

На правах рукописи

Разумовский Всеволод Игоревич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА  
СВОЙСТВА ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ  
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ**

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2010

**Работа выполнена в ФГОУ ВПО «Национальный Исследовательский  
Технологический Университет «МИСиС», г. Москва»**

Научный руководитель

доктор физико-математических  
наук, в.н.с. Э.И. Исаев

Научный консультант

доктор физико-математических  
наук, профессор Ю.Х. Векилов

Официальные оппоненты:

1. доктор физико-математических наук, профессор М.С. Блантер (МГУПИ)
2. кандидат физико-математических наук, доцент А.О. Родин (МИСиС)

Ведущая организация

Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН

Защита состоится 24 июня 2010 г. В 15<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д  
212.132.08 при НИТУ МИСиС по

адресу 119049, г. Москва, Ленинский проспект 4, ауд. Б-2.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ МИСиС

Автореферат разослан ” ”

2010 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета,

Доктор физико-математических наук,

профессор



С.И. Мухин

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность темы

Стремительное вторжение неметаллических композиционных материалов в сферу активности традиционных металлических сплавов не ослабило прочные позиции последних: доля сплавов на основе железа, никеля и титана в узлах и деталях современной техники остается преобладающей. Среди жаропрочных материалов по-прежнему доминируют жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС), однако параллельно с этим ведутся активные разработки жаропрочных титановых сплавов и поиск новых жаропрочных материалов.

Успехи в разработке высокожаропрочных никелевых сплавов последних поколений в значительной мере связаны с легированием ЖНС большим количеством Re (например, 9,3 мас.% в сплаве ЖС 47) и Ru (например, 6 мас. % в сплаве TMS-162). Поскольку Re и Ru являются очень дорогими и дефицитными элементами, возникает вопрос о том, полностью ли исчерпаны возможности существенного улучшения свойств ЖНС путем легирования традиционными, менее дорогими и более доступными элементами, например, такими, как W, Ta и другими. Можно полагать, что теоретическое и экспериментальное исследование этого вопроса позволит развить фундаментальные принципы легирования ЖНС и разработать новое поколение ЖНС, превосходящее по характеристикам жаропрочности и эксплуатационной надежности лучшие образцы ЖНС последних поколений.

Особенностью титана как основы конструкционных сплавов является полиморфное превращение, в результате которого при температуре 882° С высокотемпературная модификация с ОЦК решеткой ( $\beta$ -титан) превращается в низкотемпературную фазу с плотноупакованной гексагональной решеткой ( $\alpha$ -титан). Основой жаропрочных титановых сплавов (ЖТС) является  $\alpha$ -титан, так как диффузионные процессы, определяющие сопротивление ползучести при повышенных температурах, в плотноупакованной  $\alpha$ - фазе протекают медленнее, чем в менее плотноупакованной  $\beta$ - фазе. По этой причине именно температура полиморфного превращения  $T_{\alpha-\beta}$  ограничивает сверху потенциальную область применения ЖТС, а обязательным

легирующим элементом ЖТС является алюминий, который является сильным  $\alpha$ -стабилизатором, образующим с титаном раствор замещения. Для изыскания новых путей и возможностей для улучшения эксплуатационных характеристик ЖТС представляется интересным использовать последние достижения в области теории сплавов.

Сплавы системы Pt-Sc вызывают определенный интерес с точки зрения создания новых жаропрочных сплавов, способных работать при превышающих температуру плавления платины температурах. Температура плавления сплавов этой системы на основе платины изменяется от 1769 °C до 1850 °C для интерметаллида Pt<sub>3</sub>Sc. Несущественное различие параметров решетки сплава на основе платины и указанного интерметаллида, совместно с достаточно высокими прочностными характеристиками, дают основание полагать, что частицы интерметаллидной фазы в сплаве создадут подобие  $\gamma'$  фазы из никелевых сплавов, которая хорошо зарекомендовала себя за долгие годы применения на практике.

Система Pt-Pt<sub>3</sub>Sc по многим характеристикам является аналогом классической системы Ni-Ni<sub>3</sub>Al, поэтому она может оказаться эффективной для создания нового поколения дисперсионно-твердеющих сплавов на основе Pt. Вместе с тем, упругие свойства сплавов системы Pt-Sc и интерметаллидного соединения Pt<sub>3</sub>Sc до сих пор не изучены.

В настоящее время достигнут большой прогресс в исследованиях твердых тел, основанный на фундаментальных представлениях квантовой механики. Разработанные эффективные методы и вычислительные мощности современных суперкомпьютеров дают возможность проводить расчеты электронной структуры, термодинамических и упругих свойств достаточно сложных систем, используя лишь атомные номера элементов и кристаллическую структуру твердых тел как входные параметры. Используя современные методы зонной теории, основанные на теории функционала плотности, можно исследовать внешние и внутренние поверхности раздела, поверхностную энергию, энергию адгезии, поверхностные сегрегации, магнитные свойства, силы связи атомов и многое другое.

## Цель работы

1. Определение параметров атомного взаимодействия, ответственных за силы связи атомов в сплавах. Первопринципный расчет парциальных молярных энергий когезии в никелевых и титановых сплавах.
2. Расчет и анализ сегрегаций примесных атомов на границах зерен никелевых сплавов и на открытой поверхности как никелевых, так и титановых сплавов. Расчет сил связи атомов на границе зерна и расчет прочности границы сплавов на основе никеля.
3. Анализ систем легирования никелевых и титановых сплавов на основе полученных данных.
4. Исследование из первых принципов упругих свойств сплавов системы Pt-Sc и интерметаллидного соединения  $Pt_3Sc$ .

## Научная новизна

В работе предложено использовать два параметра в качестве характеристик жаропрочности сплавов, отвечающие за за силы связи в объеме сплава (параметр  $\chi$  - парциальная молярная энергия когезии) и на границе зерен (параметр  $\eta$ , равный разнице энергий адгезии границы зерен с атомами примеси и без нее, деленных на избыток атомов примеси на границе).

Исследовано влияние ряда основных легирующих элементов на энергию когезии  $E_{coh}$  никелевых и титановых сплавов. Полученные концентрационные зависимости  $E_{coh}(c)$  позволили оценить характер и степень влияния каждого легирующего элемента на  $E_{coh}$  и выделить базовую группу элементов, которые в наибольшей степени повышают значения  $E_{coh}$  выбранных сплавов. Рассчитаны энергии поверхностной сегрегации основных легирующих компонентов ЖТС и ЖНС. Изучено влияние легирующих элементов на границы зерен в никелевых сплавах.

