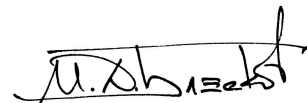


Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи



Блесков Иван Дмитриевич

Теоретическое исследование упругих свойств новых жаропрочных сплавов на основе RuAl

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»*.

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник
Исаев Эйваз Исаевич*

Научный консультант: *доктор физико-математических наук,
профессор
Векилов Юрий Хоренович*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук,
профессор
Богданов Владимир Иванович (Вологодский ГТУ)
кандидат физико-математических наук,
старший преподаватель
Бажанов Дмитрий Игоревич (Физфак МГУ)*

Ведущая организация: *ОАО «Композит»*

Защита состоится *24 июня 2010 года в 15 часов 30 минут* на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при НИТУ «МИСиС», расположенном по адресу: *119049, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 4, ауд. Б-2.*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *НИТУ «МИСиС»*.

Автореферат разослан «_____» _____ 2010 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета,

д.ф.-м.н., профессор



С.И. Мухин

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Реализация более высоких рабочих температур внутри камеры сгорания реактивного авиадвигателя или энергетической турбины ведет к увеличению эффективности их работы и, кроме того, к уменьшению количества вредных выбросов за счет более полного сгорания топлива. Рабочие температуры современных распространенных жаропрочных сплавов на основе Ni составляют порядка 70% от их температуры плавления, поэтому разработка новых суперсплавов, обладающих повышенной механической прочностью и сопротивлением ползучести при повышенных температурах, а также окислительной и коррозионной стойкостью является одной из важнейших материаловедческих задач. В этой связи, использование сплавов металлов группы платиноидов представляется новым и заслуживающим интереса подходом, поскольку эти металлы образуют интерметаллиды с кубической симметрией и высокой температурой плавления. Одним из наиболее перспективных таких сплавов является интерметаллид RuAl, имеющий структуру B2 и обладающий совокупностью замечательных свойств.

RuAl обладает высокой температурой плавления (порядка 2300 K), существенной ударной вязкостью при комнатных температурах, сохраняет значительную прочность при повышенных температурах, имеет отличную коррозионную и окислительную стойкость. Наличие большого числа независимых систем скольжения обеспечивает RuAl значительную пластичность, что резко отличает этот сплав от большинства интерметаллидов, применение которых ограничено присущей им хрупкостью.

Помимо преимуществ, которыми обладает RuAl, этот материал имеет также и некоторые недостатки, обусловленные, в первую очередь, свойствами рутения, который, будучи элементом платиновой группы, обладает высокой плотностью, что, очевидно, ограничивает возможности применения сплавов на его основе в качестве конструкционных материалов при создании реактивных двигателей. Кроме того, рутений сравнительно дорог. Следовательно, возникает важная и перспективная задача частичной замены атомов рутения атомами других элементов с целью облегчения сплава без существенной потери его привлекательных свойств.

Прочностные характеристики материала, а также его механические свойства тесно связаны со значениями упругих констант. Точное знание поведения упругих констант является базисом, на основе которого возможно фундаментальное понимание прочностных и пластических свойств материалов, их зависимостей от концентрации легирующего

компонента, а также предсказание широкого спектра параметров, характеризующих исследуемые жаропрочные сплавы.

Вышеизложенные соображения и факты обуславливают актуальность и важность решаемой научной проблемы, а также выявляют объект исследования.

Цель диссертационной работы.

1. Исследовать концентрационные зависимости параметров основного состояния для сплавов $(\text{Ru}, \text{Me})\text{Al}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ir}$).
2. Проанализировать концентрационные зависимости упругих постоянных для неупорядоченных сплавов $(\text{Ru}, \text{Me})\text{Al}$, и построить на их основе зависимости параметров, характеризующих механические и прочностные свойства. Выявить концентрационные интервалы легирования, в которых свойства сплавов оптимальны. Основываясь на зависимостях упругих постоянных оценить температуру плавления для сплавов.
3. Изучить в рамках теории функционала электронной плотности электронную структуру и топологию поверхности Ферми неупорядоченных сплавов $(\text{Ru}, \text{Me})\text{Al}$, а также влияние электронных топологических переходов (ЭТП) на упругие свойства сплавов.

Научная новизна. Разработана методика обработки результатов первопринципных расчетов полной энергии в рамках теории функционала электронной плотности с целью получения численных значений параметров основного состояния, упругих постоянных, механических и прочностных характеристик. Получены зависимости параметров основного состояния от содержания легирующего элемента в неупорядоченных сплавах $(\text{Ru}, \text{Me})\text{Al}$. Выполнен расчет электронной структуры и проведен анализ топологии поверхности Ферми во всем концентрационном интервале существования неупорядоченного твердого раствора в каждой из систем $(\text{Ru}, \text{Me})\text{Al}$. Исследованы зависимости упругих постоянных сплавов $(\text{Ru}, \text{Me})\text{Al}$ от содержания легирующего элемента и выявлена взаимосвязь между особенностями на концентрационных зависимостях упругих постоянных и изменениями в электронной структуре и топологии поверхности Ферми.

Практическая значимость. Теоретически рассчитаны параметры основного состояния и упругие свойства новых перспективных суперсплавов на основе B2 RuAl , а также оценена их температура плавления. Определены оптимальные концентрационные интервалы легирования RuAl с целью сохранения или улучшения привлекательных свойств этого интерметаллида. Предсказана корреляция между изменениями в электронной структуре

и топологии поверхности Ферми, вызванными легированием, и наличием особенностей в поведении упругих постоянных сплавов (Ru,Me)Al.

Разработанная методика обработки и анализа полученных расчетных данных может быть использована при изучении упругих свойств других неупорядоченных сплавов, экспериментальное исследование которых затруднено или высокочастотное.

Полученные результаты позволяют указать направление для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований сплавов на основе B2 RuAl.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Зависимости параметров основного состояния (периода решетки, модуля всестороннего сжатия) от содержания легирующего элемента для сплавов (Ru,Me)Al.
2. Особенности поведения упругих свойств неупорядоченных сплавов (Ru,Me)Al в зависимости от концентрации легирующего элемента и его положения в Периодической системе.
3. Анализ особенностей поведения упругих свойств сплавов (Ru,Me)Al и их взаимосвязь с изменением электронной структуры и топологии поверхности Ферми.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

1. 2-й Международный форум по нанотехнологиям (Rusnanotech'09), 6–8 октября, 2009, Москва, Россия.
2. Всероссийская молодежная школа-конференция «Современные проблемы металлургии», 18–22 мая, 2009, Пицунда, Абхазия.
3. Научная сессия МИФИ-2009, 26–30 января, 2009, Москва, Россия.
4. 10th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2007), October 8–13, 2007, Bangalore, India.
5. Научно-практическая конференция Союза материаловедческих обществ России, 22–26 ноября, 2004, Ершово, Россия.

