

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА β -Ti

С. О. Каспарян^{a,b}, А. В. Бакулин^{a*}, С. Е. Кулькова^a

^a Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Томск, Россия

^b Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 16 октября 2025 г.,
после переработки 7 ноября 2025 г.
Принята к публикации 12 ноября 2025 г.

Методом точных маффин-тин-орбиталей в приближении когерентного потенциала (ЕМТО–CPA) рассчитаны упругие свойства тройных разупорядоченных сплавов на основе Ti–Mo5 с малыми добавками, до 5 ат. %, переходных и простых металлов. Установлено, что добавление Zr, Hf и Mg ведет к ослаблению межатомных связей и понижению модуля Юнга, тогда как повышение электронной концентрации при легировании Mn и Ta приводит к его росту вследствие повышения ковалентного вклада в межатомное взаимодействие. Легирующие *s, p*-элементы с полностью заполненной *d*-оболочкой (In, Sn) индуцируют незначительное повышение модуля Юнга, несмотря на понижение (In) или неизменность (Sn) электронной концентрации и увеличение параметра решетки. Выявлена сильная анизотропия модуля Юнга: $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$, при этом минимальные значения порядка 20 ГПа могут быть достигнуты в направлении $\langle 100 \rangle$ для всех сплавов Ti–Mo5–Me_x, за исключением Ta и Mn, которые, в свою очередь, понижают анизотропию упругости.

Ключевые слова: сплавы титана, химический беспорядок, легирование, упругие свойства, первопринципные расчеты

DOI: 10.7868/S3034641X26010055

1. ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы являются одними из наиболее востребованных конструкционных материалов, которые нашли широкое применение в различных отраслях промышленности от авиакосмической до медицины, благодаря уникальному сочетанию их механических свойств [1–3]. В медицине они применяются для ортопедических и стоматологических имплантатов, поскольку имеют высокую удельную прочность, коррозионную стойкость и хорошую биосовместимость [4–8]. Однако механические свойства и эксплуатационные характеристики титановых сплавов могут значительно варьироваться в зависимости от химического и фазового состава. Добавление легирующих элементов может сме-

щать границы фазовых переходов, изменяя интервалы стабильности определенных кристаллических структур. Поскольку модуль Юнга (E) для человеческих костей менее 35 ГПа [4], а соответствующее значение для технически чистого α -Ti существенно выше, порядка 100 ГПа, это ограничивает эффективность титана и его сплавов для использования в качестве имплантатов, особенно в случае искусственных суставов [5]. Именно поэтому в последние несколько десятилетий как экспериментаторы, так и теоретики ведут интенсивный поиск легирующих добавок, которые способствовали бы понижению модуля Юнга, но сплавы при этом сохраняли бы хорошую биосовместимость.

Одним из первых титановых сплавов медицинского назначения стал сплав Ti–6Al–4V ELI (extra low interstitial), содержащий α - и β -фазы [9, 10], основным недостатком которого является присутствие алюминия и ванадия. Последний токсичен для человеческого организма, поэтому при разра-

* E-mail: bakulin@ispms.ru

ботке новых низко модульных титановых сплавов его стараются заменить другими элементами [11], а кумулятивный эффект алюминия может приводить к развитию нейродегенеративных заболеваний [12]. Считается, что большая доля α -фазы в сплаве обуславливает высокое значение модуля упругости. Как показано в работе [13], модуль Юнга β -фазы Ti-6Al-4V (75.8 ± 12.9 ГПа) меньше, чем α -фазы (92.8 ± 10.6 ГПа). Существенно большее значение E в α -фазе Ti, равное 116 ГПа, дано в работе [14], практически такое же значение было получено для сплава Ti-6Al-4V ELI в работе [15]. В дальнейшем был предложен псевдо- α -сплав состава Ti-Zr-Nb-Al/Fe (TZNA), в котором ограничено содержание элементов с низкой биосовместимостью (Al, Fe) и дополнительно введены биосовместимые элементы, такие как цирконий (7–15 мас. %) и ниобий (1–2 мас. %) [16]. Небольшое содержание ниобия объясняется его низкой растворимостью в α -фазе. В этом случае модуль Юнга достигает 109 ГПа [15], 101–103 ГПа [16], что ниже ожидаемого вследствие появления низко модульной β -фазы. Следует отметить, что одним из первых бинарных сплавов на основе β -фазы стал сплав Ti-15Mo [9]. В результате закалки из β -области в сплаве фиксируется метастабильный β -твердый раствор с модулем упругости порядка 78 ГПа [9], 81–87 ГПа [15], 84 ГПа [17], что ниже, чем у сплавов Ti-6Al-4V ELI и TZNA, однако выше значения E для кортикальной кости. Следует подчеркнуть, что низко модульные титановые сплавы в настоящее время преимущественно базируются на системе Ti-Nb, однако, как показано в экспериментальных работах [4–7, 18] и нашей недавней работе [19], для стабилизации β -фазы требуется большая концентрация Nb, чем Mo. Вследствие ограниченного числа биосовместимых элементов возможности легирования в основном ограничены Zr, Ta, Sn [11, 20]. Поскольку атомные радиусы данных элементов превышают размер атома титана, это может дополнительно способствовать понижению модуля Юнга. Отметим, что в работе [15] авторы действительно получили модуль упругости для псевдо- β -сплава состава Ti-36Nb-4Zr-2Ta-2Sn (TNZTS), равный 63 ГПа и меньший, чем для упомянутых выше сплавов. В работе [21] были изучены сплавы разных составов, в которых в качестве легирующих добавок использовались также Zr, Ta, Sn, Mo и Nb. При этом авторы получили значение модуля, равное 48 ГПа, для сплава $\text{Ti}_{81.2}\text{Zr}_{6.3}\text{Mo}_{3.1}\text{Sn}_{3.1}\text{Nb}_{6.3}$. Практически все рассмотренные сплавы титана с добавлением 2–4 элементов из упомянутого выше набора имели модули меньшие, чем в чистом титане. Тем не менее

из имеющихся экспериментальных работ остается не ясным, как подбирать концентрации легирующих добавок, поскольку результаты разных работ часто противоречат друг другу.

Современные методы компьютерного моделирования являются эффективной альтернативой экспериментальным подходам. Известно, что электронная структура титана и его сплавов играет ключевую роль в формировании их физическо-механических свойств и химической связи между атомами матрицы и легирующими элементами. Расчеты *ab initio*, основанные на методе функционала плотности, позволяют детально исследовать влияние легирующих элементов на зонную структуру, межатомные взаимодействия, фазовую стабильность и другие характеристики материалов. В то же время экспериментальные исследования механических свойств и фазового состава титановых сплавов требуют значительных временных и финансовых затрат, так как включают в себя сложные механические испытания, дифракционные исследования и спектроскопические методы анализа. В этом контексте применение теоретических методов для поиска оптимальных составов титановых сплавов, несомненно, является важной задачей. Такие исследования позволяют предсказать упругие характеристики титановых сплавов и понять влияние легирующих примесей на микроскопическом уровне, открывая новые пути для оптимизации их состава.