Впервые исследована концентрационная зависимость упругих модулей системы Pt-Sc и интерметаллида  $Pt_3Sc$ . Предложено упрочнение структуры платиновых сплавов интерметаллидом  $Pt_3Sc$ , по аналогии с никелевыми сплавами и последующее

использовани сплавов данной системы, в качестве конструкционных материалов не только для стеклоплавильной, но и для ракетно-космической отрасли.

### Практическая значимость работы

На основании расчетов парциальных молярных энергий когезии была предложена концепция легирования жаропрочных никелевых сплавов, в соответствии с которой базовая группа элементов (Ni – Al) – (W, Ta, Re) явилась основой системы легирования сплавов с соблюдением иерархии элементов по степени положительного влияния на  $E_{coh}$ : %W > %Ta > %Re при «экономном» использовании рения. Полученные данные использованы на предприятии ФГУП ММП «Салют» для разработки новых ЖНС для литья монокристаллических лопаток ГТД (сплавы КС-(1-3)).

Полученные результаты для титановых сплавов могут быть использованы для выбора базовой системы легирования нового поколения жаропрочных титановых сплавов: Ti – Al – (W, Re, Ta) – (Hf, Zr).

Разработаны принципы создания новых жаропрочных сплавов на основе системы Pt-Pt<sub>3</sub>Sc.

### Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности изменения значений парциальной молярной энергии когезии Al, Co, Cr, Hf, Ir, Mo, Nb, Os, Pt, Re, Ru, Sc, Ta, Ti, V, W, Zr в неупорядоченных сплавах на основе никеля, определенные на основе первопринципных расчетов с использованием метода точных маффин-тин орбиталей, основывающегося на приближении когерентного потенциала. На основе иерархии рассчитанных энергий, сделан вывод о влиянии легирующих элементов на силы связи в никелевых сплавах и предложены базовые составы сплавов с повышенным содержанием вольфрама, успешно прошедшие экспериментальную апробацию.

2. Энергии сегрегации легирующих компонентов никелевых сплавов (W, Hf, Zr, Cr, B, Bi, S, Ru, Nb, Ta, Re, Mo и La) на свободной (210) поверхности никеля и специальной границе зерен (210) [100], рассчитанные с помощью метода PAW имплементированного в программный пакет VASP, с учетом ионных релаксаций атомов

на границах раздела, а так же оценкой влияния магнитного состояния на рассчитанные энергии. На основе полученных значений энергии, сделан вывод о степени прочности данной границы зерна, влиянии легирующих компонентов на силы межатомного взаимодействия на границе зерна. В качестве элементов, которые оказывают наибольшее положительное влияние на силы связи на границе зерна в никелевых поликристаллических сплавах, выступают Hf, Zr и В. В качестве элементов, разупрочняющих границы, выступают S и Bi.

3. Концепция малолегирующих добавок в деформируемых (поликристаллических) ЖНС. К числу малолегирующих добавок относятся элементы, обладающие большой склонностью к сегрегации на границах зерен и укрепляющие границы, а также укрепляющие межатомные связи в матрице.

4. Парциальные молярные энергии когезии и энергии сегрегации легирующих компонентов жаропрочных титановых сплавов на основе ГПУ титана (Os, W, Re, Ta, Fe, Nb, Ru, Hf, Zr, Pd, Ni, Co и Cu) полученные на основе первопринципных расчетов с учетом релаксаций атомов на границах раздела.

5. Концентрационная зависимость упругих постоянных и упругих модулей неупорядоченных сплавов системы Pt-Sc на основе fcc Pt, а так же интерметаллического соединения Pt<sub>3</sub>Sc, определенная на основе первопринципных расчетов с использованием метода точных маффин-тин орбиталей и приближения когерентного потенциала. Полученные результаты показали, что рассматриваемые сплавы и интерметаллид Pt<sub>3</sub>Sc обладают высокими модулями упругости, превышающими аналогичные для никелевых сплавов, и в то же время обладают достаточно высокой пластичностью.

### Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. 62<sup>ая</sup> студенческая конференция МИСиС, Апрель 2007.
2. The Students Seminar in Avesta. OUTOKUMPU Stainless Research Foundation. Fall 2008, Avesta, Sweden.
3. Materials Research Society Fall Meeting November 30 - December 4 2009, Boston, MA, USA.

4. European Symposium on Superalloys and their Applications, EuroSuperalloys 2010 May 25-28, Munich, Germany

### Структура и объем диссертации

Материал диссертации изложен на 120 страницах машинописного текста, содержит 35 рисунков, 11 таблиц, библиография включает 117 наименований. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

### КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава, «МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ», посвящена принципам теоретического исследования электронной структуры и свойств твердых тел и, в частности, сплавов. Рассматривается теория функционала плотности (ТФП), как наиболее подходящий способ описания многоэлектронных систем. Описывается приближение когерентного потенциала в рамках метода точных маффин-тин орбиталей (ТМТО), позволяющее исследовать электронную структуру неупорядоченных сплавов. Приведено описание метода полноэлектронного потенциала с использованием проекторно-присоединенных плоских волн (PAW), содержащих все узловые точки волновой функции и сочетающего все преимущества метода псевдопотенциала.

Во второй главе «ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ И ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ НОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ» приводятся и обсуждаются результаты исследования системы легирования жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) с использованием первопринципных расчетов. Методом ТМТО рассчитаны парциальные молярные энергии когезии легирующих элементов в сплавах на основе никеля, на основании которых сделаны заключения о влиянии легирующих элементов на силы связи атомов в сплаве.

В данном разделе представлены результаты расчета парциальных молярных энергий когезии W, Ta, Re, Os, Nb, Zr, V, Ti, Mo, Ir, Ru, Hf, Al, Rh и Pt в разупорядоченных сплавах на основе никеля, которые использованы для создания новых монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов на предприятии ФГУП ММП «Салют», а так же сравнительная характеристика полученных ЖНС.



Результаты расчетов парциальных молярных энергий когезии приведены на Рис. 1, откуда видно, что наибольшее влияние на укрепление сил связи в ЖНС оказывают W, Ta и Re.

