

Никитин Никита Юрьевич

«Исследование из первых принципов, влияния релаксации на образование упорядоченных растворов замещения в системе алюминий - переходные металлы»

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва 2012

Работа выполнена на кафедре теоретической физики и квантовых технологий
Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Ю. А. Абузин

Научный консультант: Научный сотрудник
«Института исследований железа ГмбХ
общества Макса Планка», Дюссельдорф,
Германия, к. т.н. Р. А. Назаров

Официальные оппоненты:

1. Доктор технических наук, Д. Е. Капуткин (НИТУ «МИСиС»)
2. Доктор физико-математических наук, профессор С. А. Лурье (ВЦ РАН)

Ведущая организация:

Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Защита состоится 1 ноября 2012 г. В 15³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д
212.132.08 при НИТУ «МИСиС» по

Адресу 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4, ауд. Б-607

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «__» сентябре 2012 года

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.132.08,

Доктор физико-математических наук,

Профессор



С. И. Мухин

Актуальность работы

Прогнозирование межатомных расстояний и параметров решетки для твердых растворов является наиболее актуальной задачей исследований в области теоретического и практического материаловедения. Кроме структурных изменений, происходящих при образовании упорядоченных растворов замещения, существует проблема качественного описания поведения энергии химической связи (энергии когезии в формулировке Киттеля), а также энергии растворения и детализации этапов растворения, для дальнейшего изучения точечных дефектов. Все описанные параметры необходимо рассматривать в пределе при абсолютной температуре, стремящейся к нулю, так как только в этом случае можно установить максимальную энергию химической связи, реализуемую электронной подсистемой компонентов входящих в твердый раствор. Для этих целей требуется применение вычислительных методов на базе электронной теории металлов. Так как их наибольшим достоинством является хорошее описание зонной структуры металлов и энергий химического взаимодействия атомов. Используя при этом минимальное количество входных параметров, таких как атомный номер химического элемента, в периодической таблице и кристаллическую структуру твердого тела и позволяют определить параметры кристаллической решетки, межатомные расстояния и основные закономерности изменения полной энергии системы, обусловленные релаксационными процессами. Что способствует дальнейшему переходу к полуэмпирическим методам для количественной оценки большинства термодинамических величин.

Цель работы

Методами электронной теории металлов из первых принципов установить влияние релаксации на образование упорядоченных растворов замещения на примере систем «Al – переходные металлы».

Задачи, решаемые в рамках поставленной цели

1. Установить влияние релаксации на изменение межатомного расстояния в первой координационной сфере и изменение суперячейки в системах Al-d переходные металлы.
2. Установить влияние релаксации на энергию растворения и парциальную мольную энергию когезии.
3. Выявить тип релаксации, дающий максимальный вклад в энергию растворения и парциальную мольную энергию когезии (энергию химической связи).
4. Выявить закономерности влияния легирующих элементов на энергию релаксации и энергию растворения.
5. Установить влияние атомов переходных d металлов на энергию когезии (химической связи) в алюминии.
6. Установить перечень легирующих элементов наиболее активно влияющих на энергию релаксации, энергию растворения и энергию когезии.

Научная новизна

В качестве характеристик определяющих сплавообразование предложено использовать такие термодинамические величины как:

1. Энергия релаксации
2. Энергия растворения
3. Парциальная мольная энергия когезии
4. Энергия Ферми - Химический потенциал
5. Плотность состояний на уровне Ферми

В работе впервые введена систематизация понятия релаксации и предложен способ вычисления энергии релаксации на основе известных полных энергий (как функций состояния системы). Выделен тип релаксации, дающий максимальный вклад в полную энергию системы. На основании предложенной систематизации выделены элементы, максимально влияющие на изменение плотности состояний на уровне Ферми, в сплавах на основе алюминия и предложена стадийность процесса растворения. Дальнейший анализ на основе парциальной мольной энергии когезии в зависимости от типа легирующего элемента и типа релаксации позволяет выделить группу элементов максимально влияющих на энергию когезии (энергию химической связи) сплавов и установить влияние релаксации на парциальную мольную энергию когезии. Анализ изменения энергии Ферми в зависимости от типа релаксации в сочетании с трактовкой энергии Ферми, как химического потенциала системы при абсолютной температуре системы стремящейся к нулю позволил выделить ряд элементов способствующих низкотемпературной стабильности сплавов. Анализ изменений плотности состояний на уровне Ферми в зависимости от примесного элемента и типа релаксации позволил установить наличие корреляции между энергией химической связи (энергией когезии), энергией релаксации и энергией растворения за счет перераспределения электронной плотности и сдвига уровня Ферми.

Практическая значимость работы

1. Применение вычислений из первых принципов с введением систематизации релаксации позволило напрямую предсказывать межатомные расстояния и изменение параметров решетки для твердых растворов, не прибегая к полуэмпирическим поправкам.
2. Комплексный анализ поведения межатомного расстояния, параметров решетки, энергии релаксации и энергии растворения позволяет напрямую прогнозировать образование твердых растворов замещения алюминия с переходными металлами. Данные прогнозы хорошо согласуются с ранее существовавшими эмпирическими правилами образования твердых растворов замещения, но являются более информативными.
3. Исследования по поведению энергии Ферми и поведению плотности электронных состояний позволило установить дополнительный механизм накопления энергии при механохимической активации.
4. Совмещенный анализ парциальной мольной энергии когезии и энергии релаксации позволил сформулировать концепцию легирования алюминия в процессе высокоэнергетической обработки, а выделение стадий процесса растворения позволило оптимизировать процесс энергонакопления в ходе механоактивации сплавов на основе алюминия.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Основным вкладом за счет которого повышается стабильность упорядоченных растворов замещения, является локальная атомная релаксация при замещении ато-

ма матрицы атомом примеси. Это приводит к выводу, что наличие примеси в матрице способствует повышению стабильности матрицы за счет внесения примесью дополнительной энергии химического взаимодействия. Вычисленные из первых принципов значения межатомных расстояний в первой координационной сфере и параметры решетки в системах алюминий переходные d металлы находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями.

2. Рассмотрение поведения энергии Ферми и плотности состояний на уровне Ферми позволяют установить причины изменения межатомного расстояния и повышения стабильности сплавов. А применение вычислений из первых принципов при абсолютной температуре равной нулю, позволяют снять влияние энтропийного фактора и рассматривать причины связанные только с электронной подсистемой упорядоченных растворов замещения представленных в работе.
3. Полученные в результате зависимости поведения изменений межатомных расстояний в первой координационной сфере, параметра решетки, энергии релаксации, энергии растворения, парциальной мольной энергии когезии и химического потенциала (энергии Ферми) в зависимости от типа примеси позволяют выделить элементы, наиболее значимо влияющие на перечисленные величины.
4. Рассмотрение этапов растворения примеси приводит к установлению механизма повышения стабильности системы за счет введения примесей d металлов в матрицу алюминия.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы представлены на:

1. Третья Всероссийская молодежная конференция «Функциональные материалы и высокочистые вещества», 29 мая-1 июня, г. Москва, ИМЕТ РАН, 2012 г.
2. 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials, 18-22 June, Moscow, NUST "MISIS", 2012

Структура и объем диссертации

Материалы диссертации изложены на 163 страницах машинного текста, содержат 50 рисунков, 19 таблиц, библиографический список содержит 109 наименований. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы.

Краткое содержание работы

Методика проведения исследований

Исследования влияния релаксации на сплавообразование в системе алюминий-примесь проводились на основе теории функционала электронной плотности и метода PAW потенциалов внедренных в программный код VASP. При выборе приближения для учета обменно-корреляционных эффектов критерием являлось минимальное отклонение рассчитанного параметра решетки от экспериментально найденного значения в Al. Так в случае обобщенного градиентного приближения (GGA) с обменно-корреляционный функционалом PW91 отклонение составило 0.1%, а в приближении локальной плотности (LDA) - 1.2%. В соответствии с этим для всех дальнейших вычислений было выбрано GGA-PW91. Ввиду малости отклонения расчетного параметра решетки от экспериментального значения для всех расчетов использовалось экспериментальное значение параметра кристаллической решетки, равное 4.049 Å. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием схемы Монкхорста-Пакка с сеткой k-точек 8x8x8. Так же на всех примесях d элементов задавался начальный магнитный момент, равный 1.0 μ_B . Для вычисления сплава на основе алюминия использовалась суперячейка с 64 атомами и одним атомом примеси.

Основные результаты работы

Для прогнозирования межатомного расстояния и параметров решетки твердых растворов, как правило, применяются полуэмпирические методы моделирования, основанные на представлении о радиусах атомов в твердом теле. В связи с этим было сформулировано два правила в рамках, которых оценивается вероятность образования твердых растворов:

1. Правило Юм-Розери – образование твердого раствора наиболее вероятно, если различия в атомных радиусах матрицы и легирующего элемента не превышают 15%.
2. Эмпирическое правило, сформулированное в работе [1], которое говорит о вероятности образования твердого раствора замещения при 5% отклонении атомов матрицы от атомов легирующего элемента.

В таблице 1 представлены значения атомных радиусов d переходных металлов и алюминия, по различным системам представления, а так же значения отклонений радиусов матрицы алюминия от радиусов примесей в представлении Слэтера (J. C. Slater) [2]. Применение данного типа представлений атомных радиусов является предпочтительным, введу его наибольшей общности [3].

Таблица 1. Значения эмпирических атомных радиусов по Слэтеру легирующих элементов и их отклонения от эмпирического атома алюминия.

Элемент	Эмпирический атомный радиус, A[2]	Отклонения атомных радиусов примесей от радиуса атома Al
Чистый алюминий		
Al	1.25	0
3d		
Sc	1.60	-0.28
Ti	1.40	-0.12
V	1.35	-0.08
Cr	1.40	-0.12
Mn	1.40	-0.12
Fe	1.40	-0.12
Co	1.35	-0.08
Ni	1.35	-0.08
Cu	1.35	-0.08
Zn	1.35	-0.08
4d		
Y	1.8	-0.44
Zr	1.55	-0.24
Nb	1.45	-0.16
Mo	1.45	-0.16
Tc	1.35	-0.08
Ru	1.30	-0.04
Rh	1.35	-0.08
Pd	1.40	-0.12
Ag	1.60	-0.28
Cd	1.55	-0.24
5d		
Hf	1.55	-0.24
Ta	1.45	-0.16
W	1.35	-0.08
Re	1.35	-0.08
Os	1.30	-0.04
Ir	1.35	-0.08
Pt	1.35	-0.08
Au	1.35	-0.08
Hg	1.50	-0.20

Из представленных в таблице 1 данных следует, что правило Юм-Розери является более общим и включает в себя большее количество элементов. Отклонения радиусов атомов легирующих элементов, от атомов примесей демонстрирует согласие со вторым правилом, только в случае таких элементов, как Ru и Os. Знак отклонения, свидетельствует о том, что радиусы атомов легирующих элементов больше, нежели радиус алюминия и соответственно замещение атомов алюминия атомами d элементов должно приводить к

увеличению межатомного расстояния и объема сплава. Однако прямой расчет из первых принципов показывает расходящийся с этим выводом результат.