Несмотря на имеющиеся теоретические работы [19, 22–28] и ссылки в них, в которых изучались физико-механические свойства бинарных и тройных сплавов титана, полученные результаты отличаются большим разбросом в значениях упругих модулей, что обусловлено использованием разных методов и подходов к их расчету. Кроме того, недостаточно работ, в которых проводились бы систематические расчеты многокомпонентных сплавов титана в рамках метода точных маффин-тин- (МТ) орбиталей в приближении когерентного потенциала (ЕМТО-CPA) [29], который более адаптирован для расчета структур с химическим беспорядком. Остается неясным, какие конкретные электронные и структурные факторы влияют на модули упругости как бинарных, так и многокомпонентных сплавов.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния легирующих элементов (In, Sn, Mg, Zr, Hf, Ta, Mn) на упругие свойства β -сплавов на основе Ti-Mo5 в зависимости от их концентрации, а также установление факторов, определяющих понижение модуля Юнга.

2. МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Метод ЕМТО представляет собой модифицированный экранированный метод Корринги–Кона–Ростокера (KKR) [30], в котором точный одноэлектронный потенциал представляется большими перекрывающимися потенциальными МТ-сферами. Использование перекрывающихся сфер позволяет правильно описать точный кристаллический потенциал по сравнению с традиционными МТ-подходами или методами неперекрывающихся сфер [31, 32]. В рамках СРА-приближения эффективная среда строится таким образом, чтобы рассеяние электронов на эффективных атомах в среднем было такое же, как и в неупорядоченном сплаве, поэтому она содержит такое же количество атомов N , как и соответствующая упорядоченная система. При этом сложность расчетов возрастает как $O(N^0)$, а не $O(N^3)$, как в суперъячеечном подходе. В случае сплавов с объемно-центрированной кубической решеткой $N = 1$, поэтому компьютерные затраты очень малы по сравнению с подходом специальных квазислучайных структур (SQS) [33], который также используется для моделирования эффектов разупорядочения. Для точного расчета полной энергии использовался подход полной плотности заряда (FCD) [34, 35]. Базисный набор включал s -, p -, d - и f -орбитали, а полная плотность заряда представлялась одноцентровым разложением волновой функции по сферическим гармоникам с максимальным орбитальным угловым моментом, равным восьми. Функция Грина рассчитывалась для 16 комплексных энергетических точек, распределенных экспоненциально на полукруглом контуре, включающем валентные состояния ниже уровня Ферми. Электростатическая поправка к одноцентровому приближению учитывалась с использованием модели экранированной примеси с параметром экранирования 0.9 [36]. Для интегрирования по неприводимой части зоны Бриллюэна использовалась сетка k -точек $15 \times 15 \times 15$. Критерий сходимости по полной энергии был равен 10^{-7} Ry. Расчеты проводились с использованием программного пакета ЕМТО 5.7 в рамках теории функционала электронной плотности.

Известно, что механические характеристики сплавов с кубической симметрией определяются тремя независимыми упругими константами, C_{11} , C_{12} и C_{44} . Упругие константы C_{44} и $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ рассчитывались путем моноклинной и орторомбической деформации элементарной ячейки при сохранении ее объема. Для расчета объемного модуля упругости B используется гидро-

статическое давление, при этом число деформаций было равно семи. Равновесный объем ячейки и значение B определялись путем аппроксимации зависимости полной энергии от объема функцией Морзе [37]. Детальное описание такого подхода можно найти в ранних работах [23, 27]. Модули упругости рассчитываются в предположении, что сплав представляет собой монокристалл. Для оценки поликристаллических модулей, которые измеряются в экспериментальных работах, используется подход Фойгта–Ройсса–Хилла [38–40]. Фойгт [38] усреднял модули упругости по всем направлениям, полагая равномерность деформации по объему кристалла, а Ройсс [39] предполагал однородность напряжений. Хилл [40] показал, что первое приближение приводит к завышенным значениям модулей упругости, а второе — к заниженным. В результате им было предложено использовать среднее значение этих двух приближений. Для кубических кристаллов значения объемного модуля упругости в приближении Фойгта и Ройсса совпадают. Конкретные выражения для модулей упругости имеют следующий вид:

$$G_V = \frac{3C_{44} + 2C'}{5}, \quad G_R = \frac{5C_{44}C'}{2C_{44} + 3C'}, \quad (1)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad E = \frac{9BG}{3B + G}. \quad (2)$$

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Бинарные β -сплавы Ti–Mo

На рис. 1а видно, что с ростом концентрации Мо наблюдается уменьшение объема ячейки, что согласуется с результатами расчета [41] и экспериментальными данными [21]. Отметим, что последние значения рассчитаны нами по приведенным в [21] данным о плотности сплавов. Напомним также, что ковалентный радиус Мо на 0.02 Å меньше, чем радиус Ti. Константы C_{11} , C_{12} и C_{44} (рис. 1б–г), полученные для бинарных сплавов Ti–Mo при небольших концентрациях второго компонента, систематически превышают значения, полученные в ранних работах [25, 41] методом проекционных присоединенных волн в комбинации с подходом SQS [33] и полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FLAPW) [42]. Однако тенденция в увеличении C_{11} и уменьшении C_{44} с повышением содержания Мо для разупорядоченных сплавов согласуется с полученной ранее для упорядоченных сплавов. Различие значений упругих констант на ~ 15 –20 ГПа яв-