Было выдвинуто предположение о корреляции между энергией когезии и характеристиками жаропрочности ЖНС, которая должна проявиться в известных сплавах в виде закономерного влияния суммы ( $W + Ta + Re$ ) на длительную прочность. На Рис. 2 приведены зависимости 100-часовой длительной прочности ряда отечественных и зарубежных сплавов от содержания (W,Ta,Re), ат.%. На диаграмме Рис. 2 по вертикальной оси слева приведены значения суммарного количества (W,Ta,Re, ат. %) в сплавах, а по вертикальной оси справа – значения 100-часовой длительной прочности при температуре 1000°C, МПа ( $\sigma_{100}^{1000}$ ); столбики на диаграммах соответствуют содержанию (W,Ta,Re) в ат. %, точки на ломаных линиях соответствуют  $\sigma_{100}^{1000}$ . Цифрами 1...7 обозначены сплавы ЖС40, RENE №5, CMSX-4, ЖС32, RENE №6, CMSX-10, ЖС47 соответственно. Учитывая сложную зависимость жаропрочности ЖНС от технологических факторов, было предположено, что на Рис. 2 действительно проявляется предполагаемая корреляция между долговечностью и суммарным количеством (W,Ta,Re) в сплавах.

Полученные результаты также показывают, что исходя из характера влияния легирующих элементов на энергию когезии никелевых сплавов целесообразно соблюдать следующую количественную иерархию базовых легирующих элементов: **%W > %Ta > %Re**. Основным же результатом является явно вытекающая из полученных данных значимость вольфрама, как элемента, обеспечивающего прочность ЖНС. В этой связи интересно заметить, что 50 лет назад такие хорошо известные ЖНС как MAR-M200 и ЖС-6У не легировались Ta и Re, а содержали 12.5 вес. % W в MAR-M200 и 10.5 вес. % W в ЖС-6У. Позднее, когда сначала Ta, а затем и Re были введены в систему легирования, W был частично замещен Ta и Re. В результате, содержание W уменьшалось с увеличением содержания Ta и Re. Эту тенденцию можно легко проследить на примере эволюции ЖНС серии CMSX. Содержание W в первом поколении сплавов (CMSX-2) составляло 8 вес. % при 6 вес. % Ta, во втором поколении (CMSX-4) 6 вес. % при 6.5 вес. % Ta и 3 вес. % Re. В сплаве третьего поколения (CMSX-10M) концентрация Ta и Re составила 8 вес. % и 6 вес. % соответственно, а содержание W было уменьшено до 5 вес. %.

Несмотря на то, что Ta и Re имеют примерно настолько же высокие значения параметра  $\chi$ , что и W, а следовательно, имеют примерно такой же эффект на прочностные характеристики сплавов, становится понятным, что наиболее целесообразным будет введение этих элементов за счет никеля, сохраняя при этом высокое содержание W. Если принять во внимание высокую растворимость W в Ni, такой подход кажется наиболее целесообразным.

Основываясь на полученных данных определена базовая система легирования перспективных ЖНС; в нее вошли следующие элементы: (Ni – Al) – W, Ta, Re.

Для управления гетерофазной структурой была предусмотрена возможность введения в новые сплавы небольшого количества других легирующих элементов, Mo, Nb, Ti, Cr и других.

Для принятых к разработке на предприятии ФГУП ММП «Салют» номинальных базовых композиций КС-(1-3) опытных ЖНС предварительно оценены: 1) температура полного растворения упрочняющей  $\gamma'$ -фазы ( $T_{\gamma' \text{ solvus}}$ ), 2) величина несоответствия параметров кристаллических решеток  $\gamma$ - матрицы и  $\gamma'$ - фазы («мисфит»)  $\delta = (a_{\gamma} - a_{\gamma'}) / 0.5(a_{\gamma} + a_{\gamma'})$ , где  $a_{\gamma}$  и  $a_{\gamma'}$  - параметры решеток соответствующих фаз. Для расчета  $T_{\gamma' \text{ solvus}}$  и  $\delta$  использованы эмпирические соотношения Карона, связывающие химический состав сплава с указанными параметрами. 3) значение параметра  $M_d = \sum X_i (M_d)_i$ , характеризующего склонность сплава к образованию топологически плотно упакованных фаз (ТПУ), методом New PHACOMP.

Проведенные оценки представлены в Таблице 1. Данные Таблицы 1 показывают, что для трех групп сплавов, которые объединяет примерно одинаковое содержание Ta (безрениевые сплавы КС-1 и CMSX-2), Ta и Re (экономнолегированные Re сплавы КС-2 и CMSX-4; безрутениевые сплавы КС-3 и CMSX-10) температуры полного растворения  $\gamma'$ - фазы сплавов КС оказываются выше, чем для сплавов семейства CMSX.

Во всех трех сплавах КС-(1-3) значения  $M_d$  -параметра оказываются меньше критической величины  $M_d = 0,98$ , то есть можно ожидать, что в опытных сплавах склонность к образованию ТПУ фаз будет подавлена.

Небольшие значения мисфита  $\delta$  в опытных сплавах представляются вполне приемлемым результатом, поскольку в этом случае можно будет получить требуемый мисфит путем дополнительного легирования.

Предложенные базовые композиции ЖНС КС-(1-3) признаны перспективными и использованы на предприятии ФГУП ММП «Салют» для разработки новых ЖНС, защищенных в настоящее время патентами РФ.

В третьей главе, «СЕГРЕГАЦИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН. АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ», изложены результаты первопринципных расчетов энергий сегрегаций различных легирующих элементов и атомов примеси на границе зерна и на открытой поверхности поликристаллических никелевых сплавов, а также их влияние на силы межатомного взаимодействия на границе зерна. На основе проведенного теоретического анализа выделены группы элементов, как наиболее эффективных, так и наиболее вредных с точки зрения укрепления сил межатомной связи на границы зерна. Расчет проводился методом PAW-потенциала, который показал хорошее согласие с уже имеющимися расчетными данными и экспериментом.

Таблица 1. Расчетные значения некоторых параметров опытных сплавов КС-(1-3)

в сравнении со сплавами семейства CMSX.