На рисунках 1-6 представлены результаты вычислений межатомных расстояний и изменений объема суперячеек в зависимости от типа примеси в алюминии.

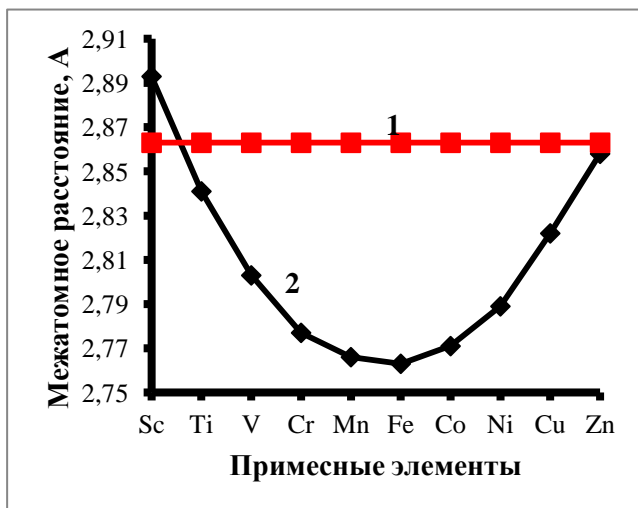


Рисунок 1. Изменение межатомного расстояния в первой координационной сфере в зависимости от легирующего 3d элемента в алюминии: 1 – начальное состояние (без релаксации); 2 – после ионной (атомной) релаксации.

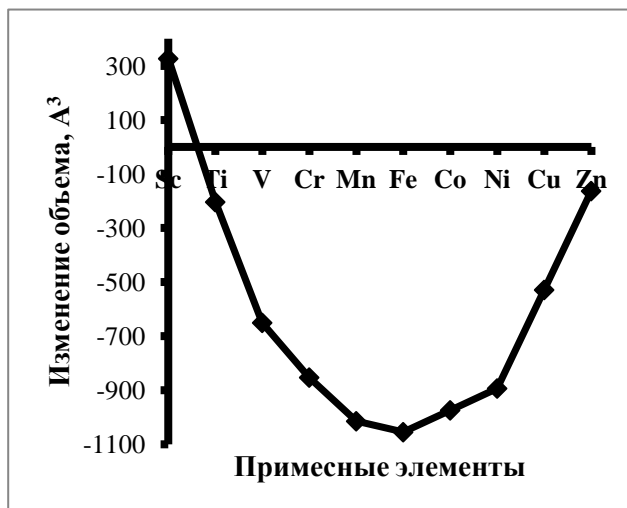


Рисунок 2. Изменение объема сплава Al-3d переходные металлы в зависимости от типа легирующего элемента.

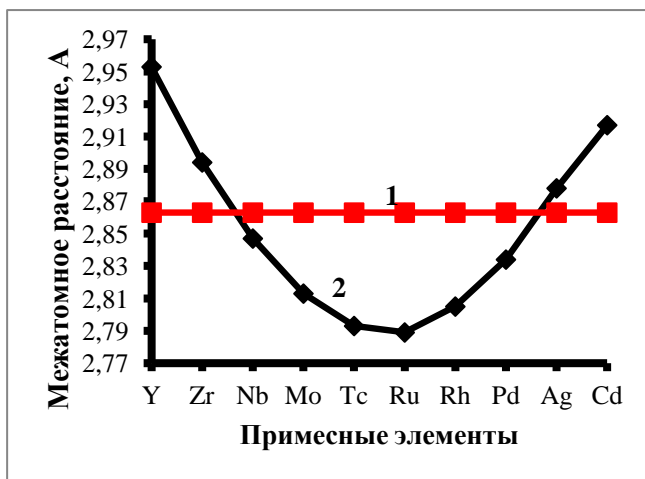


Рисунок 3. Изменение межатомного расстояния в первой координационной сфере в зависимости от легирующего 4d элемента в алюминии: 1 – начальное состояние системы (без релаксации); 2 – с учетом ионной (атомной) релаксации.

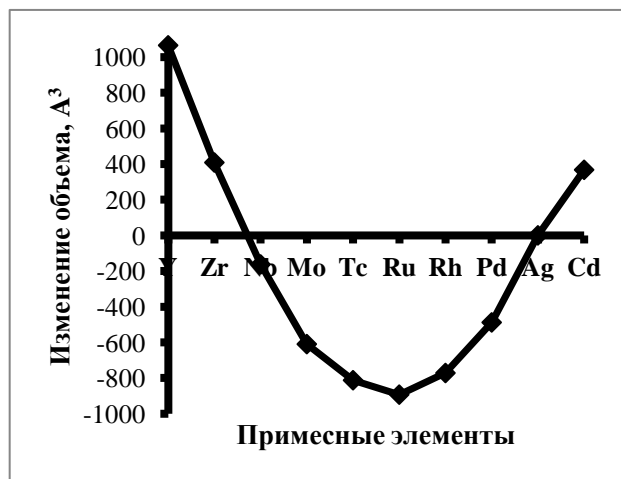


Рисунок 4. Изменение объема в сплаве Al – 4d переходные металлы в зависимости от типа легирующего элемента.

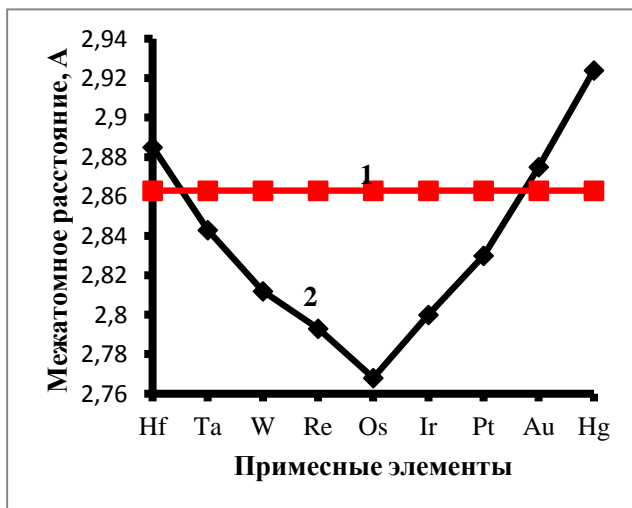


Рисунок 5. Изменение межатомного расстояния в первой координационной сфере в зависимости от легирующего 5d элемента в алюминии: 1 – начальное состояние системы (без релаксации); 2 – с учетом ионной (атомной) релаксации.

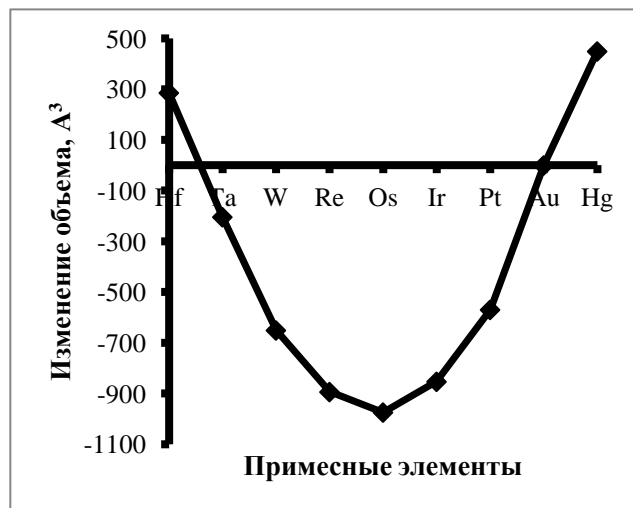


Рисунок 6. Изменение объема в сплаве Al – 5d переходные металлы в зависимости от типа легирующего элемента.

Из анализа представленных зависимостей следует:

1. Наблюдается наследование изменений происходящих в первой координационной сфере изменениями в объеме суперячейки.
2. Легирование алюминия большинством атомов переходных d металлов приводит к уменьшению межатомного расстояния и объема суперячейки. Исключение составляют:
 1. В случае рассмотрения примесей 3d металлов (рис. 1,2) – Sc
 2. При легировании 4d металлами (рис. 3,4) – Y, Zr, Ag, Cd
 3. При рассмотрении примесей 5d металлов в алюминии (рис. 5,6) – Hf, Au, Hg
3. Наибольшее уменьшение межатомного расстояния наблюдается у сплавов с такими элементами, как Fe, Ru и Os.

Для подтверждения результатов вычислений требуется проведение сравнений значений межатомного расстояния после локальной атомной релаксации и параметра решетки после прохождения объемной релаксации, результаты такого сравнения приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Изменение межатомного расстояния в первой координационной сфере в сплавах Al-3d переходные металлы в процентном выражении.

элемент	Изменение межатомного расстояния, %	Изменение межатомного расстояния, %[4]	Изменение межатомного расстояния, %[5]
Sc	1,05	-	-
Ti	-0,77	-1,11	-
V	-2,10	-2,62	-
Cr	-3,00	-3,29	-
Mn	-3,39	-3,54	-3,42
Fe	-3,49	-4,24	-3,48
Co	-3,21	-4,01	-
Ni	-2,58	-3,03	-
Cu	-1,43	-1,82	-1,71
Zn	-0,17	-0,35	-0,32

Таблица 3. Сравнительная таблица расчетных и экспериментальных значений изменений межатомного расстояния в первой координационной сфере и параметра решетки твердых растворов Al-3d переходные металлы, с содержанием легирующего элемента 1.6 ат. %

Легирующий элемент	Межатомное расстояния в 1-й к.с., А	Экспериментальные значения межатомного расстояния в 1-к.с, А	Параметр решетки а, А
Mn	2,76	2,73[7]	-
Cu	2,82	2,78[5]	4,04/4,03[6]
Zn	-	-	4,05/4,04[6]

Из сопоставления данных вычислений и экспериментальных данных, приведенных в таблицах 2 и 3, следует, что представленный метод вычислений хорошо прогнозирует параметры решеток и межатомные расстояния в первой координационной сфере для приведенных твердых растворов.

Так же на рисунке 7 приведено изменение объема кристаллической решетки твердых растворов 3d переходных металлов в алюминии вычисленных по значениям параметров решетки прогнозируемым законом Вегарда.