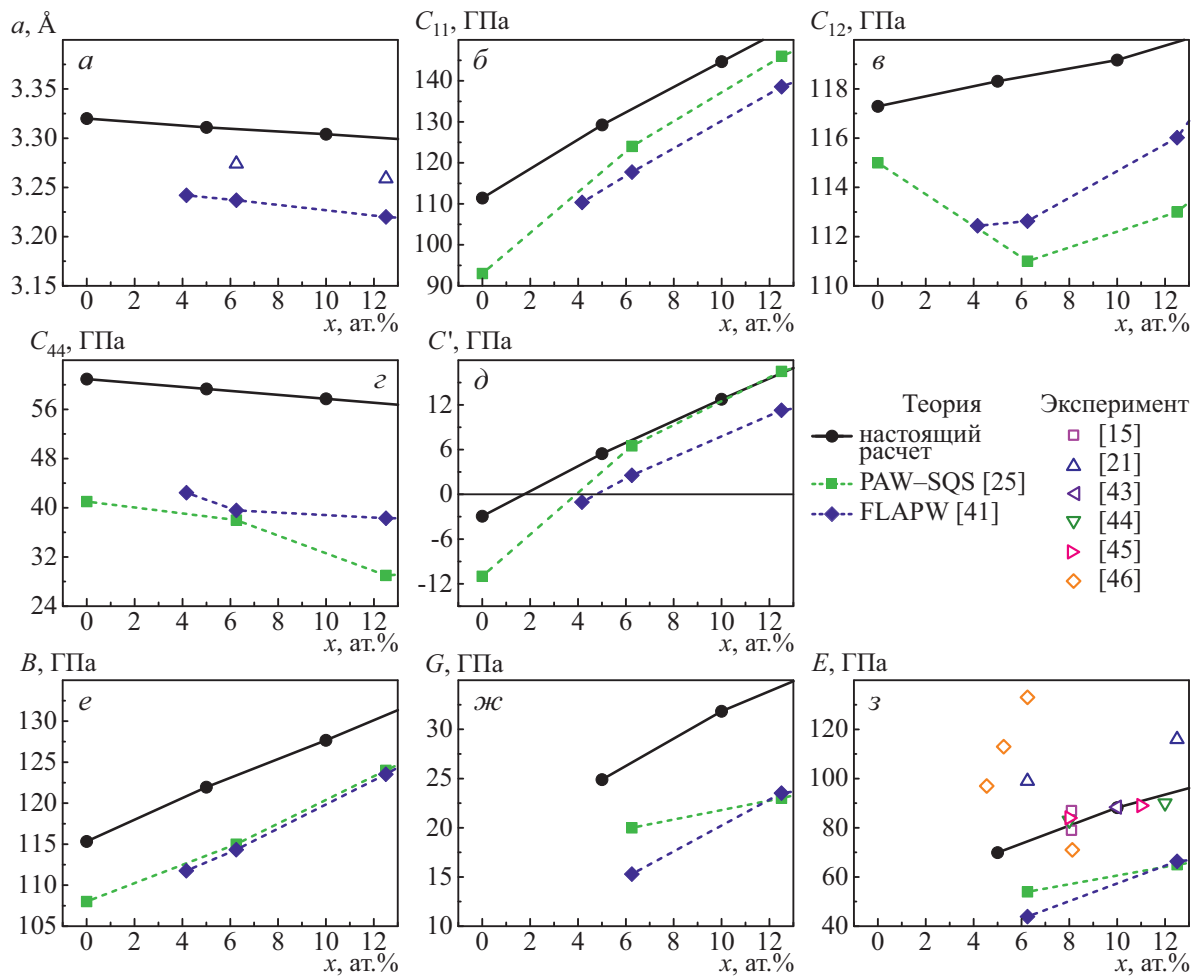


Рис. 1. Параметры решетки (а), упругие константы (б–д) и модули упругости (е–з) бинарных сплавов Ti–Mox в сопоставлении с теоретическими (заполненные символы, соединенные пунктирной линией) и экспериментальными (пустые символы) данными

ляется типичным и наблюдается для многих сплавов [19, 26]. Результаты для константы C_{12} из работы [25] демонстрируют немонокотное поведение и ее уменьшение, тогда как эта константа увеличивается с повышением концентрации Mo в настоящем расчете, что согласуется с результатом суперъядечного подхода [41]. Разница в значениях C' , полученных разными методами, существенно меньше (рис. 1д), чем для C_{ij} . Более того, при концентрации Mo более 6 ат. % настоящие значения и полученные в работе [25] совпадают.

Модули упругости, согласно формулам (1), (2), определяются только константами C' и C_{44} , поэтому в расчете ЕМТО–СРА они несколько превышают теоретические значения, полученные с использованием суперъядечного подхода (рис. 1е–з). При этом значения модуля Юнга (рис. 1з) хорошо со-

гласуются с экспериментальными данными из работ [15, 43–45]. В то же время значительно большие значения модуля Юнга, равные 97, 113 и 133 ГПа, были получены в экспериментальной работе [46] для концентраций молибдена 4.55, 5.26 и 6.25 ат. %. Однако для большей концентрации Mo, 8.125 ат. %, авторы этой же работы получили меньшее значение E (71 ГПа). Последнее удовлетворительно согласуется с результатами (79–87 ГПа) из работы [15], полученными при практически такой же концентрации 8.09 ат. %. Кроме того, значения E , полученные в работе [21], существенно ниже, чем в [46], но выше, чем в [15, 43–45], что указывает на значительный разброс в экспериментальных значениях. В заключение отметим также, что критическая концентрация Mo, при которой $C' = 0$ в работе [47], в которой использовался метод PAW–PBE, была равна

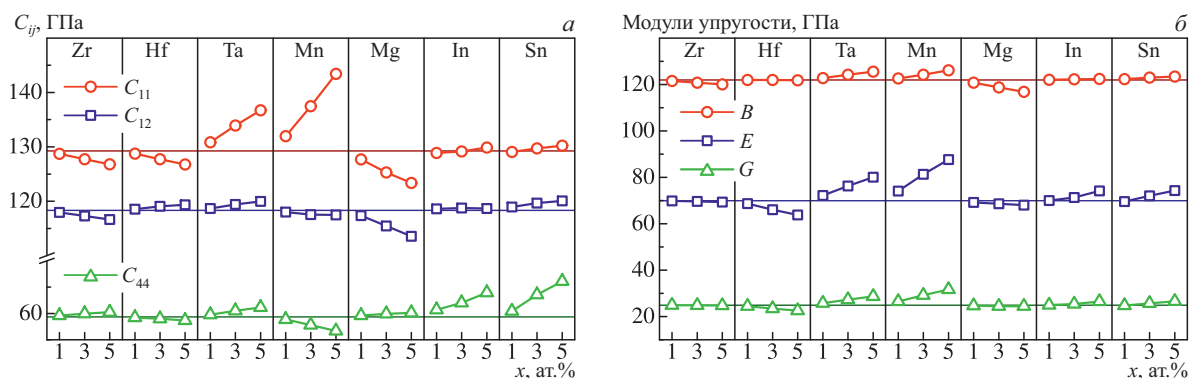


Рис. 2. Концентрационная зависимость упругих констант (а) и модулей упругости (б) сплавов Ti–Mo5–Mex. Горизонтальные линии соответствуют значениям, полученным для сплава Ti–Mo5

7.5 ат.%, тогда как в расчете ЕМТО–СРА она составляет лишь ~ 2 ат.%, а экспериментальное значение равно 5.2 ат.% [2].

