu, выполненного при нагреве аморфного сплава.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТА

В качестве исходного материала для проведения рентгеноструктурного анализа использовали

Таблица 1. Структурные данные кристаллов γ - и δ -TiCu [6]

Параметр	γ -TiCu	δ -TiCu
$a, \text{Å}$	3.108	4.440
$c, \text{Å}$	5.887	2.856
$V, \text{Å}^3$	56.9	28.2
Пространственная группа	$P4/nmm$ (№ 129)	$P4/mmm$ (№ 123)
Координаты Cu [8]	0 0 0 (1c)	0 0 0 (1a)
Координаты Ti [8]	0.5 0.5 0.5 (2c)	0.5 0.5 0.5 (1d)

порошок, полученный при нагреве аморфного сплава TiCu [7]. Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.02° и экспозицией 2 с на дифрактометре ДРОН-3М. Профильный анализ проводили методом Ритвельда в программе Full Prof [14]. В расчетах уточняли профильные параметры линий, фон и параметры элементарной ячейки. Расчеты теоретических рентгенограмм и рисунки структур выполнены по программе Mercury 3.3 [15]. Данные экспериментальных и теоретических рентгенограмм (рис. 1) приведены в табл. 3.

Квантово-химические расчеты (КХР) проведены методом DFT по программе VASP 5.0 [16, 17] на суперкомпьютере “Блохин” Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета. Для обменно-корреляционного потенциала использована GGA аппроксимация по схеме Perdew–Burke–Ernzerhof. Для построения базиса использовали плоские волны с кинетической энергией меньше 220 эВ. Для разбиения зоны Бриллюэна применяли k -сетку $11 \times 11 \times 11$. При расчетах энтальпии использованы параметры элементарной ячейки, полученные в результате оптимизации геометрии. В расчетах учитывали спиновую поляризацию и Ван-дер-Ваальсово взаимодействие по методу DFT-D3 [18, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1а приведена экспериментальная порошковая дифрактограмма сплава, полученного после нагрева аморфного TiCu. Анализ дифрактограммы с использованием структурных моделей $P4/nmm$ и $P4/mmm$ не позволяет однозначно установить пространственную группу TiCu. Обычно выбирается модель структуры, дающая при профильном анализе наименьшее значение R -факторов. Минимальное значение R_{wp} получено для δ -TiCu ($P4/mmm$). Однако показатели качества экспериментов для кристаллов γ -TiCu и δ -TiCu близки (табл. 3).

Вместе с тем на дифрактограмме не наблюдаются слабые отражения 100 ($2\theta \approx 28.7^\circ$) и 001 ($2\theta \approx 31.4^\circ$), присутствующие у кристаллов δ -TiCu. Следовательно, сопоставление расчетных дифрактограмм γ - и δ -TiCu (рис. 1) с экспериментальной показывает, что при кристаллизации аморфного сплава образуются только кристаллы γ -TiCu.

Кристаллическая структура δ -TiCu слоистая (рис. 2). В этой структуре монокатомные слои Ti и Cu параллельны плоскости $0bc$ элементарной ячейки и чередуются в направлении осей a и b . Расстояние между слоями $\approx 1.57 \text{Å}$. Атомы Cu занимают позицию 1a, атомы Ti расположены в позициях 1d.

Таблица 2. Энтальпия образования TiCu

Источник	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль
[9]	18.8
[10]	19.2
[11]	18.8
[12]	22.2
[13]	17.5

Таблица 3. Результаты структурного анализа сплава TiCu

Параметр	δ -TiCu [6]	δ -TiCu*	γ -TiCu [6]	γ -TiCu*
$a, \text{Å}$	3.14	3.1202(1)	3.108	3.1213(1)
$c, \text{Å}$	2.856	2.9629(2)	5.887	5.9275(2)
$V, \text{Å}^3$	28.16	28.85(2)	56.9	57.75(2)
Z	1	1	2	2
R_w (%)	—	7.8	—	8.4
R_p (%)	—	9.1	—	9.9
R_b (%)	—	5.9	—	6.2
R_c (%)	—	5.3	—	5.3
GofF	—	1.5	—	1.6

* Данная работа.