Сплав	W,Ta,Re, масс. %	$T_{\gamma'}^{solvus}$ , (°C)	$\delta = (a_{\gamma} - a_{\gamma'}) / (0.5(a_{\gamma} + a_{\gamma'})), \%$	$M_d = \sum X_i (M_d)_i$
КС-1	16W, 5Ta	1338	0	0.966
КС-2	12W, 8Ta, 2Re	1343	-0.03	0.973
КС-3	10W, 8Ta, 6Re	1345	-0.036	0.971
CMSX-2	8W, 6Ta	1269	-0.19	0.958
CMSX-4	6W, 7Ta, 3Re	1266	0.03	0.986
CMSX-10M	5W, 8Ta, 6Re	1323	-0.56 <sup>*)</sup>	0.962

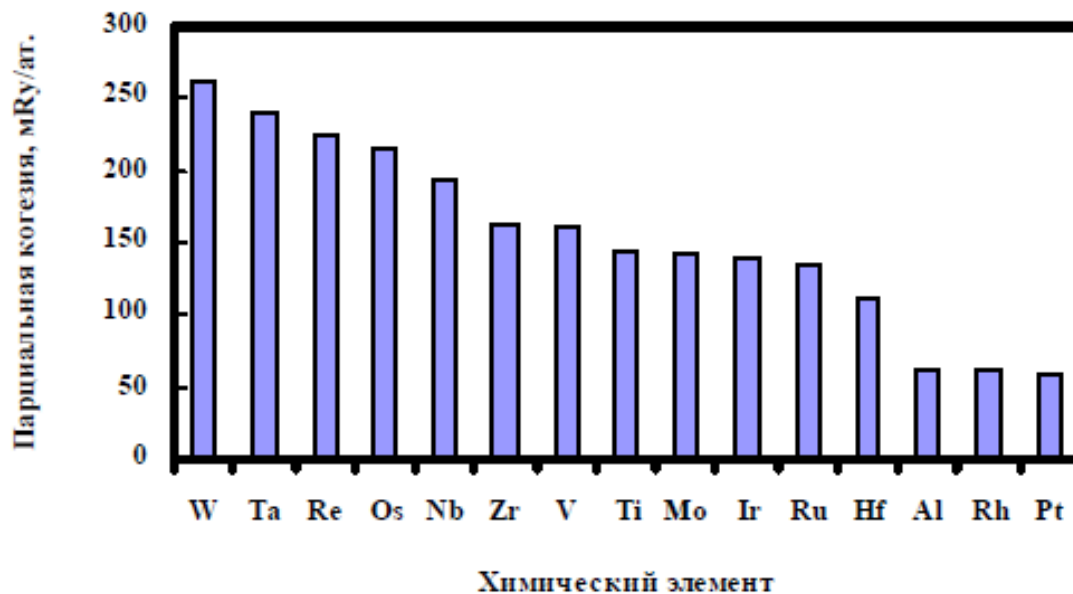


Рис. 1. Распределение легирующих элементов в никелевых сплавах по значениям парциальной молярной энергии когезии.

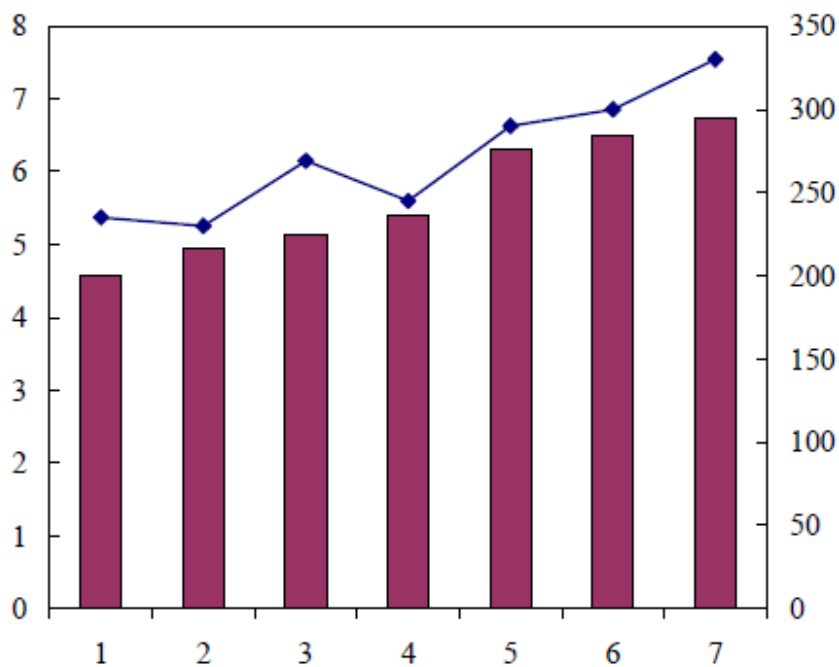


Рис. 2. Зависимость 100 часовой длительной прочности при температуре 1000°C ряда жаропрочных никелевых сплавов от суммарного содержания W, Ta и Re (масс. %).

В таблице 2 представлены рассчитанные значения энергий сегрегации легирующих элементов (W, Zr, Hf, Cr, Ru, Nb, Ta, Re, Mo), микролегирующих элементов (B, La) и примесей (Bi, S,) на специальной границе наклона зерна  $\Sigma 5$  (210)[100] в позициях замещения (**SGB**) и внедрения (**SGB<sub>i</sub>**), на поверхности (210) никеля в позициях замещения (**SS**), энергии адгезии границы зерна с атомами примеси в позициях замещения (**W<sub>sep</sub>(X)**) и внедрения (**W<sub>sep</sub>(X<sub>i</sub>)**). Отдельно проанализировано поведение сегрегирующих на границе зерна атомов. Установлено, что атомы W, Zr, Hf, Cr, Bi, Ru, Nb, Ta, Re, Mo и La предпочитают идти в позиции замещения, а S и B в позиции внедрения, однако такие элементы как Zr, Hf, Bi и S могут идти как в позиции внедрения, так и в позиции замещения. Были рассмотрены два типа заполнения поверхности/границы: когда атомы примеси занимают 0.5 и 0.25 (**0.5** и **0.25 ML** в Таблице 3) поверхностного/граничного монослоя в никелевом сплаве. В результате была выявлена нелинейная зависимость поверхностных свойств от концентрации атомов примеси, имеющая индивидуальный характер в каждом отдельном случае. Расчетным путем выявлено незначительное влияние магнетизма на рассчитанные величины.