Резюмируя приведенное выше, можно сказать, что как теоретические, так и экспериментальные результаты, полученные в разных работах, отличаются значительным разбросом. Однако в случае разупорядоченных сплавов модуль Юнга выше, чем для упорядоченных. В дальнейшем нам будут важны не сами значения упругих констант и модулей упругости, а тенденции в их изменении при легировании.

3.2. Тройные сплавы Ti–Mo5–Mex

3.2.1. Модули упругости

Рассмотрим влияние различных легирующих добавок на свойства β -сплава титана с 5 ат.% Мо. На рис. 2а можно видеть, что легирующие элементы по-разному влияют на упругие свойства. Например, добавление 1 ат.% Zr или Hf, металлов изоэлектронных Ti, несущественно (на ~ 0.5 ГПа) понижает константу C_{11} , и с повышением их концентрации до 5 ат.% ее понижение составляет ~ 2.5 ГПа. Поскольку ковалентные радиусы Zr и Hf больше, чем Ti на 0.12–0.13 Å, то объем ячейки с повышением концентрации примесей увеличивается. В случае Zr (Hf) константа C_{12} незначительно понижается (повышается), тогда как противоположное поведение можно видеть для C_{44} . При добавлении Ta и Mn имеет место существенный рост константы C_{11} , а изменения C_{12} и C_{44} выражены в меньшей степени. Напомним, что для ОЦК-кристалла константа C_{11} отражает жесткость связи атомов со вторыми соседями. Наличие s,p -элемента, в частности магния, напротив, ведет к ослаблению таких связей, при этом уменьшение наблюдается и для константы

C_{12} , хотя C_{44} незначительно возрастает. В случае In или Sn из-за наличия заполненной d -оболочки несущественно повышаются C_{11} и C_{12} , но значительно увеличивается C_{44} .

На рис. 2б видно, что изоэлектронный титану Zr практически не влияет на модуль Юнга, однако эффект Hf более выражен: с ростом его концентрации наблюдается понижение E , которое достигает 6 ГПа для 5 ат.% Hf. Наибольший рост наблюдается при легировании переходными Ta (10.2 ГПа) или Mn (17.7 ГПа). Добавление s,p -элементов приводит к незначительному повышению модуля Юнга для In и Sn и понижению для Mg. Как видно на рис. 3а, имеет место корреляция между модулем Юнга и изменением концентрации валентных электронов при легировании. Наибольший рост модуля Юнга, как и предполагалось, характерен для переходных металлов, причем повышение концентрации Mn на 5 ат.% ведет к практически такому же значению E , как и повышение Mo на те же 5 ат.%, хотя у Mo имеются четыре валентных электрона на d -оболочке, а у Mn на один электрон больше. В меньшей степени повышает модуль Юнга Ta с двумя электронами на d -оболочке. То есть можно сделать вывод, что в случае переходных металлов имеет место электронный фактор. Влияние Mg и In противоположно влиянию d -элементов. В этом случае, чем больше атомная концентрация s,p -элемента, тем меньше электронная концентрация e/a сплава. Однако в случае Mg модуль Юнга понижается, а для In – повышается. Поскольку Sn имеет то же количество валентных электронов, что и Ti, то концентрация e/a остается неизменной, как и в случае Zr и Hf, которые не приведены на рис. 3а. Объяснить повышение модуля Юнга можно наличием у In и Sn заполненной d -оболочки, что предполагает поведение, подобное переходным металлам, но менее выраженное.

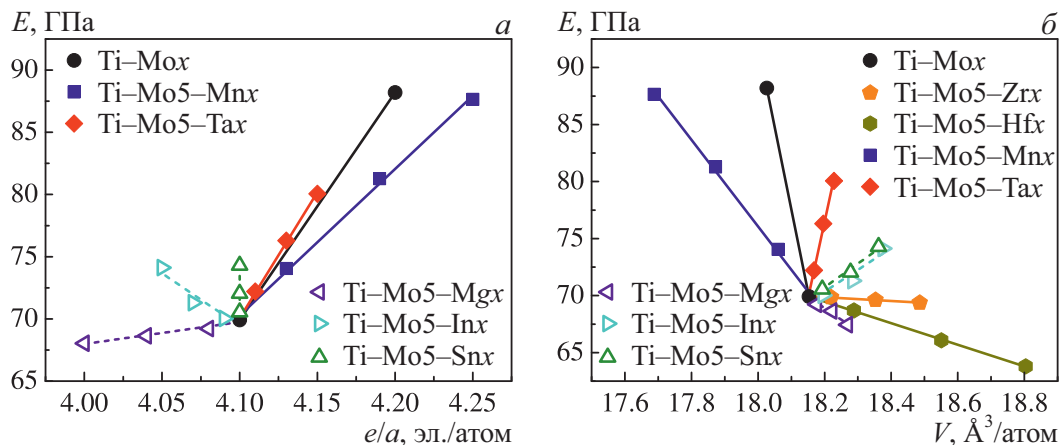


Рис. 3. Корреляция модуля Юнга с числом валентных электронов в расчете на атом (а) и с объемом, приходящимся на атом (б)

Рассмотрим влияние размерного эффекта на модуль Юнга. Наибольшее изменение объема, как видно на рис. 3б, наблюдается в случае легирования Hf, хотя его ковалентный радиус на 0.01 Å меньше, чем у циркония. Такое поведение указывает на ослабление связей в сплаве. Отметим, что подобный эффект наблюдался в тройных сплавах состава $\text{XU}_3\text{Ti}_{11}$ [47], для расчета которых использовалась модель «кластер плюс атом клея» и объяснялось появлением разрыхляющих состояний на кривых заселенности кристаллических орбиталей Гамильтона (СОНР). В случае s, p -элементов с увеличением их концентрации наблюдается повышение атомного объема сплавов, но в отличие от Zr и Hf последнее ведет к понижению модуля Юнга лишь в случае Mg. Таким образом, понижение модуля Юнга при легировании Zr, Hf и Mg в основном обусловлено размерным эффектом, тогда как изменение модуля Юнга при легировании In или Sn будет определяться конкуренцией этих двух факторов.