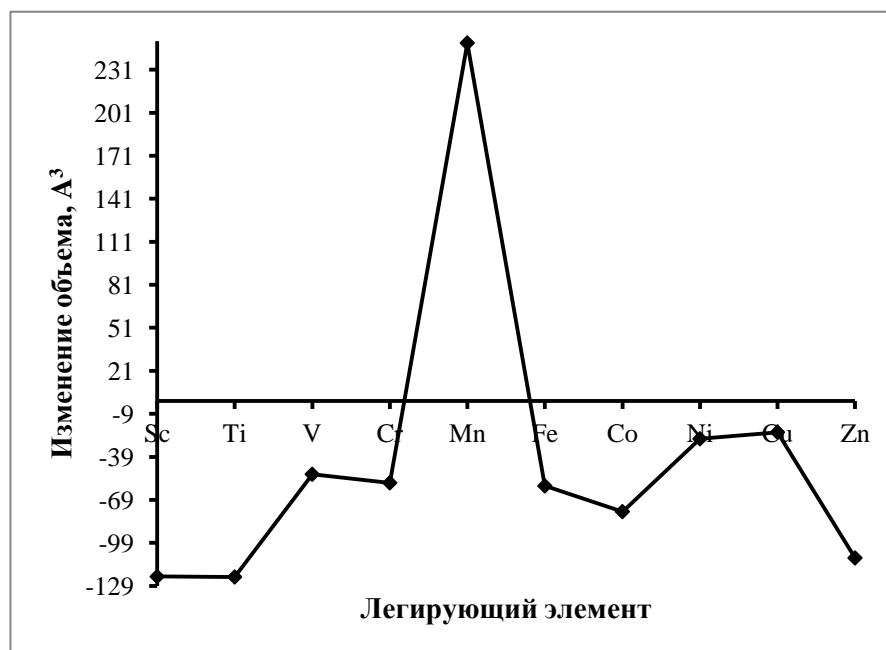


Рисунок 7. Изменение объема кристаллической решетки твердых растворов Al-3d переходные металлы предсказываемое по закону Вегарда. (концентрация легирующего элемента 1.6 ат %)

Совокупный анализ данных приведенных на рисунке 7 и в таблицах 2 и 3 показывают наличие отклонений представленной в работе модели от закона Вегарда в ряде 3d металлов. Ограниченность приводимых для сравнения данных объясняется тем, что в качестве основных легирующих элементов в подавляющем большинстве промышленных сплавов используют всего три металла - Mg, Cu, Zn и полупроводник Si. Основными эти элементы называют потому, что они вводятся в алюминий в относительно больших количествах (проценты) и определяют главные особенности структуры и свойств сплавов. Все остальные элементы Периодической системы растворяются в алюминии в меньших количествах (десятые – тысячные доли ат. %) [8]. Введение тугоплавких элементов в расплав алюминия вызывает существенные технологические затруднения, обусловленные тем, что растворению металлов переходной группы в алюминии предшествует образование твёрдого интерметаллического слоя, сильно снижающего растворимость этих металлов в алюминии. Даже при сильном перемешивании расплава, скорость роста интерметаллической фазы значительно опережает скорость её растворения. Все выявленные в результате расчётов элементы формируют при взаимодействии с алюминием по несколько алюминидов, отличающихся по физико-химическим свойствам. Введение даже малых количеств этих металлов в расплав алюминия приводит к механизмам их вынужденной диффузии через последовательно меняющиеся интерметаллические слои. [9,10]. Таким образом, для проведения практических экспериментов с большинством из представленных легирующих элементов и для формирования твёрдого раствора алюминия, необходимы особые методы и технологические подходы (в частности связанные с механической активацией и механо-химическими подходами).

Для установления основного вклада в полную энергию системы ответственного за повышение стабильности упорядоченных растворов замещения вводится понятие энергии релаксации, как разницы полных энергий сплавов в начальном состоянии (без релаксации) и конечном (после прохождения релаксации). Кроме того для корректного рассмотрения вкладов в полную энергию рассматриваемых систем вводится систематизация типов релаксаций:

1. Объемная [11, 12]
2. Ионная [13]

И как логическое продолжение первых двух:

3. Смешанная (объёмная + ионная)

Уточним, что под объемной релаксацией понимается изменение объема элементарной ячейки при сохранении её относительных размеров и положений атомов в ней. А, соответственно, под ионной релаксацией – энергетический вклад в полную энергию, реализующийся при поиске основного состояния за счет изменения положения атомов в ячейке при фиксированном её объеме и форме.

На рисунках 8-10 представлены результаты вычислений для энергий релаксации в зависимости от типов примесей и в соответствии с систематизацией релаксации описанной выше.

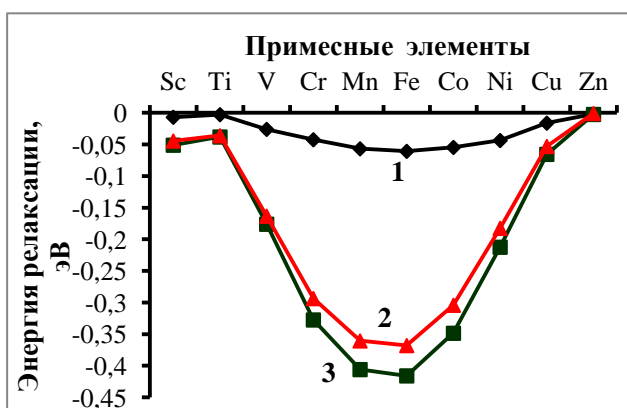


Рисунок 8. Изменение энергии релаксации в зависимости от типа 3d легирующего элемента в алюминии: 1 – объемная релаксация; 2 – ионная релаксация; 3 – смешанная релаксация.

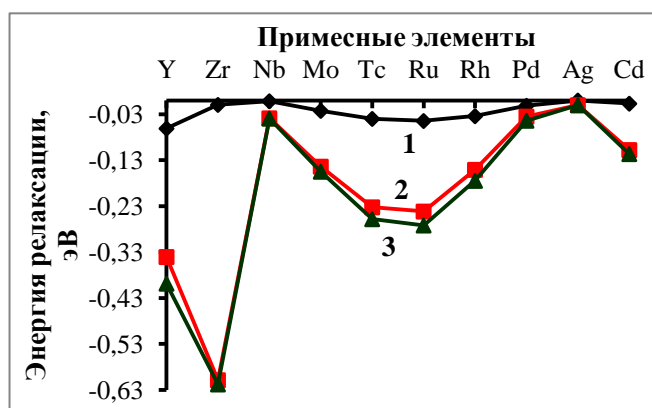


Рисунок 9. Изменение энергии релаксации в зависимости от типа 4d легирующего элемента в алюминии: 1 – объемная релаксация; 2 – ионная релаксация; 3 – смешанная релаксация

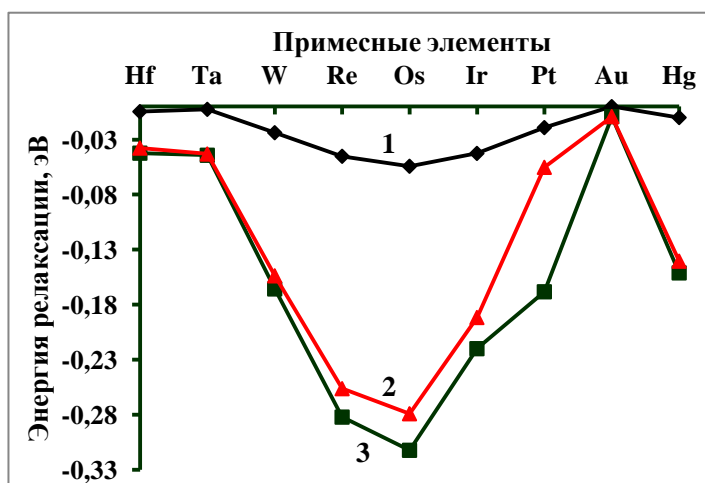


Рисунок 10. Изменение энергии релаксации в зависимости от типа 5d легирующего элемента в алюминии: 1 – объемная релаксация; 2 – ионная релаксация; 3 – смешанная релаксация.

Анализ поведения энергии релаксации (см. рис. 8-10) показывает, что максимальный вклад в полную энергию системы дает смещенная релаксация, но определяющим её качественное поведение является вклад локальной атомной релаксации, что свидетельствует о наследовании локальных изменений атомами. При этом данная тенденция сохраняется для всех примесей переходных металлов в алюминии. Кроме того анализ энергии релаксации в зависимости от типа легирующего элемента показывает, что минимальной энергией обладают такие элементы, как Fe, Y, Os. При сопоставлении данного анализа с ранее рассмотренными эмпирическими правилами можно прийти к выводу – элементы соответствующие минимальному значению энергии релаксации являются наиболее предпочтительными для замещения алюминия. В этом случае исключением является Y, сопоставление же результатов вычислений энергий релаксации и изменений межатомного расстояния в первой координационной сфере для 4d примесей в алюминии (рис. 3) приводят к выводу, что в твердом растворе Al-Y могут наблюдаться высокие механические свойства, а наиболее предпочтительным для замещения элементом будет являться Ru.

Для подтверждения повышения устойчивости систем с выделенными элементами необходимо рассмотреть поведение энергии растворения в зависимости от типа примеси. Основным численным выражением для получения энергии растворения является [14]:

$$E_{sol} \equiv \frac{dE_{mix}}{dc} = \frac{dE_{alloy}}{dc} - E_B + E_A \quad (1)$$

где $E_{mix} = E(c)_{alloy} - [cE_B + (1-c)E_A]$ – энергия смешения сплава;
 E_B, E_A – полная энергия на атом чистых компонентов сплава;
 c – концентрация легирующего компонента в сплаве;
 $E(c)_{alloy}$ – полная энергия сплава.

Результаты вычислений представлены на рисунках 11-13.

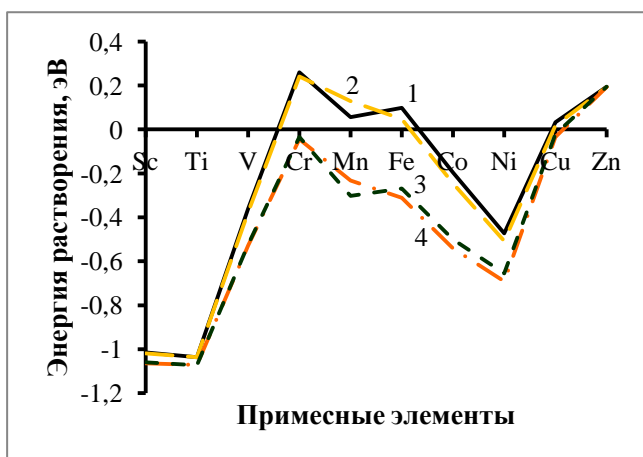


Рисунок 11. Энергия растворения примесей 3d металлов в алюминии: 1 – без учета релаксации; 2 – с учетом только объемной релаксации; 3 – с учетом ионной релаксации; 4 – с учетом смешанной релаксации

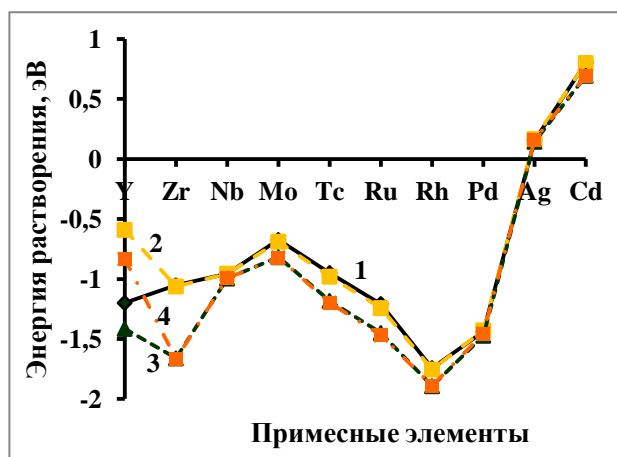


Рисунок 12. Энергия растворения примесей 4d металлов в алюминии: 1 – без учета релаксации; 2 – с учетом только объемной релаксации; 3 – с учетом ионной релаксации; 4 – с учетом смешанной релаксации.