Для оценки сил связи на границе зерна введен новый параметр  $\eta$ , равный

$$\eta = (W_{sep} - W_{sep}^0) / \Gamma.$$

Так же этот параметер может быть эквивалентно выражен через энергии сегрегации примеси на границе зерна и на открытой поверхности, образованной при разрыве этой границы приведенные в таблице 2:

$$\eta = E_{seg}^{gb} - E_{seg}^s,$$

Согласно введенному критерию, выделены элементы, укрепляющие силы связи на границе зерна - W, Zr, Hf, Cr, B, Ru, Nb, Ta, Re и Mo и ослабляющие их – Bi, S, La. Установлена практически линейная корреляция между параметром  $\eta$ , относящемся к границе зерна, и парциальной молярной энергий когезии для объема сплава, показанная на рисунке 3, что говорит о схожем характере сил межатомного взаимодействия на границе раздела и в объеме никелевых сплавов.

Таблица 2. Рассчитанные значения энергий сегрегации атомов примеси на специальной границе зерна  $\Sigma 5$  (210)[100] в позициях замещения (**SGB**) и внедрения (**SGB<sub>i</sub>**), на (210) поверхности никеля в позициях замещения (**SS**), энергии адгезии границы зерна с атомами примеси в позициях замещения (**W<sub>sep</sub>(X)**) и внедрения (**W<sub>sep</sub>(X<sub>i</sub>)**). **M** – магнитный расчет, **NM** – немагнитный.

SGB	W	Zr	Hf	Cr	Bi	S	B	Ru	Nb	Ta	Re	Mo	La	
	0.5 ML M	0.70	2.09	1.80	0.05	2.60	0.46	-0.48	0.58	1.30	1.14	0.39	0.67	3.67
	0.5 ML NM	0.39	1.91	1.62	-0.47	2.31	0.26	-0.54	0.25	1.06	0.91	0.01	0.35	-2.97
	0.25 ML M	0.57	2.06	1.76	0.03	2.58	0.49	-0.65	0.60	1.20	1.03	0.30	0.52	3.69
	0.25 ML NM	0.45	1.94	1.65	-0.42	2.31	0.32	-0.65	0.27	1.08	0.93	0.12	0.39	-2.92
SS	W	Zr	Hf	Cr	Bi	S	B	Ru	Nb	Ta	Re	Mo	La	
	0.5 ML M	-0.69	1.72	1.18	-0.20	4.49	2.82	0.99	0.04	0.41	0.00	-0.95	-0.37	5.30
	0.5 ML NM	-1.11	1.46	0.93	-0.99	4.15	2.71	0.87	-0.48	0.08	-0.33	-1.45	-0.77	-1.42
	0.25 ML M	-0.68	1.92	1.31	-0.20	4.63	2.75	1.02	0.06	0.47	0.04	-0.97	-0.37	6.05
	0.25 ML NM	-0.87	1.77	1.16	-0.85	4.33	2.65	0.95	-0.41	0.31	-0.13	-1.21	-0.55	-0.61
SGB <sub>i</sub>	W	Zr	Hf	Cr	Bi	S	B	Ru	Nb	Ta	Re	Mo	La	
	0.5 ML M	-0.48	1.11	0.72	-0.21	2.02	1.62	1.73	-0.58	0.15	-0.07	-0.17	-0.44	
	0.5 ML NM	-0.70	0.95	0.50	-0.40	1.75	1.60	1.65	-0.60	-0.39	-0.21	-0.53	-0.66	
	0.25 ML M	-0.59	-0.12	-0.29	-0.28	0.48	1.54	1.70	-0.62	-0.42	-0.48	-0.62	-0.54	0.99
	0.25 ML NM	-0.63	-0.17	-0.34	-0.31	0.36	1.56	1.65	-0.55	-0.46	-0.53	-0.64	-0.57	-5.53
W <sub>sep</sub> (X)	W	Zr	Hf	Cr	Bi	S	B	Ru	Nb	Ta	Re	Mo	La	
	0.5 ML M	3.28	2.77	2.89	2.71	1.64	1.40	2.86	3.03	3.15	3.25	3.10	1.77	
	0.5 ML NM	3.45	2.93	3.05	2.96	1.78	1.47	3.07	3.19	3.32	3.43	3.26	1.93	
	0.25 ML M	2.90	2.62	2.70	2.65	2.08	2.02	2.72	2.77	2.84	2.91	2.81	2.00	
	0.25 ML NM	3.03	2.74	2.82	2.81	2.20	2.12	2.87	2.89	2.96	3.03	2.94	2.12	
W <sub>sep</sub> (X <sub>i</sub> )	W	Zr	Hf	Cr	Bi	S	B	Ru	Nb	Ta	Re	Mo	La	
	0.5 ML M	2.69	2.28	2.36	2.58	1.35	1.98	2.28	2.45	2.55	2.97	2.55		
	0.5 ML NM	2.91	2.45	2.49	3.00	1.50	2.14	2.64	2.47	2.76	3.16	2.76		
	0.25 ML M	2.61	2.08	2.19	2.57	1.55	2.29	2.42	2.37	2.46	2.68	2.55	1.32	
	0.25 ML NM	2.76	2.22	2.32	2.83	1.71	2.43	2.66	2.51	2.60	2.84	2.69	1.47	