3.2.2. Электронная структура

Обсудим локальные плотности электронных состояний (ПЭС) изученных сплавов. На рис. 4а приведены ПЭС тройного сплава с Zr для двух концентраций (1 и 5 ат. %). Видно, что все локальные ПЭС имеют двухпиковую структуру, при этом первый пик титана в интервале энергий от -1.0 до 1.0 эВ имеет локальный минимум, в котором расположен уровень Ферми. Второй пик Ti в интервале энергий от -3.0 до -1.2 эВ существенно ниже по высоте. Энергетическая псевдощель расположена в районе -1.1 эВ. Локальные ПЭС Zr имеет подобный вид, однако первый пик существенно ниже по высо-

те, чем соответствующий пик Ti. Локальные ПЭС Mo сдвинуты под уровень Ферми (на 0.8 эВ), поскольку у него на два электрона больше, чем у Ti. Хотя второй пик ПЭС Mo расположен в том же интервале, что и пики Ti и Zr, его максимум также сдвинут на ~ 0.5 эВ относительно пика Ti. Локальные ПЭС тройного сплава с Hf имеют подобный вид (рис. 4б). В случае Zr влияние концентрации практически несущественное, тогда как оно более выражено в сплавах с Hf, что видно из сравнения нижних панелей, на которых приведены разности ПЭС для двух концентраций. Число состояний на уровне Ферми ($N(E_F)$) повышается не только за счет повышения состояний Hf, но и состояний Ti и Mo за счет их гибридизации с Hf (рис. 4б). Данное увеличение $N(E_F)$ свидетельствует о дестабилизации сплава с Hf при повышении его концентрации, что отражается на понижении константы C' с 5.1 до 3.7 ГПа. Интересно, что C' в случае сплава с Zr изменяется лишь на ~ 0.3 ГПа. Вместе с тем число состояний на правом склоне второго пика локальных ПЭС сплавов с Hf незначительно увеличивается, тогда как на левом склоне уменьшается.

В работе [48], в которой изучались трех- и четырехкомпонентные сплавы титана с Nb и s, p -металлами (Al, Ga, In, Sn), изменения низколежащих связующих состояний в интервале от -3.0 до -1.5 эВ авторы связывали с изменением константы C_{44} . При этом они считали, что понижение состояний при энергиях -1.0 эВ, где находится первый пик Mo, должно приводить к повышению связующих состояний (второй пик), т.е. к стабилизации ОЦК-структуры за счет гибридизации состояний Nb с простыми металлами. Понижение константы C'

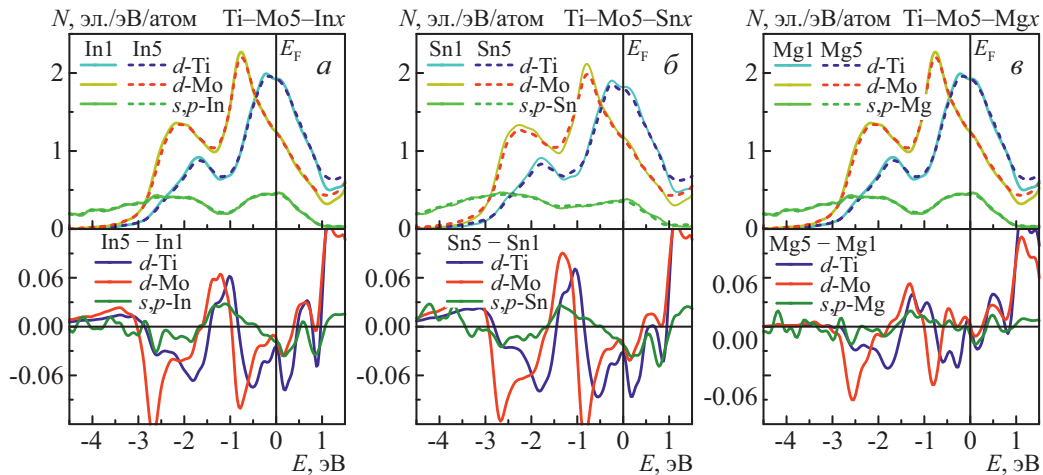


Рис. 4. Локальные плотности электронных состояний (верхняя панель) и разница между ними (нижняя панель) для сплавов Ti-Mo5-In1 и Ti-Mo5-In5 (а), Ti-Mo5-Sn1 и Ti-Mo5-Sn5 (б), Ti-Mo5-Mg1 и Ti-Mo5-Mg5 (в)

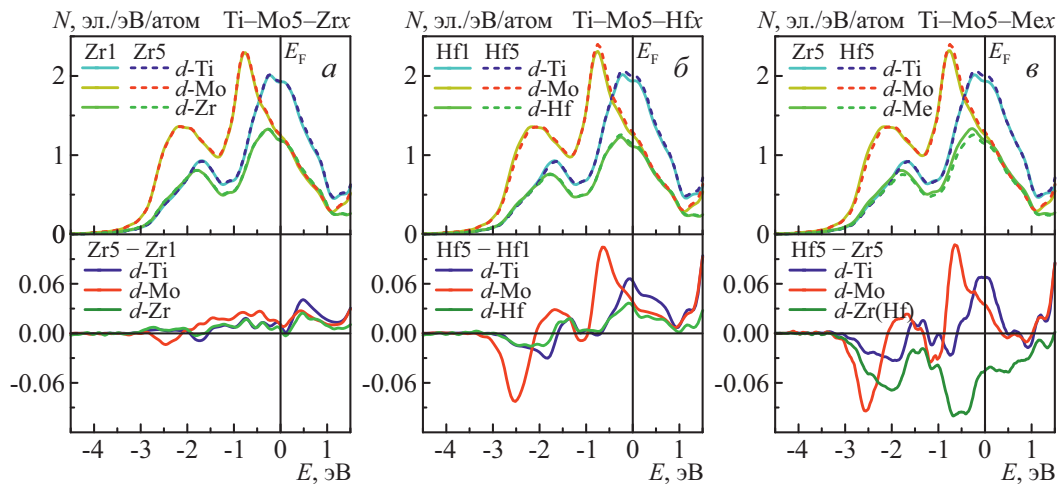


Рис. 5. Локальные плотности электронных состояний (верхняя панель) и разница между ними (нижняя панель) для сплавов Ti-Mo5-Zr1 и Ti-Mo5-Zr5 (а), Ti-Mo5-Hf1 и Ti-Mo5-Hf5 (б), Ti-Mo5-Zr5 и Ti-Mo5-Hf5 (в)

связывалось этими же авторами с понижением состояний s,p -металлов при энергиях в интервале от -1.5 до 0.5 эВ. Следует отметить, что в работе [48] сопоставлялись сплавы с разным содержанием Nb (24.2 и 21.1 ат. %) и одинаковым содержанием s,p -элементов, а также трех- и четырехкомпонентные сплавы, когда содержание Nb было одним и тем же, а суммарная концентрация двух s,p -элементов в четырехкомпонентном сплаве была равна концентрации одного s,p -элемента в тройном сплаве. Таким образом, обратная связь констант C_{44} и C' объяснялась противоположным изменением высоты пиков при легировании s,p -элементами. Однако изменения числа состояний под кривыми ПЭС оценивались не точно, а по форме кривых, при этом разбиение кривых на два пика достаточно условно. Кроме

того, как показано выше, увеличение состояний на уровне Ферми указывает на дестабилизацию сплава и, как следствие, понижение C' . В нашем случае тройного сплава с Hf, наряду с понижением C' , имеет место незначительное (на 0.6 ГПа) понижение константы C_{44} . Разности локальных ПЭС при двух концентрациях Hf показывают, что состояния в интервале энергий от -1.0 до 1.0 эВ увеличиваются, а при энергиях в интервале от -3.0 до -2.0 эВ, напротив, понижаются. Необходимо также отметить увеличение числа состояний в районе псевдощели.