А также на научных и студенческих конференциях НИТУ «МИСиС» и научных семинарах кафедры Теоретической физики и квантовых технологий НИТУ «МИСиС».

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. И.Д. Блесков, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов Электронная структура и параметры основного состояния жаропрочных сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$, Физика Твердого Тела, т. 52, вып. 9, 1681 (2010).
2. I.D. Bleskov, E.A. Smirnova, P.A. Korzhavyi, L. Vitos, Yu.Kh. Vekilov, M.I. Katsnelson, B. Johansson, I.A. Abrikosov, E.I. Isaev Ab initio calculations of elastic properties of $\text{Ru}_{100-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ alloys, Applied Physics Letters, Volume 94, Issue 16, 161901 (2009).
3. И.Д. Блесков Первопринципный расчет упругих свойств жаропрочных суперсплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ // Второй международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий в рамках Второго Международного форума по нанотехнологиям (Rusnanotech'09), 6–8 октября, 2009, Москва, Россия. — Москва: Российская корпорация нанотехнологий, 2009. — с. 375.
4. И.Д. Блесков, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов Особенности упругих констант жаропрочных сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ // Сборник трудов Всероссийской молодежной школы-конференции «Современные проблемы металловедения», 18–22 мая, 2009, Пицунда, Абхазия. — Москва: МИСиС, 2009. — с. 282.
5. И.Д. Блесков, Е.А. Смирнова, Ю.Х. Векилов, Э.И. Исаев Термодинамические и упругие свойства жаропрочных сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ // Научная сессия МИФИ-2009, 26–30 января, 2009, Москва, Россия — Москва: МИФИ, 2009. — с. 248.
6. I.D. Bleskov, A.A. Artamonov, N. Bondarenko, E.I. Isaev, Yu.Kh. Vekilov, M.I. Katsnelson Thermodynamic properties of RuAl and $(\text{Ru},\text{Ni})\text{Al}$ // Abstracts book of the 10th International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2007), October 8–13, 2007, Bangalore, India. — Bangalore: IUMRS, 2007. — Q-11.
7. А.А. Артамонов, И.Д. Блесков, А.И. Карцев, Н.Г. Бондаренко, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов, М.И. Кацнельсон Динамика решетки интерметаллида B2 RuAl // Сборник трудов 5-го российско-японского семинара «Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро- и наноэлектроники», 18–19 сентября, 2007, Саратов, Россия. — Москва: МИСиС, 2007. — с. 843.

8. И.Д. Блесков, А.Ю. Морозов, Е.А. Смирнова, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов Термодинамические свойства жаропрочных сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ // Сборник трудов научно-практической конференции Союза материаловедческих обществ России «Создание материалов с заданными свойствами: методология и моделирование», 22–26 ноября, 2004, Ершово, Россия. — Москва: МИФИ, 2004. — с. 145.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из Введения, трех глав, Заключения и списка цитированной литературы. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков и 9 таблиц, библиография включает 249 наименований.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе представлен подробный обзор имеющихся в литературе результатов экспериментальных и теоретических исследований различных свойств бинарного интерметаллида B2 RuAl и сплавов на его основе [1, 2]. Описана электронная структура RuAl , обобщены данные, касающиеся его физических свойств (теплопроводность, тепловое расширение, теплоемкость, электросопротивление, термо-ЭДС). Рассмотрены упругие свойства, кристаллическая структура и фазовая стабильность. Систематизированы опубликованные значения периода решетки и энтальпии образования интерметаллида. Представлена наиболее современная фазовая диаграмма системы Ru-Al . На основе статистического анализа эмпирических данных, а также по результатам теоретических работ указаны предпочтительные узлы замещения в RuAl .

Далее описаны различные методы получения RuAl и сплавов на его основе, такие как литье, методы порошковой металлургии, механическое сплавление и осаждение тонких пленок. Указана связь между микроструктурой сплава и методом его получения. При литье основная проблема заключается в сложности контроля состава сплава из-за большого различия в температурах плавления Ru и Al , неоднородности структуры получаемых слитков и их пористости. При комбинировании методов порошковой металлургии и литья удастся добиться более точного состава сплава и уменьшить пористость. В случае механического

сплавания в тройных системах, например, с Ni или Ir наблюдается полная растворимость с образованием фаз B2 (Ru,Ni)Al или (Ru,Ir)Al, соответственно [3, 4].

В разделе, посвященном механическим свойствам и поведению при деформации, указано на наличие большого числа систем скольжения в монокристаллах RuAl. Кроме того, обобщены многочисленные данные, касающиеся микротвердости однофазных и почти однофазных сплавов RuAl, их механических свойств (предел прочности, предел текучести). Рассмотрены такие характеристики, как высокотемпературная прочность и напряжение пластического течения. Описаны явления твердорастворного и деформационного упрочнения, динамического деформационного старения, а также влияние величины зерна и легирования на механические свойства RuAl. В большинстве случаев легирование приводит к увеличению прочности, сопровождавшемуся уменьшением пластичности и ударной вязкости. Описаны также механические свойства и процессы деформации в двухфазных бинарных и тройных сплавах.

Отмечено, что возможность межкристаллитного излома при комнатной температуре растет с увеличением содержания алюминия в фазе RuAl. Образцы с повышенным содержанием Al также существенно уступают стехиометрическим сплавам RuAl с точки зрения ударной вязкости.

Отмечена чрезвычайная коррозионная и окислительная стойкость как при изотермическом, так и при циклическом окислении, а также то, что RuAl обладает большей стойкостью к эрозии, чем платина. Указано также, что на стойкость к эрозии большое влияние оказывает толщина и форма оксидного слоя на поверхности сплавов RuAl.

В заключение главы описаны те прикладные задачи, для решения которых применение RuAl и сплавов на его основе видится особенно перспективным. Это, в первую очередь, использование RuAl в качестве конструкционного материала для изготовления деталей реактивных двигателей и энергетических турбин, работающих при высоких температурах в агрессивных средах. Кроме этого, перспективным видится использование этих материалов в качестве термобарьерных и защитных покрытий, а также для изготовления электродов свечей зажигания.