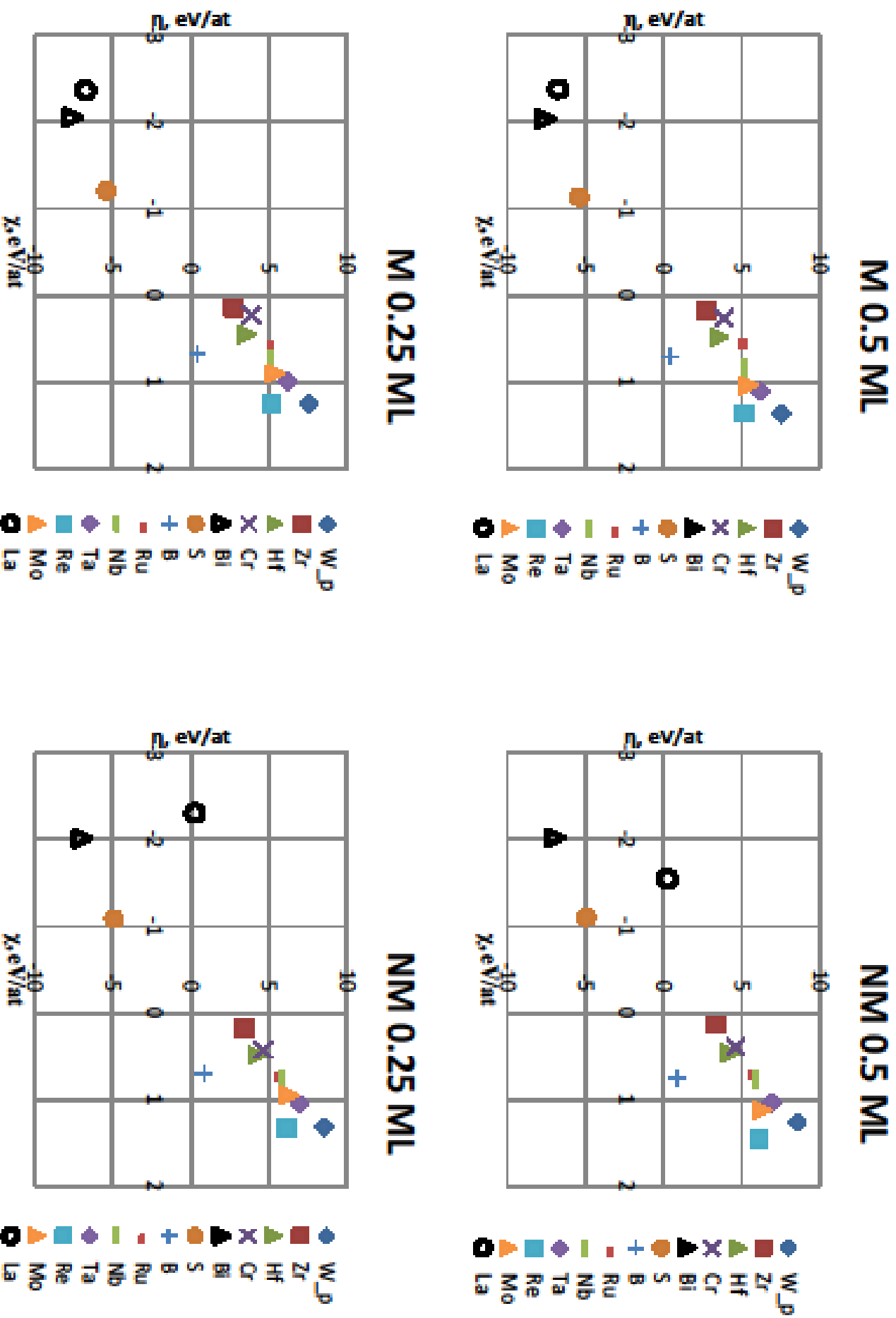


Рисунок 3. Корреляция между силой межатомного взаимодействия на границе зерна (параметр взаимодействия в объеме (парциальная молярная энергия когезии немагнитный).

**M** – магнитный расчет, **NM** –



Совместный анализ парциальной молярной энергии когезии, энергий сегрегации и влияния на межатомные силы связи выбранных элементов, выявил Hf, В и Zr как наиболее желательные элементы для легирования поликристаллических ЖНС, а S и Bi как наиболее нежелательные, с точки зрения влияния этих элементов на силы межатомного взаимодействия, как в объеме, так и на границе зерна.

В четвертой главе, «АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖАРОПРОЧНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ.», приводятся и обсуждаются результаты исследования системы легирования жаропрочных титановых сплавов (ЖТС) с использованием первопринципных расчетов. С помощью метода PAW-потенциала рассчитаны парциальные молярные энергии когезии легирующих элементов, а также сегрегации легирующих атомов на поверхности раздела в сплавах на основе гексагонального плотноупакованного титана. На основании полученных данных сделаны заключения о влиянии легирующих элементов на силы связи атомов в объеме сплава и проведен анализ поведения легирующих элементов на границах раздела титановых сплавов.

В данном разделе представлены результаты расчета парциальных молярных энергий когезии Os, Ru, Tc, Ir, W, Re, Pt, Ta, Nb, Rh, Si, Hf, Mo, Zr, P, Y, Pd, V, Ni, Al, La, Sn, S, Co, Fe, Cu, Cr, Ag, Mn and Bi в разупорядоченных сплавах на основе ГПУ титана, а также энергии сегрегации этих элементов на (1000) поверхность ГПУ титана. Полученные результаты использованы для выбора базовой системы легирования нового поколения жаропрочных титановых сплавов.

На рис. 4 представлены полученные значения парциальных молярных энергий когезии  $\chi$ . Из проведенного анализа следует, что наибольшими значениями парциальной молярной энергии когезии в титановых сплавах обладают Os, Ru, Tc, Ir, W, Re, Pt и Ta, причем значения параметра  $\chi$  уменьшаются в указанной последовательности элементов. Если вывести из рассмотрения дорогие и дефицитные элементы платиновой группы, то получим, что наиболее эффективными легирующими добавками с точки зрения усиления межатомных связей в титановых сплавах являются W, Re и Ta. Интересно отметить, что в

некоторых ЖТС (BT25, BT36, а также сплаве СТ6 разработки ОАО «Композит») вольфрам действительно используется в качестве легирующего элемента.

При легировании Ti-Al сплавов тугоплавкими металлами W, Re и Ta необходимо учитывать растворимость последних в  $\alpha$  - фазе. Для оценки фактора растворимости были использованы диаграммы состояния трехкомпонентных сплавов Ti-Al-M (M= W, Re и Ta) при температуре 800 С. Диаграммы состояния показывают, что из трех рассматриваемых элементов - W, Re и Ta – только W обладает значительной растворимостью в  $\alpha$  (Ti, Al) – твердом растворе, причем диаграмма Ti-Al-W дает возможность приблизительно оценить рекомендуемое содержание Al и W в опытном сплаве: около 15 ат.% алюминия и около 3 ат. % вольфрама. Тантал и рений имеют низкую растворимость в  $\alpha$  (Ti, Al) – твердом растворе, поэтому при легировании они, вероятнее всего, будут выделяться из твердого раствора в виде самостоятельных фаз с ОЦК решеткой, и не будут выполнять функцию упрочнения сил связи в  $\alpha$  (Ti, Al) – фазе. Вместе с тем, Re и Ta могут представлять интерес в качестве легирующих элементов, способствующих дополнительному упрочнению (Ti, Al) – сплавов по механизму дисперсионного твердения.

На рисунке 5 приведены результаты расчета энергий сегрегаций легирующих элементов на (1000) поверхности  $\alpha$ -титана. Данные рис. 4 интерпретируются следующим образом: чем больше по абсолютной величине отрицательные значения  $E_{\text{segr}}$ , тем сильнее тенденция данного элемента к сегрегации на поверхности раздела. Наиболее сильными сегрегантами являются S, Bi и La, оказывающие разупрочняющее действие на силы связи в сплавах, поэтому мы относим эти элементы к вредным примесям. Исключая из рассмотрения по экономическим соображениям элементы платиновой группы, а также элементы обладающие отрицательными значениями энергии когезии, в качестве наиболее сильных сегрегантов, оказывающих положительное влияние на силы межатомного взаимодействия, на границах раздела титана получим Hf и Zr.