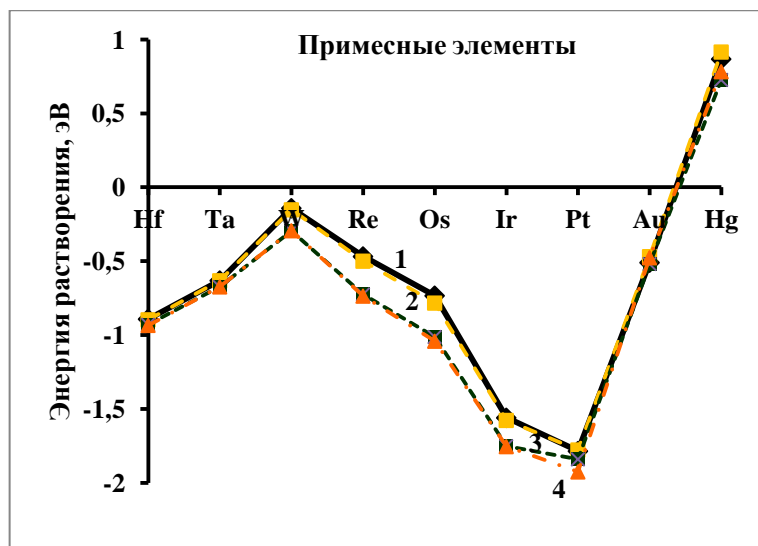


Рисунок 13. Энергия растворения примесей 5d металлов в алюминии: 1 – без учета релаксации; 2 – с учетом только объемной релаксации; 3 – с учетом ионной релаксации; 4 – с учетом смешанной релаксации

Из анализа поведения энергий растворения следует, что при учете смешанной релаксации происходит наибольшее понижение энергии растворения, определяющим же поведение энергии растворения для различных типов примесей является локальная атомная релаксация. При рассмотрении значений энергий растворения для примесей Cr, Mn и Fe, наблюдается изменение знака значений энергии растворения, при учете локальной атомной релаксации, что свидетельствует о повышении стабильности за счет присутствия примеси в результате атомной релаксации. Аналогичная ситуация наблюдается для всех d переходных металлов, но не столь сильно выраженная (энергия растворения понижается, но не меняет знака), за исключением Y, его введение в алюминий понижает стабильность сплава в результате релаксации, а в случае введения примеси Ru стабильность повышается по сравнению с начальным состоянием системы (без учета релаксации). В таблице 4 приведены сравнения значений энергий растворения для ряда элементов, полученных в представленной работе и экспериментальные значения энергий растворения полученных, как наклон графика растворимости от обратной температуры ($1/T$). Также приведены значения предельной растворимости части переходных d металлов в алюминии.

Таблица 4. Сравнение значений энергий растворения полученных из вычислений с экспериментальными значениями энтальпии растворения.

Легирующий элемент	Энергия растворения, эВ	Энергия растворения [7], эВ	Предельная растворимость в алюминии, ат. %
Sc	-1,06	-0,72	0,31
Ti	-1,07	-0,66	0,08
V	-0,53	-0,76	0,13
Cr	-0,04	-0,70	0,21
Mn	-0,23	-0,63	0,97
Fe	-0,31	-0,99	0,91
Ni	-0,69	-0,99	2,91
Cu	-0,03	-0,42	17,39
Zn	0,19	-0,09	88,70
Zr	-1,67	-0,89	0,03
Pd	-1,45	-0,53	7,50
Ag	0,16	-0,28	60,90
Cd	0,70	-0,85	1,69
Hf	-0,93	-0,81	0,07
Au	-0,48	-0,91	0,70

Из сопоставления данных, приведенных в таблице 4, следует, что в большинстве случаев представленная модель качественно хорошо описывает поведение энергии растворения. Среднее значение отклонения расчетной величины от экспериментальной составляет 46 %. Наибольшие погрешности расчета наблюдаются при рассмотрении сплавов с такими легирующими элементами, как Cr, Cu, Zn, Pd, Ag и Cd. В случае Ag, Cd и Zn результат, качественно не совпадает с экспериментом, это может объясняться применяемым в построении модели типом потенциала описывающего обменно-корреляционное взаимодействие (в работе применен GGA потенциал, авторы работы [15] использовали LDA потенциал и получили качественно правильную зависимость).

Кроме изменения стабильности сплавов, введение понятия релаксации и её систематизация, позволяет выделить этапы растворения и оценить энергетические вклады на каждом из этих этапов в зависимости от типа примеси. Образование упорядоченного раствора замещения разбивается на три этапа:

- 1 Замещение атомом примеси атома матрицы (энергия растворения без учета релаксации)
- 2 Процесс «адаптации» примеси в матрице (энергия растворения после прохождения локальной ионной релаксации)
- 3 «Адаптация» матрицы к примеси (энергия растворения после прохождения ионной и объемной релаксации)

Данная систематизация процесса растворения полностью согласуется с систематизацией релаксации представленной выше. Исходя из представленной систематизации можно вычислить энергетические затраты на каждом из этапов растворения:

$$E(1) = E_{sol}^{nrlx} \quad (2)$$

$$E(2) = E_{sol}^{irlx} - E_{sol}^{nrlx} = E_{sol}^{irlx} - E(1) \quad (3)$$

$$E(3) = E_{sol}^{mrlx} - E_{sol}^{irlx} - E_{sol}^{nrlx} = E_{sol}^{vrlx} - E_{sol}^{nrlx} \quad (4)$$

где $E(1)$, $E(2)$ и $E(3)$ – энергетические вклады в энергию растворения на каждом этапе внедрения атома примеси в матрицу;

E_{sol}^{nrlx} - энергия растворения без учета релаксации;

E_{sol}^{irlx} - энергия растворения с учетом локальной ионной релаксации;

E_{sol}^{vrlx} - энергия растворения с учетом объемной релаксации;

E_{sol}^{mrlx} - энергия растворения с учетом объемной и ионной релаксации;

Из представленной систематизации ясно, что на первом этапе происходит замещение атома матрицы атомом примеси с преодолением связанного с данным явлением энергетического барьера, который входит в энергию растворения без учета релаксации. После преодоления энергетического барьера происходит образование основных химических связей между примесью и матрицей.

На втором этапе продолжается образование связи между примесью и окружающими атомами матрицы, но основной вклад в энергию растворения вносится за счет оптимизации сил межатомного взаимодействия.

При реализации третьего этапа матрица «реагирует» на появление примеси изменением объема.

Из приведенной выше систематизации следует, что процесс растворения на первом этапе может быть так же разделен на два вклада:

1. Преодоление энергетического барьера
2. Образование химической связи.

Исходя из представлений термодинамики [16] и учитывая тот факт, что основной вклад в полную энергию системы вносит энергия электронов, энергия образования химической связи будет соответствовать изменению свободной энергии системы при прохождении реакции на первом этапе растворения и может быть вычислена, как:

$$E_{chem} = E_{sol}^{nrlx} = \Delta F = \frac{dF_{alloy}}{dc} - F_B + F_A \quad (5)$$

где F_{alloy} – свободная энергия сплава, приведенная на атом; F_B – свободная энергия компонента В приведенная на атом; F_A – свободная энергия компонента А приведенная на атом.

Вклад в энергию образование раствора замещения вносимый на втором этапе может быть вычислен, как:

$$E(2) = E_{sol}^{irlx} - E_{sol}^{nrlx} \quad (6)$$

Учитывая тот факт, что на последнем (третьем этапе) растворения происходит «адаптация» матрицы к примеси, то именно на этом этапе может наблюдаться основная связь между энергетическим вкладом в растворение за счет изменения объема решетки и эмпирическим атомным радиусом примеси. Третий вклад может быть вычислен, как:

$$E(3) = E_{sol}^{mrlx} - E_{sol}^{irlx} - E_{sol}^{nrlx} = E_{sol}^{vrlx} - E_{sol}^{nrlx} \quad (7)$$

Результаты вычислений каждого из энергетических вкладов в энергию растворения приведены на рисунках 14-22.

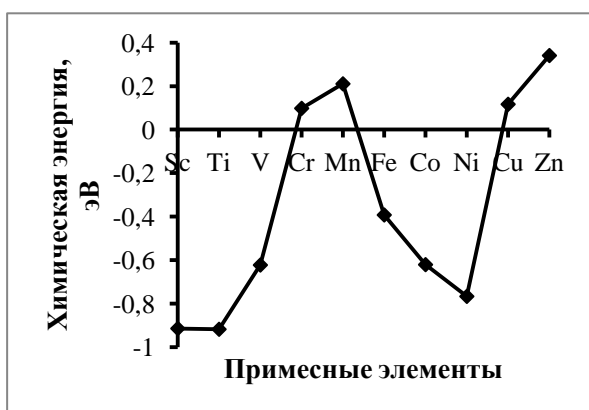


Рисунок 14. Изменение химической энергии в зависимости от типа 3d примеси в алюминии.

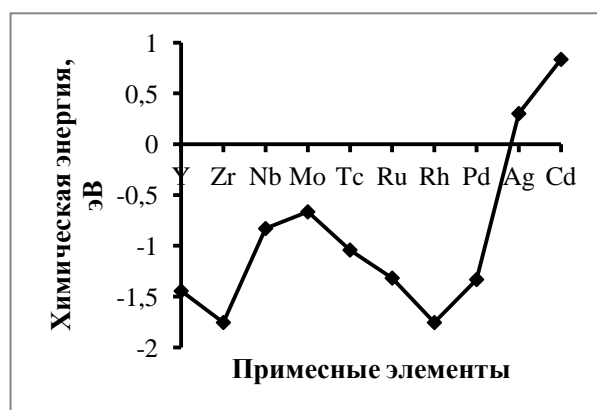


Рисунок 15. Изменение химической энергии в зависимости от типа 4d примеси в алюминии.