Как видно на рис. 5а, в случае In увеличение ПЭС происходит в районе псевдощели, а число состояний в обоих пиках незначительно понижается, что должно указывать на увеличение C' и уменьшение C_{44} . В то же время в реальных расчетах

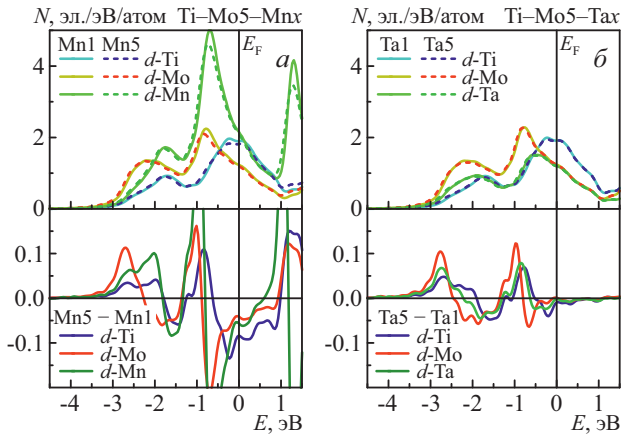


Рис. 6. Локальные плотности электронных состояний (верхняя панель) и разница между ними (нижняя панель) для сплавов Ti-Mo5-Mn1 и Ti-Mo5-Mn5 (а), Ti-Mo5-Ta1 и Ti-Mo5-Ta5 (б)

C' повышается на 0.5 ГПа, а C_{44} увеличивается на 3.3 ГПа. Последнее указывает, что изменение пиков не всегда корректно может описывать изменение упругих констант, поскольку часть гибридизированных состояний может быть локализована в области псевдощели. Аналогичное поведение имеет место в случае Sn (рис. 5б), хотя увеличение C' пренебрежимо мало (~ 0.03 ГПа). Повышение концентрации магния в основном приводит к понижению состояний обоих пиков (рис. 5в), лишь в районе псевдощели наблюдается рост гибридизированных состояний. В этом случае константа C_{44} повышается, а C' понижается, хотя и не очень значительно (на 0.3 ГПа).

На рис. 6а приведены локальные ПЭС для сплавов с Mn. В этом случае с ростом концентрации переходного металла $N(E_F)$ понижается, тогда как число связующих состояний ниже энергии -2 эВ повышается. В результате C' повышается с 7.0 до 13.0 ГПа, а C_{44} понижается на 2.2 ГПа, при этом в сплавах с Ta с повышением его концентрации увеличиваются обе константы (рис. 6б). Поскольку Ta является β -стабилизатором, то его добавление приводит к стабилизации β -фазы. Таким образом, из приведенного выше обсуждения можно сделать вывод, что в случае переходных металлов возможно как одинаковое, так и противоположное изменение констант C' и C_{44} .

3.2.3. Анизотропия модуля Юнга

Расчеты упругой анизотропии необходимы для понимания различий в упругих свойствах вдоль кристаллографических направлений, которые обу-

словлены разницей в межатомных связях. В случае кубических кристаллов значение модуля Юнга вдоль направления $\langle hkl \rangle$, которому соответствуют направляющие косинусы $n_1 = h/m$, $n_2 = k/m$ и $n_3 = l/m$, где $m = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, может быть рассчитано по следующей формуле [49]:

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2 \left(S_{11} - S_{12} - \frac{S_{44}}{2} \right) \times (n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_1^2 n_3^2), \quad (3)$$

где S_{ij} — константы упругой податливости.

Для кубических кристаллов важными являются значения модуля Юнга вдоль трех направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, выражения для которых через упругие константы имеют следующий вид [50]:

$$E_{\langle 100 \rangle} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}, \quad (4)$$

$$E_{\langle 110 \rangle} = \left\{ \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{C_{44}} - \frac{2}{C_{11} - C_{12}} \right) \right\}^{-1}, \quad (5)$$

$$E_{\langle 111 \rangle} = \left\{ \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{C_{44}} - \frac{2}{C_{11} - C_{12}} \right) \right\}^{-1}. \quad (6)$$

На рис. 7а показаны изменения модуля Юнга вдоль трех направлений для разупорядоченных сплавов Ti-Mo5-Mex. Видно, что практически для всех рассмотренных сплавов значения $E_{\langle 100 \rangle}$ являются наименьшими, а $E_{\langle 111 \rangle}$ — наибольшими. Аналогичная тенденция наблюдается и в случае бинарных сплавов Ti-Me [19]. Однако в бинарных сплавах при высоких концентрациях второго компонента характер анизотропии может изменяться, и $E_{\langle 100 \rangle}$ становится больше, чем $E_{\langle 111 \rangle}$. В рассмотренных тройных сплавах такой переход не наблюдается, однако с ростом содержания Mn происходит существенное увеличение $E_{\langle 110 \rangle}$, что приводит к понижению коэффициента анизотропии $A = (E_V - E_R)/(E_V + E_R) \cdot 100\%$ (рис. 7б). В сплавах с Ta данная тенденция также имеет место, но выражена в меньшей степени (рис. 7а). Все остальные рассмотренные легирующие элементы приводят к повышению анизотропии, хотя эффект s,p -элементов в сплавах Ti-Mo5-Mex слабо выражен.

Таким образом, несмотря на то, что поликристаллический модуль Юнга для рассмотренных

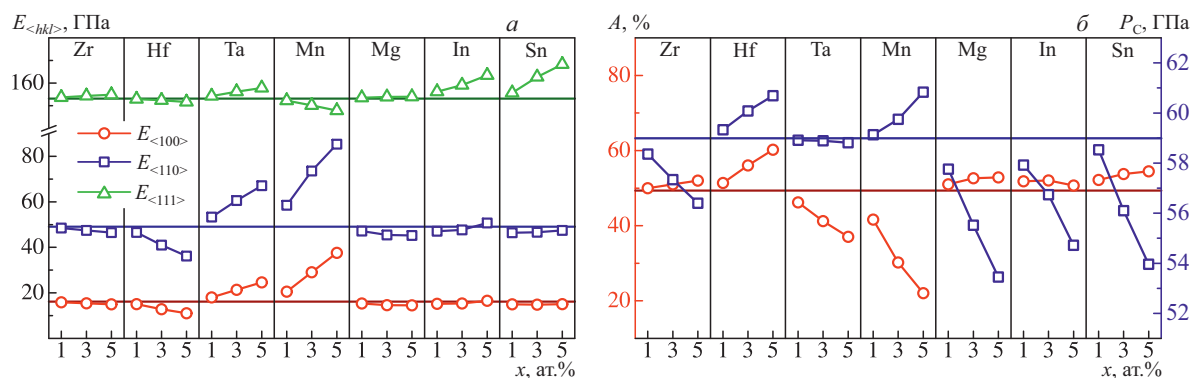


Рис. 7. Значения модуля Юнга вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ (а), а также коэффициента анизотропии и давления Коши (б) для сплавов Ti-Mo5-Mex. Горизонтальные линии соответствуют значениям, полученным для сплава Ti-Mo5