Во второй главе описана методика проведения численных расчетов электронной структуры, параметров основного состояния и упругих свойств неупорядоченных сплавов. Рассматривается теория функционала электронной плотности [5, 6] как мощный и универсальный метод расчета электронной структуры систем многих частиц. Для описания

обменно-корреляционного потенциала применяется обобщенное градиентное приближение (ОГП), в рамках которого обменно-корреляционная энергия является не только функцией самой локальной электронной плотности, но и ее градиента.

Описаны различные подходы к решению уравнений *Кона–Шема*. Особое внимание в данной главе уделено наиболее привлекательному для исследования неупорядоченных сплавов методу точных МТ-орбиталей (ТМТО) [7], в котором учитывается перекрытие потенциальных сфер атомов.

Рассмотрены различные приближения для учета разупорядочения в кристаллических структурах, такие как метод суперячеек, приближение виртуального кристалла, формализм кластерного разложения. Подробно обсуждается наиболее мощный подход, позволяющий проводить расчеты для неупорядоченных сплавов замещения, — приближение когерентного потенциала (ПКП) [8]. Формулировка ПКП в рамках теории ТМТО позволяет проводить расчеты полной энергии с высокой точностью для малых деформаций кристаллической решетки неупорядоченных сплавов, обеспечивая тем самым возможность расчета упругих постоянных неупорядоченных сплавов.

Далее рассмотрен математический аппарат, применяемый для расчета параметров основного состояния и упругих постоянных для монокристаллов, исходя из полученных значений полной энергии при различных значениях объема или различных степенях деформации элементарной ячейки, соответственно. Описана методика расчета упругих свойств поликристаллов (модуль сдвига, модуль Юнга, коэффициент Пуассона) из полученных значений упругих постоянных для монокристаллов. Приводятся формулы для расчета температуры Дебая и оценки температуры плавления.

Третья глава посвящена обсуждению полученных результатов диссертационной работы, на первом этапе которой было проведено исследование влияния легирования RuAl атомами Ni, Co, Ir и Fe на параметры основного состояния, такие как период решетки a и модуль всестороннего сжатия B . Значения a и B были получены аппроксимацией рассчитанных значений полной энергии при различных значениях объема элементарной ячейки по методу *Бирча–Мурнагхана*. Полученные концентрационные зависимости представлены на рисунке 1. В таблице 1 результаты расчетов для бинарных интерметаллидов приведены в сравнении с имеющимися экспериментальными и теоретически полученными данными.

Можно видеть, что расчеты в приближении локальной плотности (ПЛП) для RuAl, NiAl и FeAl дают заниженное, по сравнению с экспериментом, значение параметра решетки.

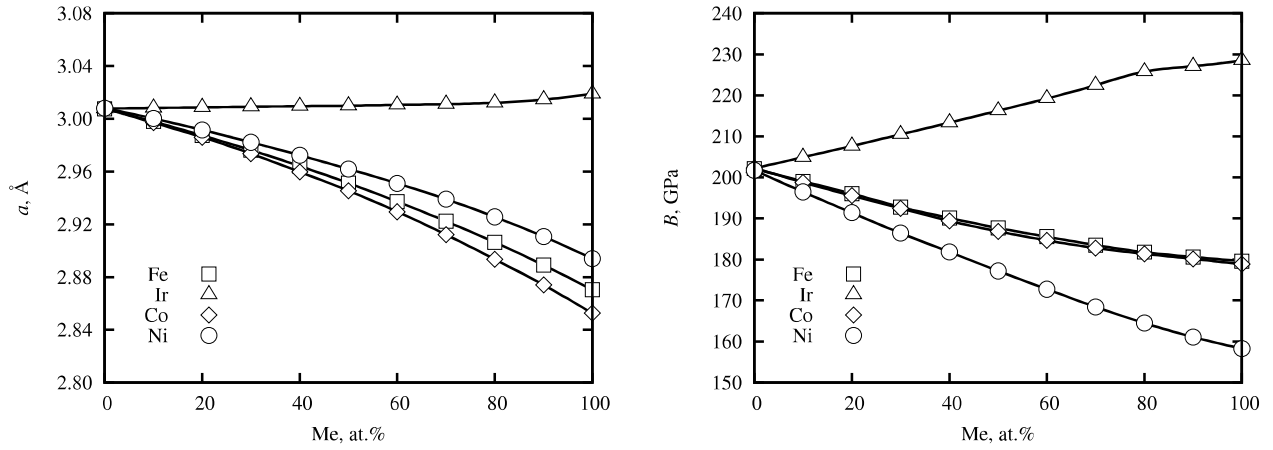


Рис. 1. Поведение периода решетки a (слева) и модуля всестороннего сжатия B в сплавах $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$.

Таблица 1. Параметры основного состояния (период решетки a и модуль всестороннего сжатия B) В2 RuAl , NiAl , FeAl , CoAl и IrAl . В столбцах «расчет.» первая строка — результаты, полученные в настоящей работе. ЛППВ — метод лианеризованных присоединенных плоских волн. ФМ — ферромагнитный, НМ — немагнитный.

| Сплав | a , Å | | B , GPa | |
|-------|--------------|--|----------------|------------|
| | расчет. | эксп. | расчет. | эксп. |
| RuAl | 3.0077 | 2.9914, 2.9868 | 202 | 207 208 |
| | 3.005 (ЛППВ) | | 230 (ПЛП) | |
| | 2.96 (ПЛП) | | 223 (ПЛП) | |
| | | | 213 (ПЛП) | |
| NiAl | 2.8939 | 2.89 2.8864 | 158 | 166 |
| | 2.84 (ПЛП) | | 186 (ПЛП) | |
| | | | 184 (ПЛП) | |
| | | | 175 (ПЛП) | |
| CoAl | 2.8530 | 2.8619 2.8611 | 179 | 162 |
| | 2.86 (ПЛП) | | 192 (ПЛП) | |
| | 2.80 (ПЛП) | | | |
| | | | | |
| IrAl | 3.0189 | 2.983 2.98 2.9667 2.978 2.9860 | 228 | — |
| | 3.02 (ОГП) | | | |
| | 3.028 (ОГП) | | | |
| | | | | |
| FeAl | 2.8703 | 2.91 2.86 2.862 2.9084 | 180 | 150 |
| | 2.82 (ПЛП) | | 195 (ПЛП) | |
| | 2.81 (ПЛП) | | 188 (ПЛП) | |
| | 2.875 (ОГП) | | 202 (ПЛП) НМ | |
| | 2.856 ФМ | | 190 (ПЛП) ФМ | |
| | | | 113, 116 (ПЛП) | |