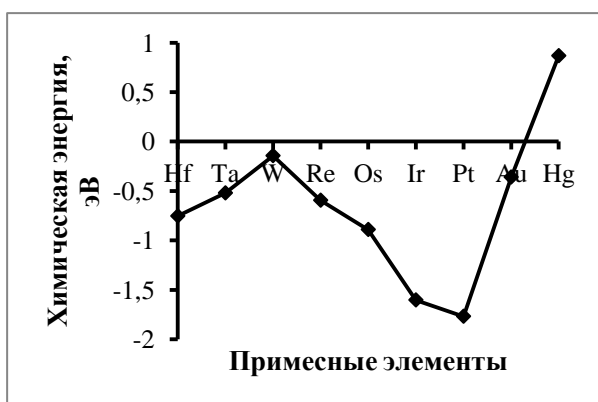


Рисунок 16. Изменение химической энергии в зависимости от типа 5d примеси в алюминии.

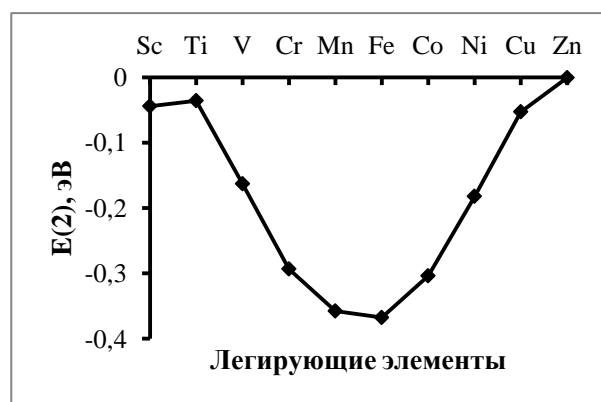


Рисунок 17. Изменение энергетического вклада на втором этапе растворения в зависимости от типа примесного атома в сплавах «Al-3d переходные металлы».

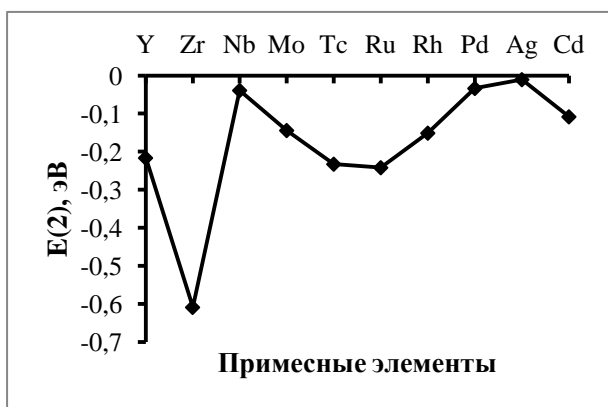


Рисунок 18. Изменение энергетического вклада на втором этапе растворения в зависимости от типа примесного атома в сплавах «Al-4d переходные металлы».

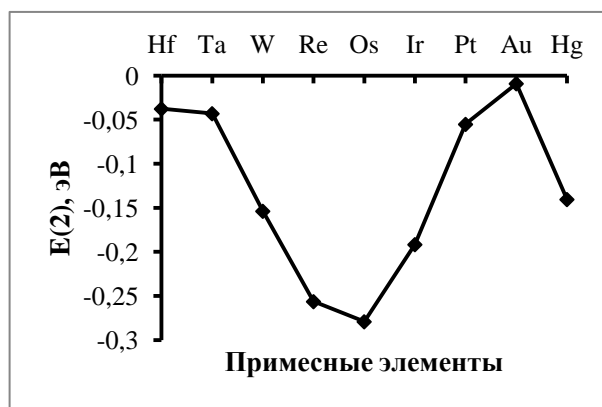


Рисунок 19. Изменение энергетического вклада на втором этапе растворения в зависимости от типа примесного атома в сплавах «Al-5d переходные металлы».

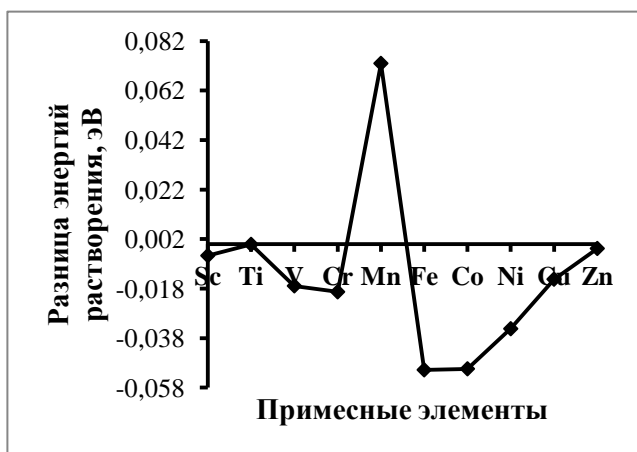


Рисунок 20. Изменение энергетического вклада на третьем этапе растворения в зависимости от типа примеси в сплавах «Al-3d переходные металлы».

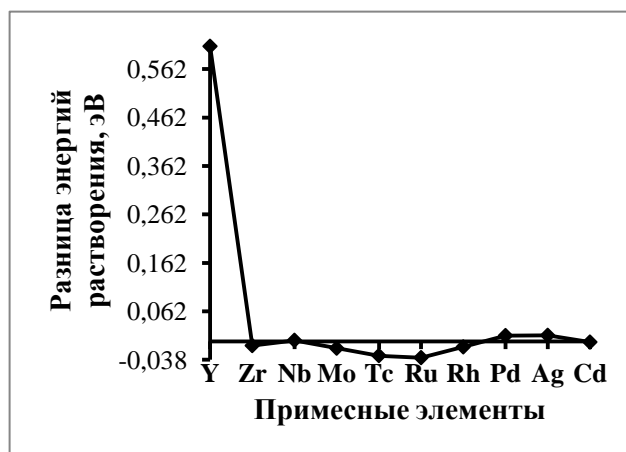


Рисунок 21. Изменение энергетического вклада на третьем этапе растворения в зависимости от типа примеси в сплавах «Al-4d переходные металлы».

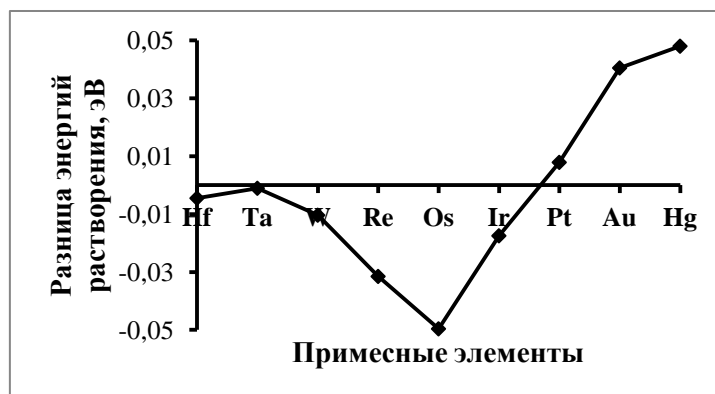


Рисунок 22. Изменение энергетического вклада на третьем этапе растворения в зависимости от типа примеси в сплаве «Al-5d переходные металлы».

Из комплексного анализа результатов приведенных на рисунках 14-22 следует, что за повышение стабильности сплавов отвечает второй этап растворения, т.е. балансировка сил межатомного взаимодействия приводит к возникновению области скопления атомов матрицы вблизи примеси, т.е. наличие примеси способствует стабилизации исходной матрицы. Причинами такого поведения энергии растворения и изменения стабильности сплавов является перераспределение электронной плотности и изменение энергии Ферми в процессе релаксации.

Для рассмотрения изменений в электронной структуре сплава выбрано поведение плотности состояний на уровне Ферми, как характеристика изменения плотности валентных электронов участвующих в образовании химической связи. На рисунках 23-26 представлены результаты вычислений плотности состояний на уровне Ферми для различных видов релаксации в зависимости от типа легирующего 3d элемента в алюминии (под типом легирующего элемента понимается число d электронов примеси в алюминии).

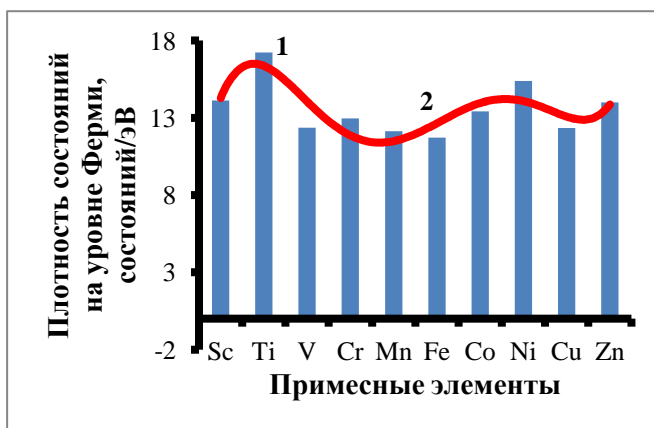


Рисунок 23. Поведение плотности электронных состояний на уровне Ферми в системе $Al_{1-x}Me_x$ (где металл 3d элемент, $x \approx 1.6\%$) без учета релаксации: 1 – плотность состояний на уровне Ферми; 2 – линия тренда.

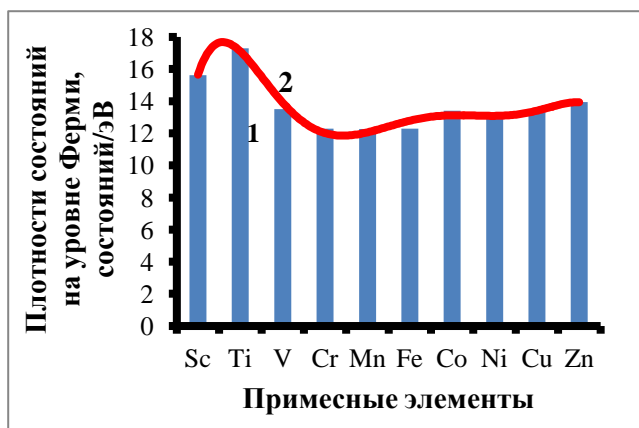


Рисунок 24. Поведение плотности электронных состояний на уровне Ферми в системе $Al_{1-x}Me_x$ (где металл 3d элемент, $x \approx 1.6\%$) после объемной релаксации: 1 – плотность состояний на уровне Ферми; 2 – линия тренда.

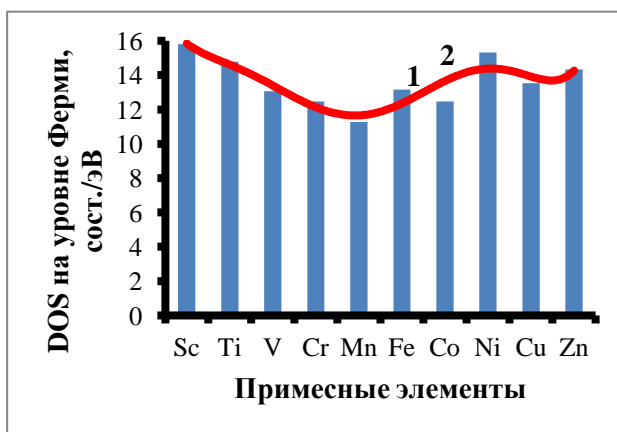


Рисунок 25. Поведение плотности электронных состояний на уровне Ферми в системе $Al_{1-x}Me_x$ (где металл 3d элемент, $x \approx 1.6\%$) после ионной (атомной) релаксации: 1 – плотность состояний на уровне Ферми; 2 – линия тренда.