тройных сплавов не опускается ниже 50 ГПа, его значения для направления $\langle 100 \rangle$ не превышают 20 ГПа, за исключением сплавов с Ta или Mn. Необходимо подчеркнуть, что высокая анизотропия модуля Юнга обусловлена низкими значениями $E_{\langle 100 \rangle}$, а не формированием направленных ковалентных связей в рассмотренных сплавах. Именно поэтому для сплавов с Hf получены достаточно высокие значения A ($\sim 60\%$). Косвенно оценить степень направленности связей можно с помощью давления Коши ($P_C = C_{12} - C_{44}$), отрицательные значения которого характерны для данного типа связей. Для всех рассмотренных сплавов $P_C > 0$ (рис. 7б), что подтверждает сделанный выше вывод. В то же время наименьшие значения P_C получены для сплавов с Mg, In и Sn. В заключение отметим, что материал имплантатов не должен демонстрировать изотропность упругих свойств, поскольку их использование предполагает замещение сильно анизотропной костной ткани.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЕМТО-СРА изучены упругие свойства разупорядоченных тройных титановых сплавов на основе Ti-Mo5, легированных переходными (Zr, Hf, Ta, Mn) и простыми (Mg, In, Sn) металлами. Добавление третьего компонента изоэлектронного титану (Zr и Hf) в сплав Ti-Mo5 способствует понижению E из-за увеличения параметра решетки и ослабления химических связей вследствие больших атомных радиусов этих металлов по сравнению с титаном, при этом данный эффект сильнее выражен для Hf, чем для Zr. Более выраженное ослабление химических связей в случае сплавов с гафнием обусловлено те-

ми же факторами, что и в случае упорядоченных сплавов: большее число разрыхляющих состояний, чем для сплавов с цирконием. Размерный эффект также играет ключевую роль и в случае Mg. Добавление переходных металлов с большим числом валентных d -электронов (Ta, Mn), чем у Ti, увеличивает ковалентность межатомных связей, что повышает жесткость сплава и значения модуля Юнга, т.е. доминирующим оказывается электронный фактор. Легирование s,p -элементами, такими как In или Sn, с заполненными d -зонами ведет к незначительному увеличению модуля Юнга, несмотря на понижение (In) или неизменность (Sn) электронной концентрации и повышение параметра решетки.

Показано, что для рассмотренных легирующих добавок, за исключением Ta и Mn, модуль Юнга в направлении $\langle 100 \rangle$ не превышает 20 ГПа. При увеличении содержания Ta или Mn происходит существенный рост $E_{\langle 100 \rangle}$, что вызывает понижение анизотропии модуля Юнга. Другие легирующие элементы, напротив, повышают анизотропию E по сравнению с бинарными сплавами.

Таким образом, ключевыми факторами, способствующими понижению модуля Юнга, являются увеличение параметра решетки и меньшее изменение электронной концентрации по сравнению с соответствующей для бинарного сплава, за исключением Mg. В последнем случае понижение электронной концентрации ведет к понижению модуля Юнга. Дальнейшее понижение поликристаллического модуля Юнга может быть достигнуто легированием Nb. Так, понижение содержания Mo за счет Nb позволяет получить $E = 51$ ГПа в сплаве Ti-Mo2.5-Nb15-Hf5 по сравнению с $E = 64$ ГПа в сплаве Ti-Mo5-Hf5. Кроме того, легирование только ниобием и добавками, рассмотренными в настоящей работе,

позволяет, согласно нашим предварительным расчетам, понизить значение модуля Юнга для сплавов Ti-Nb25-Mex примерно на 10 ГПа. Изменение фазового состава (добавление низкомолекулярной α'' -фазы) или понижение числа связей при повышении концентрации вакансий также может позволить дополнительно понизить модуль Юнга.