ки. В то же время расчеты, выполненные с учетом ОГП, в основном завышают параметр решетки. Результаты наших расчетов с использованием ОГП аналогичны результатам других расчетных работ, где применялся такой же обменно-корреляционный функционал. Модули всестороннего сжатия для RuAl и NiAl ведут себя схожим образом: расчеты с использованием ПЛП завышают величину B , ОГП — дают заниженное значение B . С другой стороны, для FeAl ПЛП-расчеты дают значительно меньшую величину для B (см. последнюю строчку соответствующего столбца в таблице 1), что может быть связано с использованием ПЛП-функционала, предложенного Хедином и Лундквистом. В настоящей работе FeAl рассматривался как немагнитный в соответствии с экспериментальными данными [9]. Расхождение между рассчитанными и экспериментальными значениями B составляет 5–10%, что является характерной ошибкой для *ab initio* расчетов, точность которых зависит от типа использованного обменно-корреляционного потенциала. Хорошее совпадение с экспериментальными данными и результатами других расчетов свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Уменьшение периода решетки в случае легирования Ni, Co и Fe связано с тем, что атомные радиусы указанных элементов (1.24 Å, 1.25 Å, 1.26 Å, соответственно) меньше, чем атомный радиус Ru (1.34 Å). Наблюдаемое небольшое отклонение от правила Вегарда объясняется с точки зрения изменения характера межатомной связи в сплавах. Так, до ~50% характер связи остается металлическим и играет роль лишь размерный фактор, тогда как после 50% начинает проявляться ковалентная составляющая химической связи, которая в сочетании с размерным эффектом приводит к отклонению от линейной зависимости и более быстрому уменьшению параметра решетки. Аналогично объясняется и некоторое отклонение от линейной зависимости, наблюдаемое в поведении модуля всестороннего сжатия. Период решетки сплавов Ru_{100-x}Ir_xAl практически не зависит от состава сплава. Рассчитанные равновесные параметры решеток RuAl и IrAl отличаются менее чем на 0.5% (3.0077 Å и 3.0189 Å, соответственно). Это объясняется тем, что атомный радиус Ir, равный 1.36 Å, всего на 1.5% превосходит атомный радиус Ru.

На рисунке 2 представлены полученные зависимости упругих постоянных для монокристаллов Ru_{100-x}Me_xAl. В таблице 2 для сравнения приведены значения упругих постоянных бинарных интерметаллидов, полученные другими авторами.

Из рисунков видно, что в случае легирования Ni, Co и Ir на зависимостях упругих постоянных имеются особенности. Так, c_{11} остается практически постоянной вплоть до

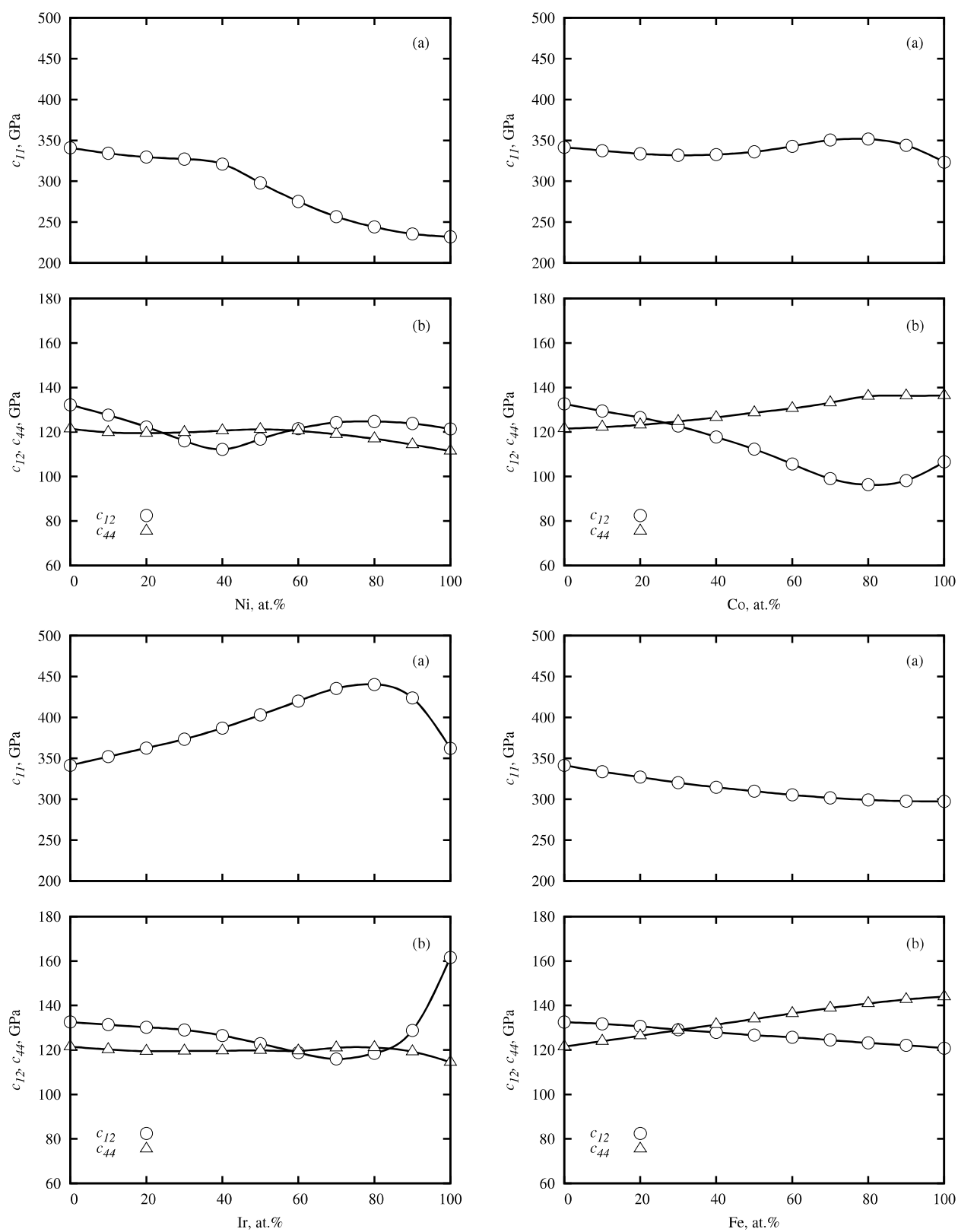


Рис. 2. Зависимости (а) c_{11} , (б) c_{12} и c_{44} для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$.