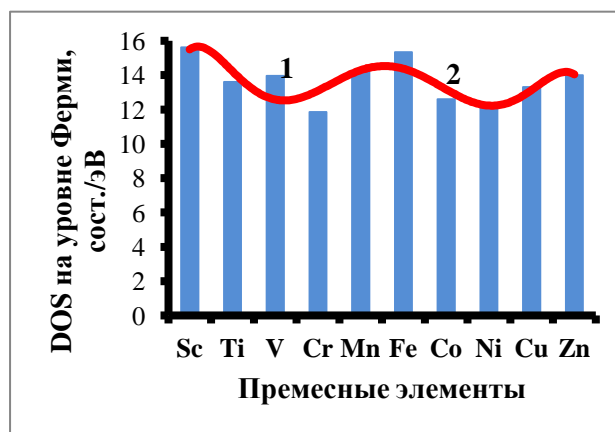


Рисунок 26. Поведение плотности электронных состояний на уровне Ферми в системе $Al_{1-x}Me_x$ (где металл 3d элемент, $x \approx 1.6\%$) после смешанной релаксации: 1 – плотность состояний на уровне Ферми; 2 – линия тренда.

Из представленных зависимостей видно, что во всех системах в зависимости от типа релаксации происходит перераспределение электронной плотности и изменение плотности электронных состояний на уровне Ферми. Кроме перераспределения электронной плотности, в результате релаксации происходит изменение энергии Ферми.

В данной работе энергия Ферми рассматривается, как химический потенциал электронной подсистемы сплава. Данное рассмотрение является корректным при условии, если абсолютная температура системы стремиться к нулю, что соответствует условиям проведения вычислений. На рисунках 27-29 представлены результаты вычислений энергий Ферми в зависимости от типа релаксации и легирующих элементов.

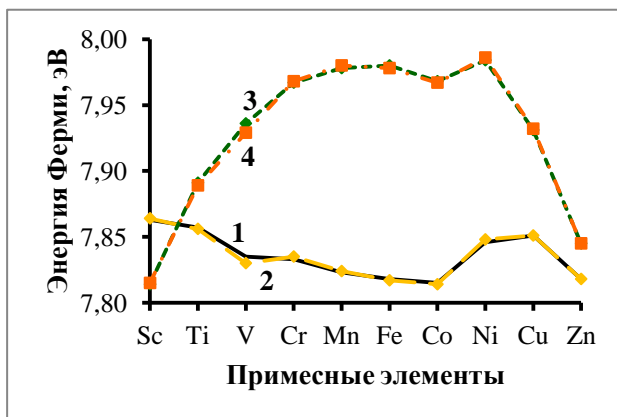


Рисунок 27. Изменение энергии Ферми в зависимости от легирующего 3d элемента в алюминии: 1 – без релаксации; 2 – ионная релаксация; 3 – объемная релаксация; 4 – смешанная релаксация.

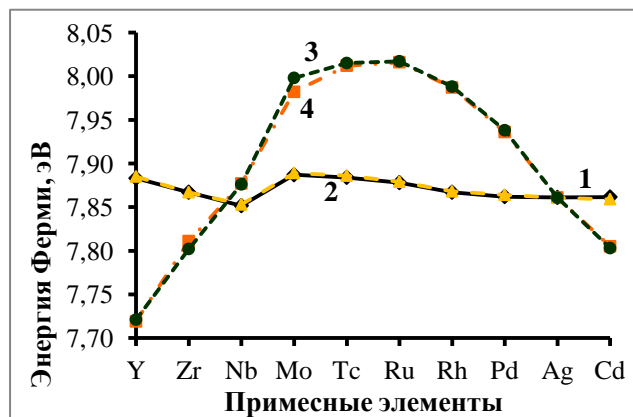


Рисунок 28. Изменение энергии Ферми в зависимости от легирующего 4d элемента в алюминии: 1 – без релаксации; 2 – ионная релаксация; 3 – объемная релаксация; 4 – смешанная релаксация.

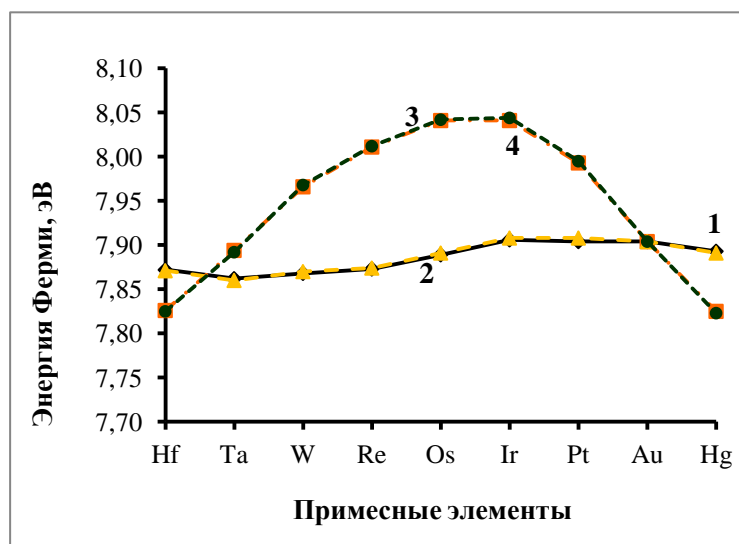


Рисунок 29. Изменение энергии Ферми в зависимости от легирующего 5d элемента в алюминии: 1 – без релаксации; 2 – ионная релаксация; 3 – объемная релаксация; 4 – смешанная релаксация.

Из анализа поведения энергии Ферми в зависимости от типа релаксации следует, что наибольшие изменения происходят в результате объемной релаксации и практически не заметны при локальной атомной релаксации. Это говорит о том, что химический потенциал электронной подсистемы подвержен значимым изменениям в результате изменения объема твердого раствора алюминия с примесями d переходных металлов, что в результате приводит к ограниченному числу примесей образующих, в результате изменения объема, химическую связь при низких температурах. Этот вывод подтверждается вычислениями изменений энергии Ферми в результате объемной релаксации, представленными на рисунках 30-32.

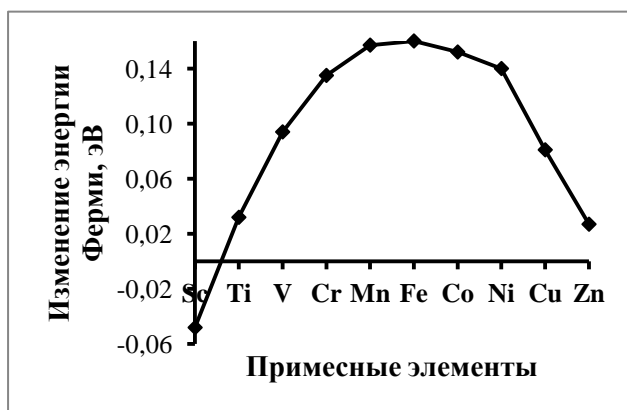


Рисунок 30. Изменение энергии Ферми после объемной релаксации в сплавах Al-3d металлы.

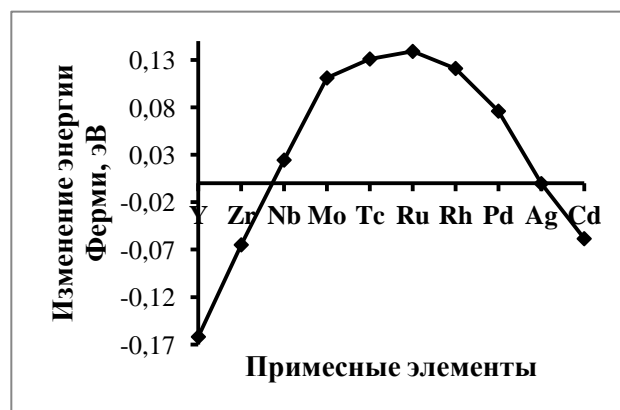


Рисунок 31. Изменение энергии Ферми после объемной релаксации в сплавах Al-4d металлы.

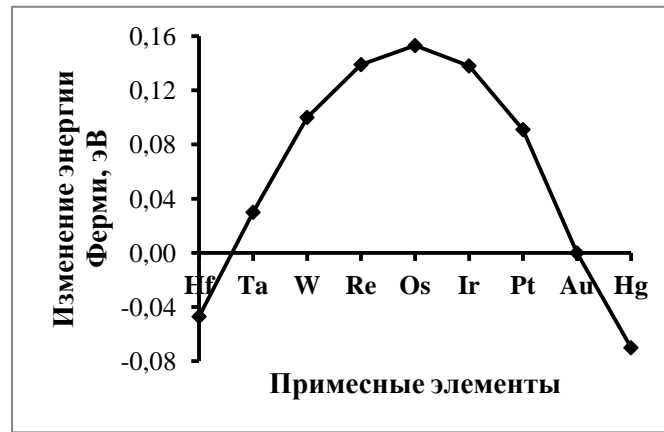


Рисунок 32. Изменение энергии Ферми после объемной релаксации в сплавах Al-5d металлы.

Из анализа зависимости представленных на рисунках 30-32 следует, что присутствие в алюминии таких примесей, как Sc (рис. 30), Y, Zr, Cd (рис. 31), Hf и Hg (рис. 32) способствуют низкотемпературной стабильности исходной сплавообразующей матрицы. Выводы по повышению низкотемпературной стабильности алюминия при наличии в качестве легирующего компонента Zr подтверждаются наблюдениями, сделанными в работе [17].

Для полного рассмотрения влияния релаксации на образование упорядоченных растворов замещения в системах алюминий d переходные металлы и влияния элементов на прочность сплава рассматривается поведение парциальной мольной энергии когезии. Данный подход был впервые применен в работе [18], но приближения принятые в ней имеют ряд неточностей, которые устранены в представляемой работе. Эти энергетические вклады показывают, какую работу необходимо совершить, чтобы кристалл распался на свободные атомы, и для однородного раствора может быть получена как разница конечной энергии свободного атома E_{at} и кристалла [19]:

$$E_{coh} = E_{at} - E_{cryst} \quad (8)$$

где энергия принимается из расчета на атом.

В конкретном сплаве, состоящем из нескольких компонентов, энергия когезии может быть вычислена как:

$$E_{coh} = \sum_i c_i E_{at}^i - E_{alloy} \quad (9)$$

где E_{at}^i и c_i – энергия свободных атомов и концентрация i -го элемента в сплаве;
 E_{alloy} – конечная энергия сплава.