Благодарности. Расчеты выполнены с помощью программы ЕМТО 5.7, предоставленной Л. Витосом (L. Vitos), Королевский институт технологии, Швеция.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема FWRW-2026-0008.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
2. G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium*, Springer, Berlin (2007).
3. D. Banerjee and J. C. Williams, *Acta Mater.* **61**, 844 (2013).
4. M. Niinomi, *Mater. Sci. Eng. A* **243**, 231 (1998).
5. M. Long and H. J. Rack, *Biomater.* **19**, 1621 (1998).
6. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, *Prog. Mater. Sci.* **54**, 397 (2009).
7. M. Niinomi, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **1**, 30 (2008).
8. Z. Yu, *Titanium Alloys for Biomedical Development and Applications: Design, Microstructure, Properties, and Application*, Elsevier, Amsterdam (2022).
9. K. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* **213**, 134 (1996).
10. А. Г. Илларионов, Н. В. Шетников, С. М. Илларионова, А. А. Попов, ФММ **118**, 286 (2017) [A. G. Illarionov, N. V. Shchetnikov, S. M. Illarionova, and A. A. Popov, *Phys. Met. Metall.* **118**, 272 (2017)].
11. A. Biesiekierski, J. Wang, M. A. Gepreel, and C. Wen, *Acta Biomater.* **8**, 1661 (2012).
12. С. В. Скупневский и Д. В. Иванов, Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание **17**, 110 (2023) [S. V. Skupnevskiy and D. V. Ivanov, *J. New Med. Technol.*, eEd. **17**, 110 (2023)].
13. E. A. Trofimov, R. Ya. Lutfullin, and R. M. Kashaev, *Lett. Mater.* **5**, 67 (2015).
14. H. Ledbetter, H. Ogi, S. Kai, S. Kim, and M. Hirao, *J. Appl. Phys.* **95**, 4642 (2004).
15. А. Г. Илларионов, А. Г. Нежданов, С. И. Степанов, Г. Муллер-Камский, А. А. Попов, ФММ **121**, 411 (2020) [A. G. Illarionov, A. G. Nezhdanov, S. I. Stepanov, G. Muller-Kamskii, and A. A. Popov, *Phys. Met. Metall.* **121**, 367 (2020)].
16. В. В. Тетюхин, Н. Ю. Таренкова, И. Ю. Пузаков, М. А. Корнилова, Патент РФ 2479657 C2 (2013) [V. V. Tetjukhin, N. Ju. Tarenkova, I. Ju. Puzakov, and M. A. Kornilova, Patent RU 2479657 C2 (2013)].
17. W. F. Ho, *J. Alloys Compd.* **464**, 580 (2008).
18. А. Г. Илларионов, С. В. Гриб, С. М. Илларионова, А. А. Попов, ФММ **120**, 161 (2019) [A. G. Illarionov, S. V. Grib, S. M. Illarionova, and A. A. Popov, *Phys. Met. Metall.* **120**, 150 (2019)].
19. С. О. Каспарян, А. В. Бакулин и С. Е. Кулькова, Физ. мезомех. **28**, 54 (2025) [S. O. Kasparyan, A. V. Bakulin, and S. E. Kulkova, *Phys. Mesomech.* **28**, 324 (2025)].
20. Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, *Materials* **7**, 1709 (2014).
21. Q. Wang, C. Ji, Y. Wang, J. Qiang, and C. Dong, *Metall. Mater. Trans. A* **44**, 1872 (2013).
22. H. Ikehata, N. Nagasako, T. Furuta, A. Fukumoto, K. Miwa, and T. Saito, *Phys. Rev. B* **70**, 174113 (2004).
23. Q. M. Hu, S. J. Li, Y. L. Hao, R. Yang, B. Johansson, and L. Vitos, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 121902 (2008).
24. Ch. E. Lekka, J. J. Gutiérrez-Moreno, and M. Calin, *J. Phys. Chem. Solids* **102**, 49 (2017).
25. C. Marker, S. L. Shang, J. C. Zhao, and Z. K. Liu, *Comput. Mater. Sci.* **142**, 215 (2018).
26. N. Skripnyak, Diss., Linköping University, Linköping (2020).
27. N. V. Skripnyak, A. V. Ponomareva, M. P. Belov, and I. A. Abrikosov, *Mater. Des.* **140**, 357 (2018).
28. K. Shitara, K. Yokota, M. Yoshiya, J. Umeda, and K. Kondoh, *Mater. Sci. Eng. A* **843**, 143053 (2022).
29. L. Vitos, *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMT0 Method and Applications*, Springer, London (2007).
30. O. K. Andersen, O. Jepsen, and G. Krier, in *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations*, ed. by V. Kumar, O. K. Andersen, A. Mookerjee, World Science, Singapur (1994), p. 63.

31. L. Vitos, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **87**, 156401 (2001).
32. O. K. Andersen, C. Arcangeli, R. W. Tank, T. Dasgupta, G. Krier, O. Jepsen, and I. Dasgupta, in *Tight-Binding Approach to Computational Materials Science*, ed. by P. E. A. Turchi, A. Gonis, L. Colombo, MRS, Warrendale (1997), p. 3.
33. A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, Phys. Rev. B **65**, 353 (1990).
34. J. Kollár, L. Vitos, and H. L. Skriver, in *Electronic Structure and Physical Properties of Solids: The Uses of the LMTO Method*, ed. by H. Dreyssé, Springer, Berlin (2000), p. 85.
35. L. Vitos, J. Kollár, and H. L. Skriver, Phys. Rev. B **55**, 13521 (1997).
36. P. Korzhavyi, A. V. Ruban, I. A. Abrikosov, and H. L. Skriver, Phys. Rev. B **51**, 5773 (1995).
37. V. L. Moruzzi and J. F. Janak, Phys. Rev. B **37**, 790 (1988).
38. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Springer, Wiesbaden (1966).
39. A. Reuss, ZAMM **9**, 49 (1929).
40. R. Hill, Proc. Phys. Soc. London, Sect. A **65**, 349 (1952).
41. Q. Yao, J. Sun, H. Xing, and W. Guo, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. **17**, 1417 (2007).
42. K. Schwarz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen, Comput. Phys. Commun. **147**, 71 (2002).
43. D. Raabe, B. Sander, M. Friák, D. Ma, and J. Neugebauer, Acta Mater. **55**, 4475 (2007).
44. W. Zhang, Y. Liu, H. Wu, M. Song, T. Zhang, X. Lan, and T. Yao, Mater. Char. **106**, 302 (2015).
45. R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM Int., Mater. Park (1994).
46. N. Moshokoa, L. Raganya, B. A. Obadele, R. Machaka, and M. E. Makhatha, Int. J. Adv. Manuf. Technol. **111**, 1237 (2020).
47. С. О. Каспарян, А. В. Бакулин и С. Е. Кулькова, Изв. вузов. Физика **65**, 42 (2022) [S. O. Kasparyan, A. V. Bakulin, and S. E. Kulkova, Izvestiya Vuzov. Fizika **65**, 42 (2022) [in Russian]].
48. P. Kwasniak, J. S. Wróbel, and H. Garbacz, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. **88**, 352 (2018).
49. J. J. Wortman and R. A. Evans, J. Appl. Phys. **36**, 153 (1965).
50. Y. W. Zhang, S. J. Li, E. G. Obbard, S. C. Wang, Y. L. Hao, and R. Yang, Acta Mater. **59**, 3081 (2011).

Influence of Alloying Elements on the Elastic Properties of β -Ti

S. O. Kasparyan^{1,2}, A. V. Bakulin¹, S. E. Kulkova¹

¹ Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, RAS
634055, Tomsk, Russia

² National Research Tomsk State University
634050, Tomsk, Russia

Abstract

The elastic properties of disordered ternary Ti–Mo5 alloys containing small additions of up to 5 at. % transition and simple metals were calculated using the exact muffin-tin orbital method in the coherent potential approximation (EMTO–CPA). It was found that the addition of Zr, Hf, and Mg weakens interatomic bonds and reduces Young’s modulus, whereas an increase in the electron concentration upon alloying with Mn and Ta leads to an increase in Young’s modulus due to an increased covalent contribution to the interatomic interaction. Alloying *s*, *p*-elements with a completely filled *d*-shell (In, Sn) induce a slight increase in Young’s modulus, despite a decrease (In) or unchanged (Sn) in the electron concentration and an increase in the lattice parameter. A strong anisotropy of the Young’s modulus was revealed: $E_{\langle 100 \rangle} < E_{\langle 110 \rangle} < E_{\langle 111 \rangle}$, while minimum values of about 20 GPa can be achieved in the $\langle 100 \rangle$ -direction for all Ti–Mo5–Me x alloys, with the exception of Ta and Mn, which in turn reduce the elastic anisotropy.

Keywords: titanium alloys, chemical disorder, alloying, elastic properties, *ab initio* calculations