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные значения упругих постоянных. В столбцах «расчет.» первая строка — результаты, полученные в настоящей работе.

| Сплав | c_{11} , ГПа | | c_{12} , ГПа | | c_{44} , ГПа | |
|-------|----------------|-------|----------------|-------|----------------|-------|
| | расчет. | эксп. | расчет. | эксп. | расчет. | эксп. |
| RuAl | 341 | — | 132 | — | 121 | — |
| | 320 | | 143 | | 125 | |
| | 346 | | 162 | | 141 | |
| | 308 | | 144 | | 122 | |
| NiAl | 232 | 211.5 | 121 | 143.2 | 111 | 112.1 |
| | 239 | | 157 | | 131 | |
| | 237 | | 155 | | 132 | |
| | 193 | | 124 | | 114 | |
| CoAl | 323 | — | 107 | — | 136 | — |
| | 251 | | 101 | | 134 | |
| | 325 | | 125 | | 161 | |
| FeAl | 297 | — | 121 | — | 144 | — |
| | 292 | | 136 | | 166 | |
| IrAl | 362 | — | 162 | — | 115 | — |

$\sim 40\%$ Ni, после чего начинает резко убывать. Для сплавов (Ru,Co)Al c_{11} не изменяется до $\sim 50\%$, затем наблюдается небольшой рост и максимум в районе 80% Co. Так же при концентрации легирующего элемента $\sim 80\%$ имеется максимум и на зависимости c_{11} для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ir}_x\text{Al}$, однако теперь ему предшествует монотонный рост модуля c_{11} .

В случае легирования никелем в пределах точности наших вычислений упругие константы c_{12} и c_{44} (см. рисунок 2) являются практически постоянными функциями состава сплава с небольшим спадом у c_{12} в районе 40% Ni и неглубоким падением значений c_{44} , когда концентрация никеля становится больше $\sim 60\%$. Из рисунка видно, что соотношение Коши $c_{12} = c_{44}$ не выполняется для большинства сплавов, что свидетельствует о том, что силы межатомного взаимодействия в сплаве не являются центрально-симметричными. Кроме того, так называемое давление Коши $c_{12} - c_{44}$ меньше нуля, когда концентрация никеля лежит в интервале от ~ 30 до $\sim 60\%$. Известно, что отрицательное значение давления Коши свидетельствует о наличии ковалентного вклада в межатомную связь в этих сплавах. Предполагается, что наличие этого вклада может служить одной из причин увеличения твердости сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ в этом концентрационном интервале, наблюдаемом экспериментально. Для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Co}_x\text{Al}$ модуль c_{12} монотонно уменьшается с увеличением содержания кобальта до $\sim 80\%$. При этой концентрации на графике c_{12} наблюдается минимум. Модуль c_{44} слабо и практически линейно возрастает с ростом кон-

центрации Co. Начиная с $\sim 80\%$ Co c_{44} выходит на постоянное значение. Давление Коши становится отрицательным, начиная с $\sim 30\%$ Co. Выше этой концентрации увеличивается ковалентный вклад в межатомную связь, что должно приводить к увеличению твердости сплава, которое также наблюдается экспериментально. Поведение c_{12} и c_{44} для сплавов (Ru, Ir)Al практически не зависит от состава сплава, и лишь начиная с $\sim 80\%$ Ir наблюдается относительно резкий рост c_{12} . Кроме того, начиная ~ 60 и до $\sim 80\%$ Ir давление Коши $c_{12} - c_{44}$ имеет небольшое отрицательное значение, что должно указывать на некоторое увеличение ковалентного вклада в межатомное взаимодействие в сплавах и приводить к увеличению твердости. Зависимости упругих постоянных c_{11} , c_{12} и c_{44} в сплавах $\text{Ru}_{100-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ имеют наиболее простой, практически линейный, вид. Давление Коши становится отрицательным при 30% Fe.

Упругие свойства (модуль сдвига G_{VR} , модуль Юнга E , коэффициент Пуассона ν), а также параметр анизотропии A_{VR} для поликристаллических сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$, рассчитанные в соответствии с формализмом, описанным во второй главе, представлены на рисунке 3. На этом же рисунке изображены концентрационные зависимости температуры Дебая θ_D и температуры плавления T_m . Температура Дебая рассчитана, исходя из полученных значений модуля сдвига G и модуля всестороннего сжатия B . Температура плавления оценена с помощью полуэмпирической формулы, связывающей c_{11} и T_m . Экспериментальные и теоретические значения упругих свойств поликристаллических бинарных интерметаллидов представлены в таблице 3, из которой видно, что полученные в настоящей работе значения параметров G , E , ν находятся в хорошем соответствии с экспериментом.

Особенности в поведении упругих свойств наблюдаются при тех же концентрациях легирующего элемента, что и особенности на зависимостях упругих постоянных. Так, модуль сдвига при легировании RuAl никелем остается постоянным до $\sim 40\%$ Ni, после чего наблюдается резкий спад значений G . При добавлении Co или Ir зависимость G от содержания легирующего элемента имеет максимум при $\sim 80\%$ Co или Ir, соответственно. Причем в случае легирования иридием модуль сдвига остается большим, чем при легировании кобальтом вплоть до указанного максимума. Однако затем G для сплавов (Ru, Ir)Al спадает более резко и становится меньше, чем G для (Ru, Co)Al.