В выбранном методе вычислений, основанном на работе [19], не учитывается обменно-корреляционный вклад в энергию свободного атома. Этот недостаток можно устранить, воспользовавшись работой [20]. Тогда в уравнениях (8) и (9) E_{at} имеет вид:

$$E_{at} = E_{at}^{calc} + E_{xc} \quad (10)$$

где E_{at}^{calc} – энергия свободного атома, вычисленная нами;
 E_{xc} – обменно-корреляционный вклад по [20].

Конечная энергия сплава зависит не только от его состава, но и от распределения элементов в нем и от специфической конфигурации атомов на подрешетках каждой фазы входящей в исследуемый сплав. Следовательно, один расчет энергии когезии для двух-фазной системы уже говорит о принципах распределения сплавляемых элементов между фазами. Это создает комплексную модель для теоретического решения. При непосредственном вычислении энергии когезии сделано приближение:

1. В первом приближении парциальная мольная энергия когезии не зависит от состава сплава.

Учитывая тот факт, что концентрация сплавляемых элементов обычно мала (несколько выше атомного процента) приближения 1 является разумным и следовательно зависимость энергии когезии чистого сплавообразующего элемента, $E_{coh}^{(0)}$ и соответствующих парциальных вкладов от компонентов сплава можно выразить, как:

$$E_{coh} = E_{coh}^{(0)} + \sum_i c_i \chi_i = E_{coh}^{(0)} + \varepsilon \quad (11)$$

где определением парциальной мольной энергии когезии i -го компонента сплава является выражение $\chi_i = \frac{\partial E_{coh}}{\partial c_i}$, а $\varepsilon = \sum_i c_i \chi_i$ – дополнительный вклад в энергию когезии.

Однако представление энергии когезии сплава по формуле (11) является не совсем корректным ввиду того, что при замещении части матрица образующих атомов, примесью, должна уменьшить начальную когезионную прочность на долю примесных атомов и, следовательно, более точным представлением энергии когезии для многокомпонентных сплавов будет являться выражение:

$$E_{coh} = \left(1 - \sum_i c_i\right) E_{coh}^{(0)} + \sum_i c_i \chi_i = E_{coh}^{(0)} + \varepsilon \quad (12)$$

Параметр χ_i характеризует каждый элемент сплава с учетом его влияния на когезию и, следовательно, на когезионную прочность сплава, а значит, может употребляться вместе с другими критериями для нахождения оптимального состава сплава [18].

Когезионная прочность напрямую связана с механической прочностью материала. Так в работе [19] показано, что существует четыре основных способа для повышения сопротивляемости сдвиговой деформации:

1. Механическое торможение движения дислокаций
2. Закрепление дислокаций растворенными атомами
3. Противодействие движению дислокаций путем создания ближнего порядка
4. Увеличение плотности дислокаций, приводящее в результате к переплетению дислокаций.

Эффективность применения любого механизма упрочнения зависит от того насколько успешно удастся затормозить движение дислокаций. В работе [21] дана оценка энергии взаимодействия между дислокацией и примесью в железе, а так же показано влияние связи между дислокациями и примесью на механические свойства материала в частности на сопротивляемость ползучести. Следовательно, одним из вариантов повышения механических свойств сплавов является оптимизация элементов легирования с учетом возможности закрепления на примесных атомах легирующего компонента дислокаций. Косвенно, произвести такую систематизацию можно по энергии когезии или энергии химической связи матрицы с примесью.

Так, как чем больше энергия когезии тем сложнее «выдавить» атом из матрицы, а чем меньше влияние релаксации, тем сложнее сдвинуть атом с его позиции, что в комплексе дает возможность определить, какие примеси будут способствовать закреплению дислокаций и соответственно повышению механических свойств сплава. Кроме того, учет релаксации позволяет понять сколь велико падение напряжений при оценке сопротивляемости ползучести [22]. Что в соединении с анализом энергии когезии, показывает насколько изменяется когезионная прочность при падении или повышении упругих напряжений в сплаве. Результаты вычислений парциальной мольной энергии когезии представлены на рисунках 33-35.

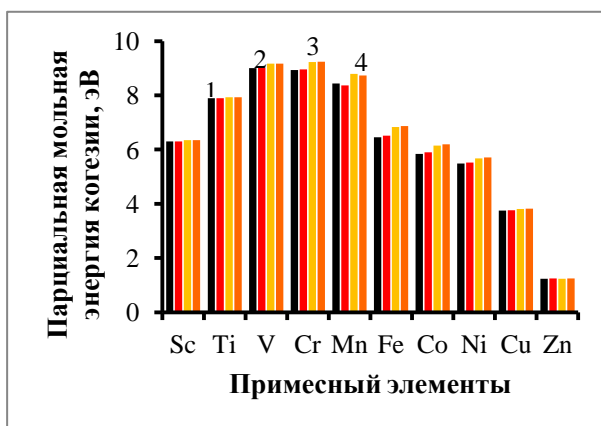


Рисунок 33. Парциальная мольная энергия когезии 3d элементов в алюминии: 1 – без учета релаксации; 2 – с учетом объемной релаксации; 3 – с учетом ионной релаксации; 4 – с учетом смешанной релаксации

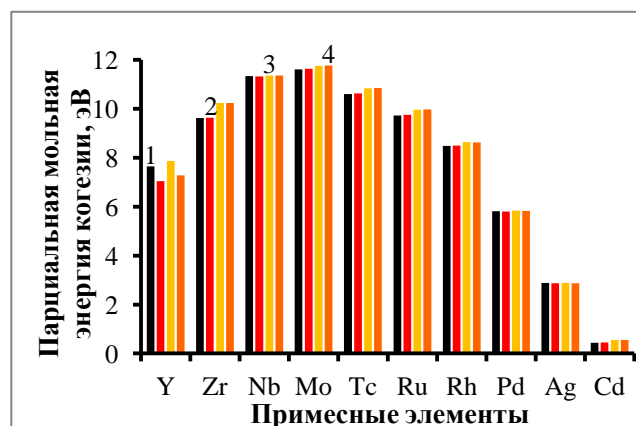


Рисунок 34. Парциальная мольная энергия когезии 4d элементов в алюминии: 1 – без учета релаксации; 2 – с учетом объемной релаксации; 3 – с учетом ионной релаксации; 4 – с учетом смешанной релаксации

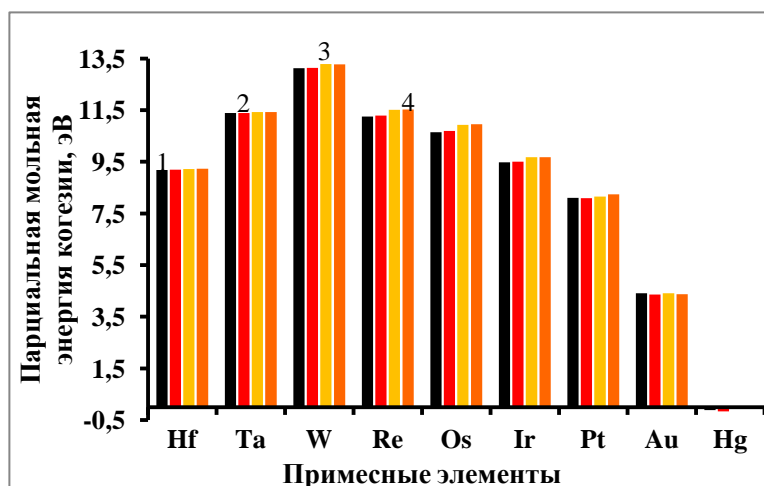


Рисунок 35. Парциальная мольная энергия когезии 5d элементов в алюминии: 1 – без учета релаксации; 2 – с учетом объемной релаксации; 3 – с учетом ионной релаксации; 4 – с учетом смешанной релаксации

Поведение парциальной мольной энергии когезии соответствует модели Фриделя. Из анализа влияния релаксации на парциальную мольную энергию когезии видно, что максимальное изменение энергии химической связи происходит у таких элементов, как Fe, в меньшей степени Mn, Y, в меньшей степени у Ru и Zr, Os. Максимальное влияние на когезию оказывают такие элементы, как Cr, Mo, W. Незначительно меньшее влияние по сравнению с Cr, у V, по сравнению с Mo у Nb, т.е. Nb и V могут являться заменой Cr и Mo без существенных потерь во влиянии на химическую связь примеси с алюминием. Тогда, как присутствие примесей Hg отрицательно влияет на энергию когезии (энергию химической связи).

Для верификации представленных результатов, требуется провести сравнения вычисленных значений энергии когезии с экспериментальными данными. Из определения энергии когезии следует, что наиболее близкой к ней величиной является энергия сублимации (сублимация – это переход вещества из твердого состояния в парообразное минуя жидкое, соответственно, энергия, поглощенная при сублимации есть теплота данного процесса). В таблице 5 приведены значения энергии когезии полученные из расчета по данной методике и значения энергии сублимации, полученные из эксперимента.

Таблица 5 Сравнение значений энергии когезии и энергий сублимации и их отклонения друг от друга для сплавов Al – d переходные металлы.

Химический символ легирующего элемента	Энергия когезии сплава, эВ	Энергия сублимации сплава, эВ[23]	Отклонение величин в %
Sc	3,43	3,25	-5,63
Ti	3,46	3,27	-5,66
V	3,48	3,28	-6,03
Ni	3,42	3,27	-4,82
Cu	3,40	3,25	-4,37
Zn	3,36	3,22	-4,18
Y	3,45	3,27	-5,60
Zr	3,49	3,30	-5,82
Nb	3,51	3,31	-6,04
Mo	3,52	3,30	-6,52
Ru	3,49	3,30	-5,75
Rh	3,47	3,29	-5,57
Pd	3,43	3,26	-5,27
Ag	3,38	3,24	-4,19
Cd	3,34	3,22	-3,94
Ta	3,51	3,32	-5,77
W	3,54	3,33	-6,31
Os	3,51	3,31	-6,07
Pt	3,46	3,29	-5,35
Au	3,40	3,26	-4,50
Hg	3,34	3,21	-3,91

Знак минус в значениях отклонений экспериментальных результатов от расчетных значений энергий когезии и сублимации показывает, что первая величина превышает вторую.

Из представленных в таблице 5 данных видно, что результаты вычислений энергии когезии хорошо согласуются с известными термодинамическими данными по энергии сублимации. Среднее отклонение теории от эксперимента составляет, по абсолютной величине составляет 5,30%.

Результатом всего представленного анализа является выделение ряда элементов положительно влияющих, по совокупности проведенного теоретического анализа, на алюминий. Результаты, систематизации по парциальной мольной энергии когезии выделенных элементов, представлены на рисунке 36.