Таким образом, объединяя результаты, представленные на рис. 4 и 5, для базовой системы легирования нового поколения ЖТС было получено:

Ti – Al – (W,Re,Ta) – (Hf и Zr).

Для создания опытных сплавов, система легирования нового поколения ЖТС в дополнение к проведенному анализу должна быть сбалансирована по отношению к процессу распада пересыщенного твердого раствора при рабочих температурах и выделению промежуточных фаз, которые могут вызывать охрупчивание сплава. Учет данных факторов может потребовать не только балансировки представленной выше системы легирования, но и включения дополнительных легирующих элементов, способствующих стабилизации структуры. Необходимо также рассмотреть вопросы упрочнения Ti – Al – сплавов не только по твердорастворному механизму, но и за счет дисперсионного твердения.



Рис. 4 Рассчитанные значения парциальной молярной энергии когезии легирующих элементов в титановых сплавах в эВ/ат.



Рис. 5 Рассчитанные значения энергий сегрегации легирующих элементов на поверхности раздела в титановых сплавах в эВ/ат.

Пятая глава, «ПЕРВОРИНЦИПНЫЙ РАСЧЕТ УПРУГИХ СВОЙСТВ ПЛАТИНОВЫХ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ», посвящена исследованию упругих свойств неупорядоченных сплавов системы Pt-Sc на основе платины, а так же интерметаллида  $Pt_3Sc$ . Рассчитаны упругие константы  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  для монокристаллических сплавов и интерметаллического соединения. На основе рассчитанных упругих констант получены модули всестороннего сжатия, сдвига, Пуассона, Юнга и константа анизотропии упругих свойств для поликристаллов. Определена зависимость упругих свойств сплавов как функция концентрации скандия в сплавах на основе платины, проанализирован критерий пластичности сплавов и интерметаллида. Расчеты в этой части работы проведены с использованием ТМТО метода.

На рисунках 5 и 6 показаны результаты для упругих постоянных и модулей упругости как в разупорядоченных сплавах платины со скандием, так и для упорядоченного соединения  $Pt_3Sc$ . Рассчитанные значения для чистой Pt с точностью до 3 % совпадают с экспериментальными данными, что свидетельствует о высоком качестве результатов расчета. Полученные высокие значения модулей упругости не подвержены резкому падению с увеличением концентрации скандия, при этом температура плавления сплавов увеличивается до 1850 °C. На основании отношения модуля сдвига к модулю

всестороннего сжатия, сделана оценка пластичности сплавов на основе платины и интерметаллида  $Pt_3Sc$ , согласно которой, сплавы данной системы должны обладать высокой пластичностью. Такое же поведение найдено и у интерметаллида  $Pt_3Sc$ , что является нетипичным поведением для интерметаллидов с высокими упругими свойствами, которые, как правило, обладают повышенной хрупкостью.

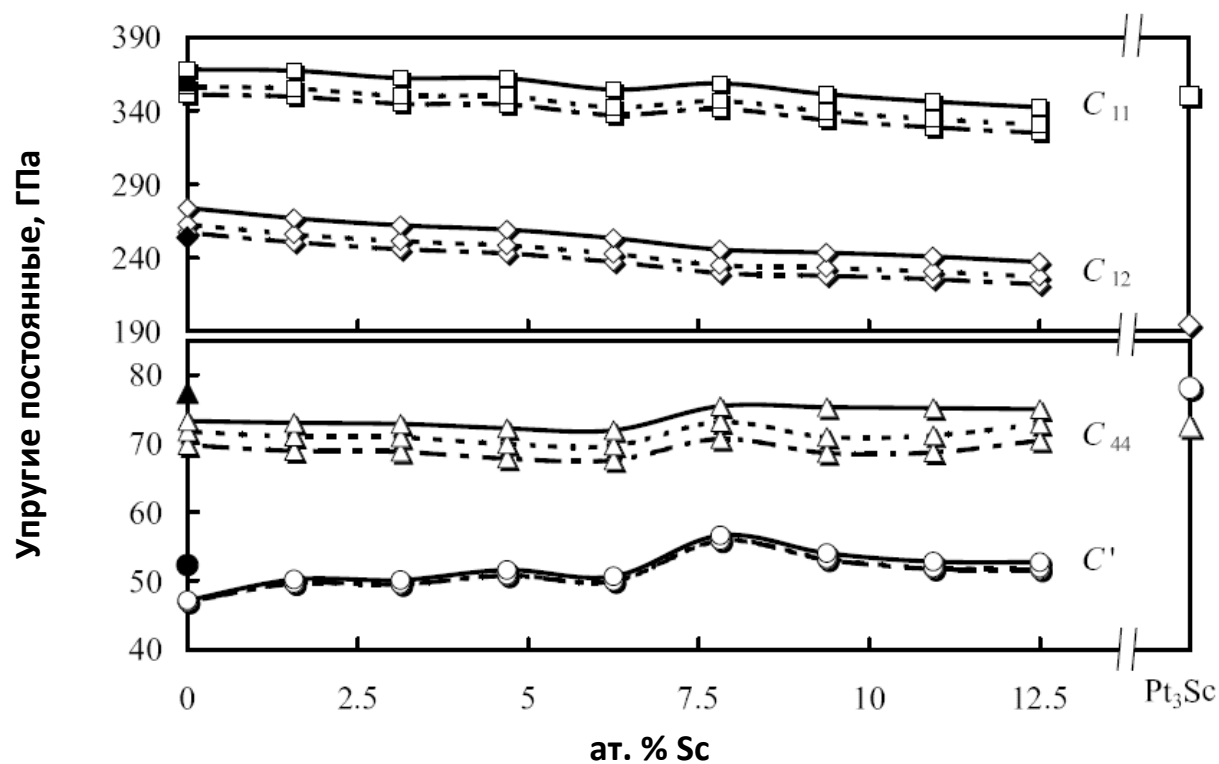


Рис. 5. Вычисленные упругие постоянные  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  и  $C'$ .