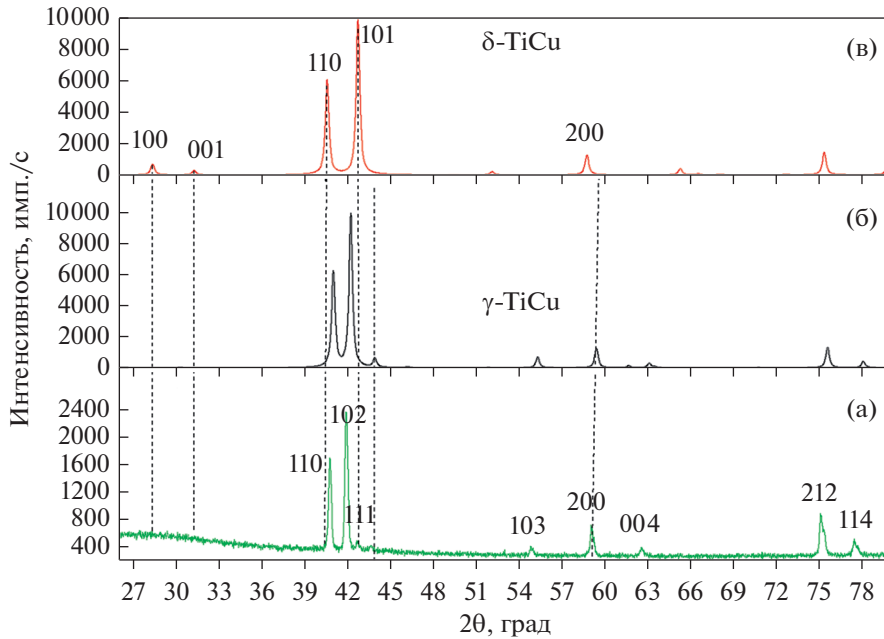


Рис. 1. Экспериментальная (а) и теоретические (б, в) дифрактограммы γ - и δ -TiCu.

В структуре γ -TiCu слои гетероатомные, т.е. образованы атомами Ti и Cu. Слои чередуются вдоль направления 110 элементарной ячейки (рис. 3). Расстояние между плоскостями 2.20 Å. Различие межплоскостных расстояний вызвано тем, что в кристаллах γ -TiCu атомы располагаются один над другим (рис. 3), а в кристаллах δ -TiCu смещены на 1/2 периода a или b (рис. 2). Атомы Cu и Ti в кристаллах γ -TiCu занимают позиции $2c$ с разными координатами.

Экспериментальные значения ΔH° кристаллов TiCu различаются (табл. 2). Возможно, что причиной разброса данных, полученных разными исследователями при определении термодинамических свойств, является наличие двух модификаций у сплава TiCu. Очевидно, что энтальпия образования кристаллов с разным мотивом упаковки будет различаться.

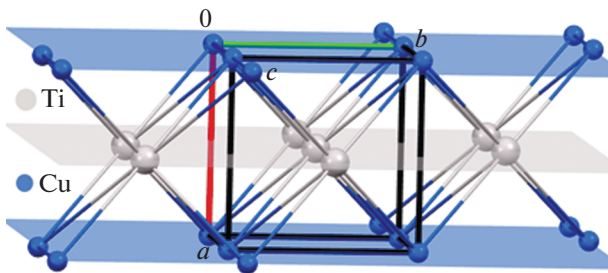


Рис. 2. Кристаллическая структура δ -TiCu.

Квантово-химические расчеты энтальпии образования ΔH° кристалла интерметаллида проводили согласно [18–20]:

$$\Delta H^\circ \approx \Delta \epsilon = \epsilon_{\text{total}}/Z - (\epsilon_1/Z_1 + \epsilon_2/Z_2),$$

где $Z, Z_{1,2}$ – число формульных единиц в элементарных ячейках интерметаллида (TiCu) и исходных реагентов (Ti, Cu), $\epsilon_{\text{total}}, \epsilon_{1,2}$ – энергии эле-

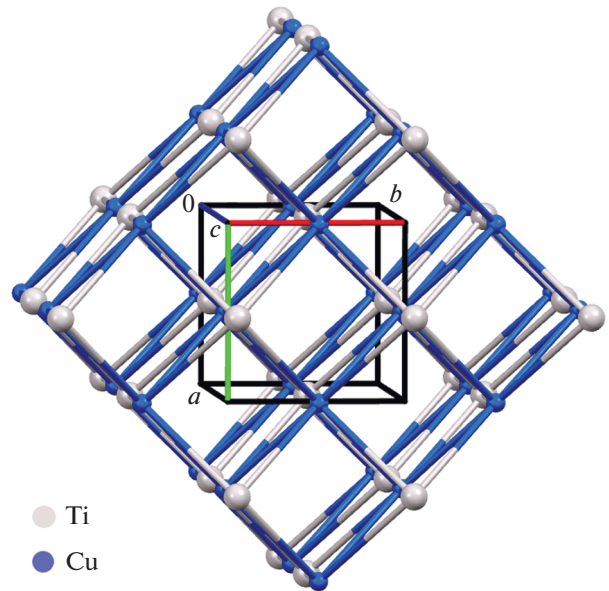


Рис. 3. Кристаллическая структура γ -TiCu.