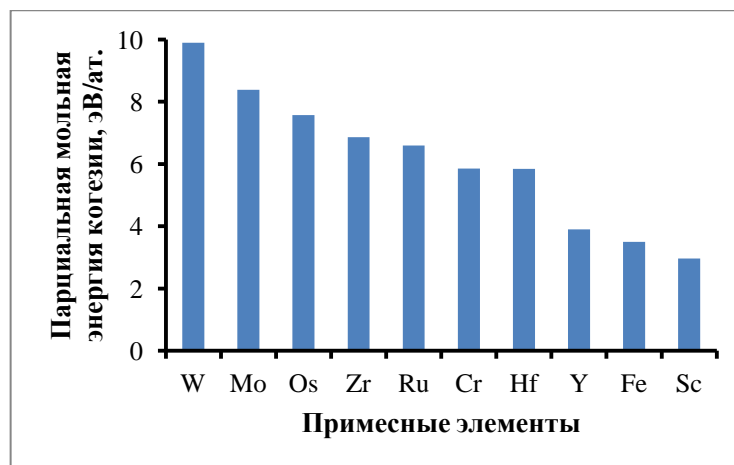


Рисунок 36. Изменение парциальной мольной энергии когезии в зависимости от примесного элемента в алюминии (обобщенный результат).

Перечень выделенных элементов может представлять дальнейший интерес для построения полуэмпирических моделей на базе вычисленных энергий химической связи (энергии когезии) и значений межатомного расстояния, также полученных в результате проведенных вычислений, а также для проведения экспериментальной проверки, что было проделано в системах Al-Ni, Al-Fe, ведутся эксперименты по системе Al-W и Al-Zr.

Выводы

1. В процессе учета локальной атомной релаксации происходит уменьшение межатомного расстояния, рассмотрение объемной релаксации, также приводит к уменьшению объема суперячейки, при наличии примесей d металлов в алюминии. Исключения составляют сплавы с такими легирующими элементами, как Sc, Y, Zr, Ag, Cd, Hf, Au, Hg. Сопоставление межатомных расстояний в первой координационной сфере и параметра решетки твердых растворов замещения с экспериментальными данными показывает хорошую согласованность результатов вычислений и эксперимента.
2. Выявлено, что при учете локальной атомной и смешанной релаксации происходит понижение энергии растворения для всех сплавов алюминия с переходными d металлами. В случае учета смешанной релаксации исключением является сплав алюминия с иттрием, наблюдается повышение энергии растворения. Данные результаты свидетельствуют о том, что присутствие примесей переходных металлов повышают стабильность матрицы алюминия, через процесс локальной атомной релаксации. Кроме того при учете различных типов релаксации происходит увеличение парциальной мольной энергии когезии в алюминии с примесями переходных металлов, т.е. увеличивается химическая связь между матрицей и примесью, наибольшее увеличение наблюдается у элементов обладающих наименьшей энергией релаксации.
3. Введение понятия энергии релаксации и систематизация типов релаксаций позволили установить, что определяющим поведением полной энергии упорядоченного раствора замещения является вклад, вносимый за счет учета локальной атомной релаксации, а наибольший вклад вносится за счет смешанной релаксации. Эти результаты в сочетании с изменениями межатомного расстояния в первой координационной сфере и изменением объема суперячейки приводят к заключению о наследовании локальных свойств объемными при замещении атомов алюминиевой матрицы примесью. Кроме того совокупный анализ результатов вычислений структурных изменений и энергии релаксации позволяет предложить метод выбора оптимальных элементов замещения хорошо согласующихся с ранее существовавшими эмпирическими правилами.
4. В процессе исследований было выявлено, что минимумом энергии релаксации обладают сплавы с такими легирующими элементами, как Fe, Y и Os. При учете локальной атомной релаксации происходит значительное понижение энергии растворения у данных элементов, а также значительно увеличивается парциальная мольная энергия когезии, что говорит о повышении химической связи между атомами примесей и алюминием.
5. Поведение парциальной мольной энергии когезии в рядах d металлов соответствует поведению данной величины в полуэмпирической модели прямоугольной d зоны (модели Фриделя). Максимальное влияние на когезию оказывают такие элементы, как Cr, Mo и W. Так же незначительно меньшим, по сравнению с Cr и Mo, значением парциальной мольной энергией когезии обладают такие элементы, как V и Nb.

6. Анализ по изменению энергии Ферми позволил выделить ряд элементов способствующих низкотемпературной стабильности алюминия, это такие элементы как Sc, Y, Zr, Cd, Hf и кристаллическая Hg.

Используемые источники литературы

1. Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.
2. J. C. Slater, Atomic Radii in Crystals // J. Chem. Phys., V. 41, № 10, p. 3199, 1964
3. У. Пирсон, Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, М.: Мир, Часть 1, 1977
4. Papanikolau N., Zeller R., Dederichs P. H., Stefanau N., Ab initio study of structural distortion and its influence on the magnetic properties of metallic dilute alloys // Comp. Matter. Sci., V. 8, pp. 131 (1997)
5. U. Scheuer, B. Lengeler, Lattice distortion of solute atoms in metals studied by x-ray-absorption fine structure // Phys. Rev. B 44 (1991) 9883.
6. H. J. Axon and W. Hume-Rothery, The Lattice Spacings of Solid Solution of Different Elements in Aluminum // Proc. R. Soc. Lond. A, V. 193, pp. 1-24, 1948
7. Дж. Е. Хэтч, Алюминий. Свойства и Физическое Металловедение, М.: Металлургия, 1989. – 442.
8. В. С. Золоторевский, Н. А. Белов, Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: МИСиС, 2005. – 376 с.
9. В. И. Напалков, С. В. Махов, Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002. – 376 с.
10. В. С. Синельникова, В. А. Подергин, В. Н. Речкин. Алюминиды. Киев: Наук. думка, 1965
11. К. Дж. Смитлз, Металлы. М.: Металлургия, 1980. – 446с.
12. Papanikolau N., Lattice distortion in Cu-base dilute alloys: A first-principles study by the KKR Green-function method // Phys. Rev. B, V. 55, № 7, pp. 4157, 1997
13. E. Simanek and S. Yoksan, Anomalous specific heat and nuclear spin relaxation in Al-transition metal alloy // Phys. Lett., V. 70A, № 2, p. 122, 1979
14. V. Ruban and H. L. Skriver Ab initio calculations of partial molar properties in the single-site approximation // Phys. Rev. B, V. 55, № 14, pp. 8801, 1997
15. Wolverton C., Ozolins V., First-principles aluminum database: Energetics of binary Al alloys and compounds // Phys. Rev. B, V. 73, pp. 144104 (2006)
16. А. А. Жуховицкий, Шварцман Л. А., Физическая химия, М.: Металлургия, 1987
17. Алюминиевые сплавы при низких температурах, под ред. И. Н. Фридлянде-ра, М.: Металлургия, 1967. – 295 с.
18. Razumovskii I.M., Ruban A.V., Razumovskiy V.I., Logunov A.V., Larionov V.N., Ospennikova O.G., Poklad V.A., Johanson B. New generation of Ni-based superalloys de- signed on the basis of first-principles calculations // Mater. Sci. Eng. A, 2008, V. 497, № 1-2, p. 18-24
19. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. – 789 с.
20. Brooks M.S. and Johansson B., Exchange integral matrices and cohesive energies of transition metal atoms // J. Phys. Met. Phys. 1983, V. 13, № 10, p. L197
21. Blanter B. Ye., Blanter M. S. The interaction of impurity atoms with dislocations in iron // NASA TECHNICAL TRANSLATION, NASA TT F-14, Washington, June 1972, V. 298
22. Штремель М. А., Прочность сплавов. Часть II. Деформация: Учебник для вузов., М.: МИСИС, 1997. – 525 с.
23. Hultgren R., Orr R., Anderson P., Kellsy K. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. N.Y.: London, 1963

Общее количество опубликованных работ

1. *D. K. Belashchenko, N. Yu. Nikitin*, Computer simulation of liquid cesium using embedded atom model, LAM-13 (2007)
2. *D. K. Belashchenko and N. Yu. Nikitin*, The Embedded Atom Model of Liquid Cesium // *Rus. Jor. of Phys. Chem. A*, Vol. 82, № 8, pp. 1283-1289, (2008)
3. *D. K. Belashchenko, N. Yu. Nikitin*, Computer simulation of liquid cesium using embedded atom model // *Journal of Physics: Conference Series* V. 98, pp. 042020, (2008)
4. *N. Yu. Nikitin, N. G. Bondarenko, E. I. Isaev, Yu. Kh. Vekilov, B. Johansson, I. A. Abrikosov*, Electronic, Magnetic and Lattice Dynamic properties of Co_3Al phases // *Book Abstracts, Moscow international symposium of Magnetism*, pp. 23pо-12-18, 2008
5. *N. Yu. Nikitin, N. G. Bondarenko*, First principles investigation nanostructure high-temperature alloys on the base Co, *Rusnanotech-2009*, (2009)
6. *Ю. А. Абузин, С. С. Горячева, Н. Ю. Нукитин*, Саморазогрев механоактивированных гранул системы Ni-Al-NiO при отжиге // *Металлургия*, № 1, сс. 41-46, 2012.
7. *Ю. А. Абузин, Н. Ю. Нукитин*, Определение перспективных направлений исследований в области сплавов на основе алюминия с использованием электронной теории металлов // *Цветные Металлы*, №4, сс. 74-77
8. *N. Yu. Nikitin*, The first-principles investigations of the effect of relaxation on the alloy formation in the aluminum – 3d – transition-metal system // *The Physics of metals and Metallography*, V. 113, № 5, pp. 427-437, 2012
9. *Н. Ю. Нукитин*, Влияние релаксации на когезионную прочность наноструктурированных сплавов на основе алюминия с примесями переходных металлов // *Сборник работ 3-й всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»*, ИМЕТ РАН, РХТУ им. Менделеева, Москва 2012, сс. 446-447
10. *N. Yu. Nikitin*, First-principle studies influence relaxation on the formation of ordered substitutional solutions of aluminum with transition metals. // *Book Abstracts, ISMANAM-2012, Moscow*, 2012

Работы опубликованные по теме диссертации

1. *Ю. А. Абузин, С. С. Горячева, Н. Ю. Нукитин*, Саморазогрев механоактивированных гранул системы Ni-Al-NiO при отжиге // *Металлургия*, № 1, сс. 41-46, 2012.(из списка ВАК)
2. *Ю. А. Абузин, Н. Ю. Нукитин*, Определение перспективных направлений исследований в области сплавов на основе алюминия с использованием электронной теории металлов // *Цветные Металлы*, №4, сс. 74-77, 2012(из списка ВАК)
3. *N. Yu. Nikitin*, The first-principles investigations of the effect of relaxation on the alloy formation in the aluminum – 3d – transition-metal system // *The Physics of metals and Metallography*, V. 113, № 5, pp. 427-437, 2012 (из списка ВАК)
4. *Н. Ю. Нукитин*, Влияние релаксации на когезионную прочность наноструктурированных сплавов на основе алюминия с примесями переходных металлов // *Сборник работ 3-й всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»*, ИМЕТ РАН, РХТУ им. Менделеева, Москва 2012, сс. 446-447
5. *N. Yu. Nikitin*, First-principle studies influence relaxation on the formation of ordered substitutional solutions of aluminum with transition metals. // *Book Abstracts, ISMANAM-2012, Moscow*, 2012