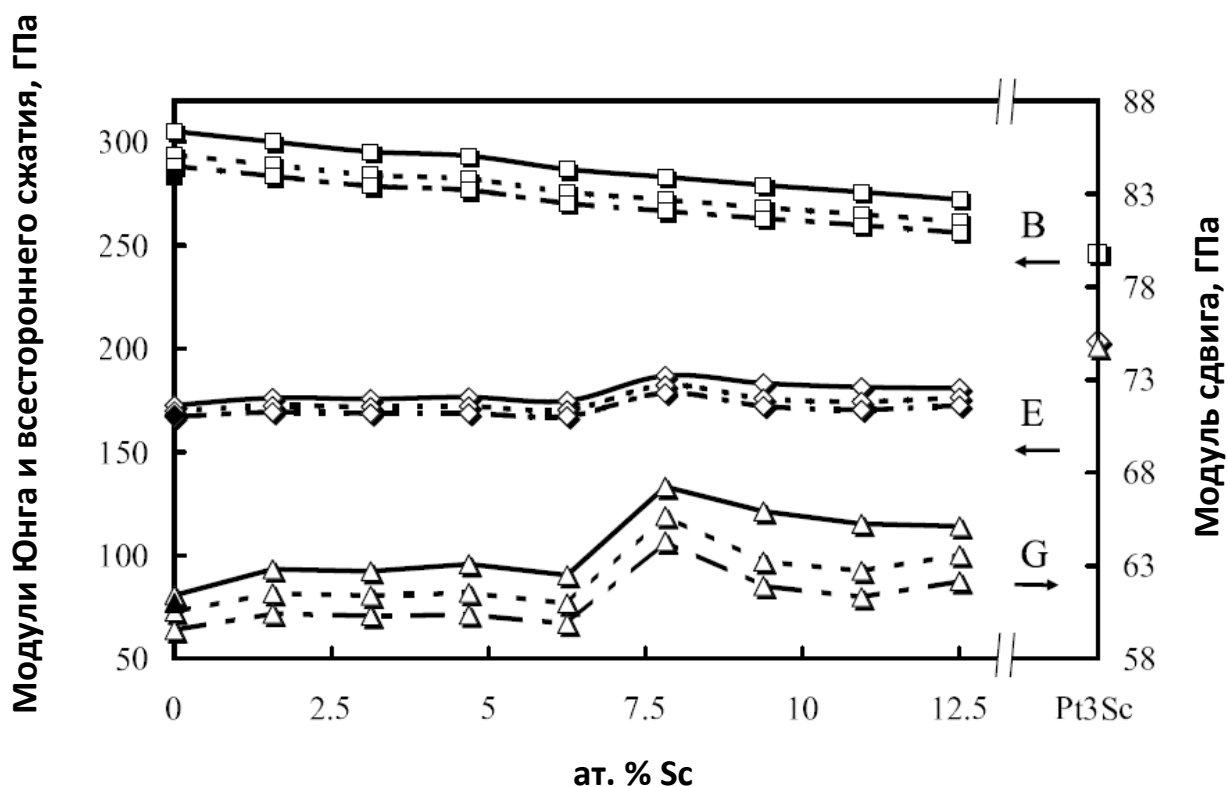


Рис. 6 Вычисленные модуль всестороннего сжатия  $B$ , модуль сдвига  $G$  и модуль Юнга  $E$ .

### Основные результаты и выводы

1. Методами электронной теории сплавов из первых принципов были рассчитаны парциальные молярные энергии когезии легирующих элементов в никелевых сплавах. На основании проведенных расчетов была составлена базовая система легирования монокристаллических ЖНС, которая была использована на ФГУП ММП «Салют» для разработки новых ЖНС КС-(1-3) защищенных патентами РФ.

2. Рассчитаны значения энергий сегрегации легирующих элементов никелевых сплавов на специальной границе зерна  $\Sigma 5 (210)[100]$ . Введен параметр, характеризующий силы связи на границе зерна, при использовании которого выявлены элементы как упрочняющие, так и разупрочняющие границу. Установлены корреляции между силами межатомной связи в никелевых сплавах в объеме и на границе зерна. Выявлены группы «желательных» и «нежелательных» элементов для легирования поликристаллических ЖНС.

3. Проведен анализ системы легирования жаропрочных титановых сплавов на основании рассчитанных значений парциальных молярных энергий когезии и энергий сегрегаций на поверхности, аналогичный анализу для ЖНС.

4. Рассчитаны упругие модули сплавов системы Pt-Sc на основе Pt и интерметаллидного соединения Pt<sub>3</sub>Sc. Предложено усовершенствование структуры платиновых сплавов-создание гетерофазной структуры в системе Pt-Pt<sub>3</sub>Sc, аналогичной системе  $\gamma$ - $\gamma'$  в никелевых сплавах. Полученные высокие упругие характеристики вместе с высокими пластичностью и температурой плавления сплавов и интерметаллида, могут служить основой для создания нового класса жаропрочных материалов на их основе.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. «Теоретический анализ системы легирования и разработка новых жаропрочных никелевых сплавов»; А.В. Логунов, И.М. Разумовский, член-корреспондент РАН Г.Б. Строганов, А.В. Рубан, **В.И. Разумовский**, В.Н. Ларионов, О.Г. Оспенникова, В.А. Поклад, *ДАН*, 2008, том 421, № 5, сс. 621–624.
2. «Жаропрочные никелевые сплавы, получаемые методом монокристалльного литья, для деталей перспективных двигателей» А. В. Логунов, И. М. Разумовский, В. Н. Ларионов, О. Г. Оспенникова, В. А. Поклад, А. В. Рубан, **В. И. Разумовский**, *Перспективные материалы*, 2008, №2 стр. 10.
3. “New generation of Ni-based superalloys designed on the basis of first-principles calculations” I.M. Razumovskii, A.V. Ruban, **V.I. Razumovskiy**, A.V. Logunov, V.N. Larionov, O.G. Ospennikova, V.A. Poklad, B. Johansson *Materials Science and Engineering: A*, Volume 497, Issues 1-2, December 2008, Pages 18-24.

4. "Ab-initio calculations of elastic properties of Pt-Sc alloys" **V.I. Razumovskiy**, E.I. Isaev, A.V. Ruban and P.A. Korzhaviy, *Intermetallics*, Volume 16, Issue 8, August 2008, Pages 982-986.
5. "New Pt-based Superalloy System Designed from First Principles" **V.I. Razumovskiy**, E.I. Isaev, A.V. Ruban and P.A. Korzhaviy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 1128, 1128-U05-28.