Таблица 4. Результаты рентгеноструктурного анализа, измерения ΔH° и КХР интерметаллидов Ti

Параметр	TiFe [20]*	TiAl [21]	TiNi [23]	TiCo [24]	TiPd [25]	γ -TiCu [9–13]	δ -TiCu [6]
$a_{\text{эксп}}, \text{Å}$	2.979	2.832	3.015	2.995	3.180	3.118	3.14
$a_{\text{расч}}, \text{Å}$	2.949	2.812	3.007	2.975	3.167	3.111	3.350
$c_{\text{эксп}}, \text{Å}$	–	4.070	–	–	–	5.921	2.856
$c_{\text{расч}}, \text{Å}$	–	4.084	–	–	–	5.919	2.529
$V_{\text{эксп}}, \text{Å}^3$	26.4	32.6	27.4	26.9	32.2	57.56	28.16
$V_{\text{расч}}, \text{Å}^3$	25.6	32.3	27.3	26.4	31.8	57.3	28.38
Пространственная группа	<i>Pm-3m</i>	<i>P4/mmm</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>P4/nmm</i>	<i>P4/mmm</i>
Z	1	1	1	1	1	2	1
$\Delta H_{\text{эксп}}^\circ, \text{кДж/моль}$	–22	–84	–66	–21	–110	–17...–22	–
$\Delta H_{\text{расч}}^\circ, \text{кДж/моль}$	–19	–85	–75	–25	–96	–22	–13

* Приведены ссылки на работы, в которых значение ΔH° измеряли экспериментально.

ментарных ячеек интерметаллида (TiCu) и исходных реагентов (Ti, Cu).

Для оценки достоверности вычислений были проведены расчеты пяти интерметаллидов титана (TiFe, TiAl, TiNi, TiCo и TiPd), для которых энтальпия образования установлена экспериментально [19–21]. В результате расчета получено удовлетворительное совпадение экспериментального ($\Delta H_{\text{эксп}}^\circ$) и теоретического ($\Delta H_{\text{теор}}^\circ$) значений энтальпии образования интерметаллидов Ti с точностью 12% (табл. 4).

Из анализа данных табл. 4 следует, что γ -фаза более энергетически выгодна по сравнению с δ -фазой TiCu. Вероятно, поэтому при нагреве аморфного сплава TiCu образуются кристаллы более стабильной γ -фазы. Можно также предположить, что разброс результатов в экспериментах по определению ΔH° TiCu связан с наличием в исследованных образцах разных модификаций кристаллов.

ВЫВОДЫ

Методом функционала плотности проведена оценка энтальпии образования γ - и δ -фаз интерметаллида TiCu. Расчетная энтальпия образования γ -TiCu (*P4/nmm*) составила –22 кДж/моль и лежит в пределах экспериментальных значений энтальпии TiCu. Показано, что δ -фаза TiCu (*P4/mmm*) с расчетной энтальпией образования –12.8 кДж/моль является менее термодинамически стабильной фазой. Рентгеноструктурный анализ сплава, полученного при нагреве металлического стекла TiCu, показал, что в результате аморфно

кристаллического фазового перехода образуются кристаллы γ -TiCu.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСМАН (тема 44 № 0091-2018-0001). С.А. Гуда благодарит Южный федеральный университет за финансовую поддержку (ВнГр-07/2017-08).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gelius U., Kolpachev A.B., Kolpacheva O.V., Nikiforov Ya., Chularis A.A.* Electronic energy structure of TiCu and Ti₂Cu // Russ. J. Struct. Chem. 2001. V. 42. № 4. P. 578–582.
2. *Шморгул В.Г., Слаутин О.В., Евстропов Д.А., Таубе А.О., Бондаренко Ю.И.* Структура и механические свойства металло-интерметаллидных композитов системы Ti–Cu // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2014. № 4. С. 36–40.
3. *Лучинский Г.П.* Химия титана. М.: Химия. 1971. 472 с.
4. *Konieczny M.* Mechanical properties and deformation behaviour of laminated titanium-intermetallic composites synthesised using Ti and Cu foils // Kovove Mater. 2010. V. 48. № 1. P. 47–53. https://doi.org/10.4149/km2010_1_47-53
5. *Shon I., Kim N., Du S-L., Cho S-W., Kimet W.* Rapid Consolidation of Nanostructured TiCu Compound by High Frequency Induction Heating and Its Mechanical Properties // Mat. Trans. 2010. V. 51. № 11. P. 2129–2131. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010251>
6. *Karlsson N.* An x-ray study of the phases in the copper-titanium system // J. Institute Metals. 1951. V. 79. P. 391.
7. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Shchukin A.S., Kovalev S.D., Aronin A.S.* Self-Propagating Crystallization Waves in the TiCu Amorphous Alloy // JETP