Значение модуля Юнга E , характеризующего сопротивление материала растяжению/сжатию при упругой деформации, для сплавов (Ru, Ni)Al остается практически по-

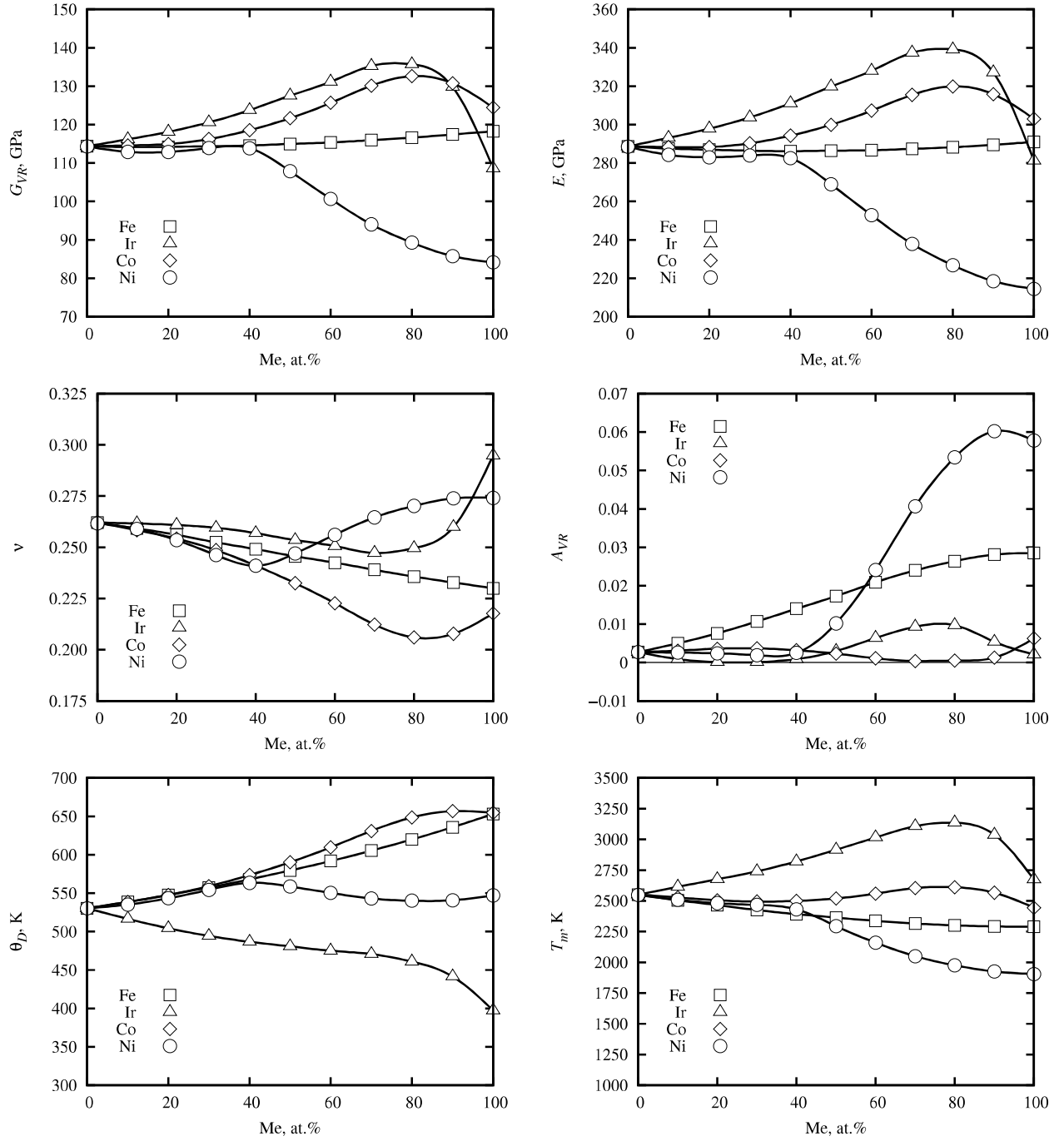


Рис. 3. Упругие свойства поликристаллических сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$. G_{VR} — модуль сдвига, E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона, A_{VR} — параметр анизотропии. Рисунки в третьем ряду — концентрационные зависимости температуры Дебая θ_D и температуры плавления T_m .

Таблица 3. Значения упругих свойств (G — модуль сдвига, E — модуль Юнга, ν — коэффициент Пуассона), полученные экспериментально и рассчитанные теоретически. В столбцах «расчет.» первая строка — результаты, полученные в настоящей работе.

| Сплав | G , ГПа | | E , ГПа | | ν | |
|-------|-----------|-------|-----------|-------|---------|-------|
| | расчет. | эксп. | расчет. | эксп. | расчет. | эксп. |
| RuAl | 114 | 106 | 289 | 267 | 0.262 | 0.28 |
| | 104 | | 266 | 271 | 0.28 | 0.286 |
| | | | 232 | 260 | 0.309 | |
| NiAl | 84 | 70 | 214 | 184 | 0.274 | 0.31 |
| | 71 | | 184 | | 0.29 | |
| CoAl | 124 | 114 | 303 | 277 | 0.218 | 0.22 |
| | 106 | | 258 | | 0.21 | |
| FeAl | 118 | — | 291 | — | 0.230 | — |
| | 48 | | 126 | | 0.31 | |
| IrAl | 109 | — | 281 | — | 0.295 | — |

стоянным до $\sim 40\%$ Ni, после чего резко падает. Модуль Юнга в системе (Ru,Co)Al существенно не меняется вплоть до $\sim 30\%$ Co, затем начинает увеличиваться и имеет максимум при $\sim 80\%$ Co. В случае легирования иридием E монотонно увеличивается до $\sim 80\%$ Ir. При этой концентрации наблюдается максимум, а затем происходит относительно быстрое уменьшение модуля Юнга. При легировании Fe модуль Юнга практически не меняется с ростом содержания железа в сплаве.

При легировании RuAl никелем коэффициент Пуассона несколько уменьшается до тех пор, пока концентрация Ni не достигнет 40%. Здесь наблюдается минимум, после которого начинается рост ν , свидетельствующий об относительном увеличении упругости $\text{Ru}_{100-x}\text{Ni}_x\text{Al}$. Для сплавов RuAl с кобальтом ν плавно уменьшается с ростом концентрации Co, что свидетельствует об относительном охрупчивании сплава. При $\sim 80\%$ на концентрационной зависимости ν наблюдается минимум. Коэффициент Пуассона для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ir}_x\text{Al}$ также уменьшается с ростом концентрации легирующего элемента, однако это происходит медленнее, чем в случае добавок Co. Неглубокий минимум на графике наблюдается при концентрации иридия $\sim 70\%$, а уже начиная с $\sim 80\%$ Ir наблюдается относительно резкий рост ν , указывающий на увеличение упругости сплава. В случае легирования RuAl железом наблюдается практически линейное плавное уменьшение коэффициента Пуассона, свидетельствующее об охрупчивании.

Из рисунка, на котором изображены зависимости параметра анизотропии A_{VR} от содержания легирующего элемента, видно, что в случае легирования никелем поликристалл-

лический (Ru,Ni)Al остается относительно изотропным до $\sim 40\%$ Ni. Далее наблюдается резкое увеличение параметра анизотропии A_{VR} . Сплавы с кобальтом и иридием остаются относительно изотропными во всем интервале легирования. Зависимость A_{VR} касается оси абсцисс в минимуме, когда содержание кобальта в сплаве составляет 70–80%. Для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ir}_x\text{Al}$ A_{VR} становится равным нулю при $C_{\text{Ir}} = 10\text{--}15\%$. Далее наблюдается небольшой рост параметра анизотропии вплоть до $\sim 80\%$ Ir, где имеется максимум. При дальнейшем увеличении концентрации иридия A_{VR} плавно уменьшается. В случае легирования RuAl железом концентрационная зависимость A_{VR} не имеет экстремумов и монотонно возрастает с увеличением содержания Fe.

Экспериментальные значения температуры Дебая для NiAl лежат в диапазоне от 470 до 560 К, так что результаты наших расчетов для NiAl находятся в соответствии с опытными данными. Температуры Дебая для RuAl и IrAl, рассчитанные в рамках ТФП (псевдопотенциальный расчет с использованием ПЛП и ОГП), лежат в диапазоне от 415 до 447 К и от 382 до 440 К, соответственно, и хорошо согласуются с нашими результатами. Общая тенденция к увеличению θ_D в случае легирования RuAl никелем, кобальтом и железом, а также тенденция к уменьшению θ_D для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ir}_x\text{Al}$, обусловлена, по-видимому, изменением плотности сплавов при легировании. Так, при замещении более тяжелого рутения (атомная масса 101.7) более легкими элементами Ni (58.7), Co (58.9) и Fe (55.8) происходит линейное уменьшение плотности сплава, которое опосредованно влияет на значение θ_D . Наоборот, в случае легирования иридием, атомы Ru замещаются более тяжелыми атомами Ir (192.2), и происходит увеличение плотности, что приводит к уменьшению температуры Дебая.

В силу того, что для оценки температуры плавления применялась полуэмпирическая формула, связывающая T_m с c_{11} , по внешнему виду зависимости температуры плавления от концентрации легирующего элемента совпадают с зависимостями c_{11} для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$. Отмечается, что для материалов, обладающих высокой T_m , точность полуэмпирического соотношения ухудшается, однако грубая корреляция между c_{11} и T_m сохраняется. Для сравнения в таблице 4 приведены экспериментальные и рассчитанные значения температуры плавления для бинарных интерметаллидов.

С точки зрения упругих постоянных в случае легирования RuAl никелем можно выделить оптимальный концентрационный интервал до $\sim 40\%$ Ni, в котором упругие свойства сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Ni}_x\text{Al}$ существенно не меняются. Уменьшение плотности, вызванное

Таблица 4. Оценочные значения температуры плавления бинарных интерметаллидов в сравнении с экспериментальными данными. В столбце «расчет.» первая строка — результаты, полученные в настоящей работе.

| Сплав | T_m , К | |
|-------|--------------|-------|
| | расчет. | эксп. |
| RuAl | 2550 2380 | 2193 |
| NiAl | 1904 1700 | 1911 |
| CoAl | 2444 2040 | 1921 |
| IrAl | 2674 | 2393 |
| FeAl | 2289 1630 | 1538 |

заменой атомов Ru на Ni, и высокие значения упругих постоянных в сочетании с высокой температурой плавления позволяют рассматривать сплавы (Ru,Ni)Al в качестве перспективных жаропрочных материалов. Для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$, где Me = Ir и Co, максимальные значения упругих свойств наблюдаются при концентрации легирующего элемента $\sim 80\text{--}85\%$. В случае добавок Ir можно подойти к вопросу легирования с другой стороны. А именно, рассматривать не легирование RuAl атомами иридия, а, наоборот, IrAl, легированный рутением. С этой позиции наблюдается уменьшение плотности перспективного жаропрочного сплава IrAl, сопровождающееся ростом его упругих свойств. При легировании кобальтом до $\sim 80\text{--}85\%$ существенное уменьшение плотности сплава сопровождается ростом упругих свойств и температуры плавления, однако существует тенденция к охрупчиванию (минимум на зависит коэффициент Пуассона). Упругие свойства сплавов (Ru,Fe)Al не имеют никаких особенностей и уменьшаются с увеличением концентрации железа.

Для объяснения особенностей поведения упругих свойств сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$ было выдвинуто предположение, что эти особенности напрямую связаны с изменениями электронной структуры, происходящими при соответствующих концентрациях легирующего элемента. Для подтверждения этой гипотезы были выполнены расчеты плотности электронных состояний и проведены исследования сечений поверхности Ферми для каждого сплава.

Проведенные расчеты плотности электронных состояний (ПЭС) бинарных интерметаллидов находятся в отличном соответствии с результатами других теоретических работ.

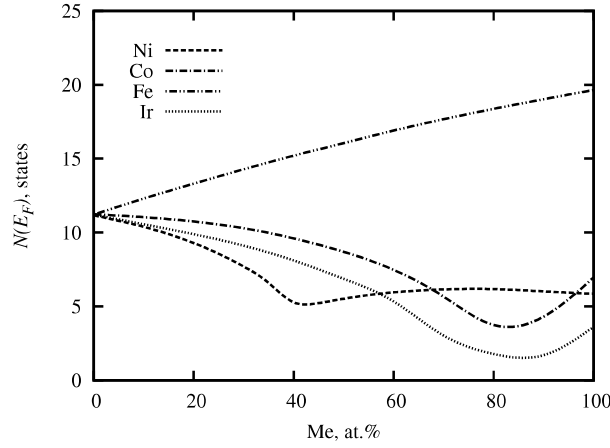


Рис. 4. Число электронных состояний на уровне Ферми в сплавах $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$