- Letters. 2016. V. 104. № 10. P. 726–729.
<https://doi.org/10.1134/S0021364016220124>
8. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group III: Condensed Matter. Volume 43. Crystal Structures of Inorganic Compounds. Subvolume A. Structure Types. Part 11. Space groups (135) $P4_2/mbc$ – (123) $P4/mmm$. Editors: P. Villars, K. Cenzual. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2012. P. 126, 362.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-22847-6_2
 9. Arita M., Kinaka R., Someno M. Application of the metal-hydrogen equilibration for determining thermodynamic properties in the Ti–Cu system // Metallurgical Trans. Ser. A. 1979. V. 10A. № 5. P. 529–534.
 10. Kleppa O.J., Watanabe Sh. Thermochemistry of alloys of transition metals: Part III. Copper–Silver, –Titanium, –Zirconium, and –Hafnium at 1373 K // Metal. Trans. Ser. B. 1982. V. 13. № 3. P. 391–401.
 11. Saunders N. Phase diagram calculation for eight glass forming alloys system // Calphad. 1985. V. 9. № 4. P. 297–309.
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(85\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0364-5916(85)90001-X)
 12. Colinet C., Pasturel F., Buschow R.H.J. Enthalpy of formation of Ti–Cu intermetallic and amorphous phases. // J. Alloys Comp. 1997. V. 247. № 2. P. 15–19.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02590-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02590-X)
 13. Turchanin M.A., Agraval P.G., Abdulov A.R. Thermodynamics of liquid alloys and metastable phase transformations in the copper–titanium system // Powder Metal. and Met. Ceramics. 2008. V. 47. № 5–6. P. 259–263.
 14. Rodriguez-Carvaja, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). IUCr Newsletter 2001. V. 26. P. 12–19.
 15. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Rodriguez-Monge L., Taylor R., Van de Streek J., Wood P.A. // Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 466–470.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807067908>
 16. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using // Phys. Rev. 1996. V. 54. № 16. P. 11169–1187.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
 17. Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set Comput // Mat. Sci. 1996. V. 6. № 1. P. 15–50.
[https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0)
 18. Grimme S., Antjny J., Ehrlich S., Krieg S.A. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. № 15. P. 154104–154107.
<https://doi.org/10.1063/1.3382344>
 19. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J. Comp. Chem. 2011. V. 32. № 7. P. 1456–1465.
[DOI.org/10.1002/jcc.21759](https://doi.org/10.1002/jcc.21759)
 20. Nong Zh-S., Zhu J-Ch., Yu H-L., Lai Zh-H. First principles calculation of intermetallic compounds in FeTi–CoNiVCrMncuAl system high entropy alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. V. 22. № 6. P. 1437–1444.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61338-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61338-1)
 21. Colinet C. *Ab-initio* calculation of enthalpies of formation of intermetallic compounds and enthalpies of mixing of solid solutions // Intermetallics. 2003. V. 11. P. 1095–1102.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00147-X](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00147-X)
 22. Uesugi T., Miyamae S., Higashi K. enthalpies of solution in Ti–X (X = Mo, Nb, V and W) alloys from first principles calculations // Mat. Trans. 2013. V. 54. № 4. P. 484–492.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MC201209>
 23. Casior W., Debski F. Enthalpy of formation of intermetallic phases from Fe–Ni–Ti system. Comparative studies // Archives Metal. and Mater. 2012. V. 57. № 4. P. 1095–1104.
<https://doi.org/10.2478/v10172-012-0122-4>
 24. Guo Q., Kleppa O.I. Standard enthalpies of formation of some alloys formed between group IV elements and group VIII elements, determined by high-temperature direct synthesis calorimetry II. Alloys of (Ti, Zr, Hf) with (Co, Ni) // J. Alloys and Compounds. 1998. V. 269. № 1–2. P. 181–186.
 25. Guo Q., Kleppa O.I. Standard enthalpies of formation of some alloys formed between group IV elements and group VIII elements, determined by high-temperature direct synthesis calorimetry II. Alloys of (Ti, Zr, Hf) with (Rh, Pd, Pt) // J. Alloys Compounds. 1998. V. 266. № 1–2. P. 224–229.