Для ПЭС бинарных интерметаллидов хорошо работает модель жесткой зоны. В зависимости от содержания легирующего элемента число электронных состояний на уровне Ферми $N(\varepsilon_F)$ ведет себя в соответствии с рисунком 4. Из рисунка видно, что в случае легирования атомами Ni, Co и Ir концентрационная зависимость $N(\varepsilon_F)$ имеет особенности, тогда как в случае легирования атомами Fe число состояний на уровне Ферми монотонно увеличивается с ростом концентрации Fe. Это обусловлено тем, что в наших расчетах FeAl рассматривался как немагнитный и, следовательно, имеющий более высокую плотность состояний, для которой выполняется критерий Стонера. Как известно, традиционные «первопринципные» методы неправильно описывают обменно-корреляционные эффекты в сильно-коррелированных системах, вследствие чего завышают плотность состояний на уровне Ферми. Мы полагаем, что правильный учет обменно-корреляционных эффектов (или же учет отталкивания d -электронов Fe) изменит наклон этой кривой, и с учетом ПЭС из [10] зависимость $N(\varepsilon_F)$ в $\text{Ru}_{100-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ станет почти постоянной. Если в качестве легирующего элемента выступает Ni, то на графике имеется довольно резкий минимум в районе $\sim 40\%$ Ni, что указывает на значительное изменение межатомного взаимодействия в сплаве. В случае легирования атомами Co и Ir внешний вид кривых качественно совпадает: они имеют минимум при концентрации легирующего элемента в районе $\sim 80-85\%$. Таким образом можно видеть, что особенности на концентрационных зависимостях $N(\varepsilon_F)$ наблюдаются при тех же концентрациях, при которых имеются особенности в поведении упругих свойств сплавов RuAl при легировании Ni, Co и Ir.

Как видно из рисунков 5 и 6, на которых изображены сечения поверхности Ферми сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ir}$), при указанных концентрациях наблюдаются

изменения топологии поверхности Ферми — электронные топологические переходы. В случае легирования никелем при концентрации 40% наблюдается ЭТП, выражающийся в исчезновении частей поверхности рядом с линиями ГХ и ГМ и появлением нового участка поверхности Ферми (см. рисунок 5). Для сплавов (Ru,Co)Al и (Ru,Ir)Al сечения поверхности Ферми, изображенные на рисунке 6, качественно совпадают. Общим для этих двух систем является исчезновение частей поверхности Ферми рядом с ГХ и ГМ, а также появление полости в направлении ГМ. ЭТП наблюдается в районе 80% Co и 80–85% Ir, соответственно. В силу того, что никаких особенностей на концентрационных зависимостях упругих свойств $\text{Ru}_{100-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ обнаружено не было, мы не проводили исследование поверхности Ферми для этих сплавов.

Выводы

1. Параметры основного состояния, упругие свойства, а также электронная структура и поверхности Ферми неупорядоченных жаропрочных сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$ ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ir}, \text{Fe}$) исследованы в рамках теории функционала электронной плотности методом точных МТ-орбиталей в сочетании с приближением когерентного потенциала. Обменно-корреляционное взаимодействие электронов учтено с использованием обобщенных градиентных поправок.
2. Полученные значения периода решетки и модуля всестороннего сжатия бинарных интерметаллидов находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными и результатами ранее проведенных теоретических расчетов. Наблюдаемое отклонение от линейной зависимости периода решетки и модуля всестороннего сжатия для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$ при легировании Ni, Co, Fe объясняется изменением природы химической связи — усилением ковалентной составляющей при увеличении концентрации легирующего элемента. В случае легирования Ir наблюдается монотонный линейный рост (в пределах ошибки расчетов) модуля всестороннего сжатия, а период решетки остается практически постоянным. Последнее объясняется чрезвычайно малым отличием атомных радиусов у Ru и Ir. Этот факт представляет интерес для возможных практических приложений сплавов (Ru,Ir)Al.
3. Рассчитанные упругие свойства для бинарных интерметаллидов находятся в хорошем соответствии с результатами других теоретических исследований, а также с экс-

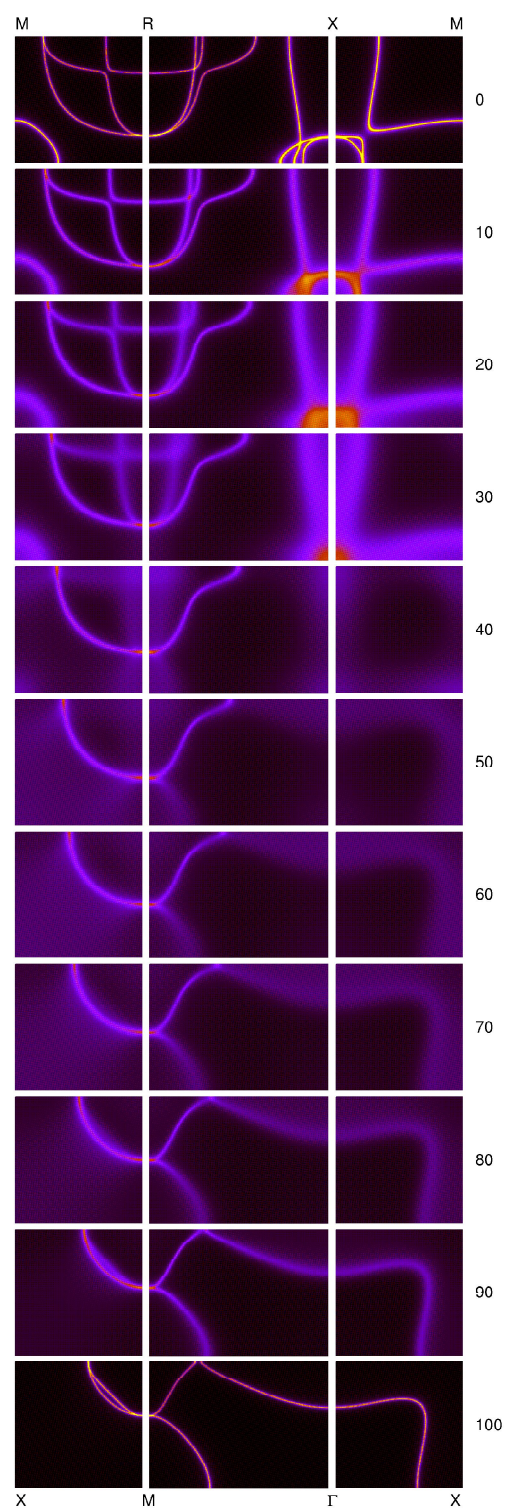


Рис. 5. Сечение поверхности Ферми плоскостями (001) и (110) для сплавов (Ru,Ni)Al. Числа справа обозначают концентрацию легирующего элемента.

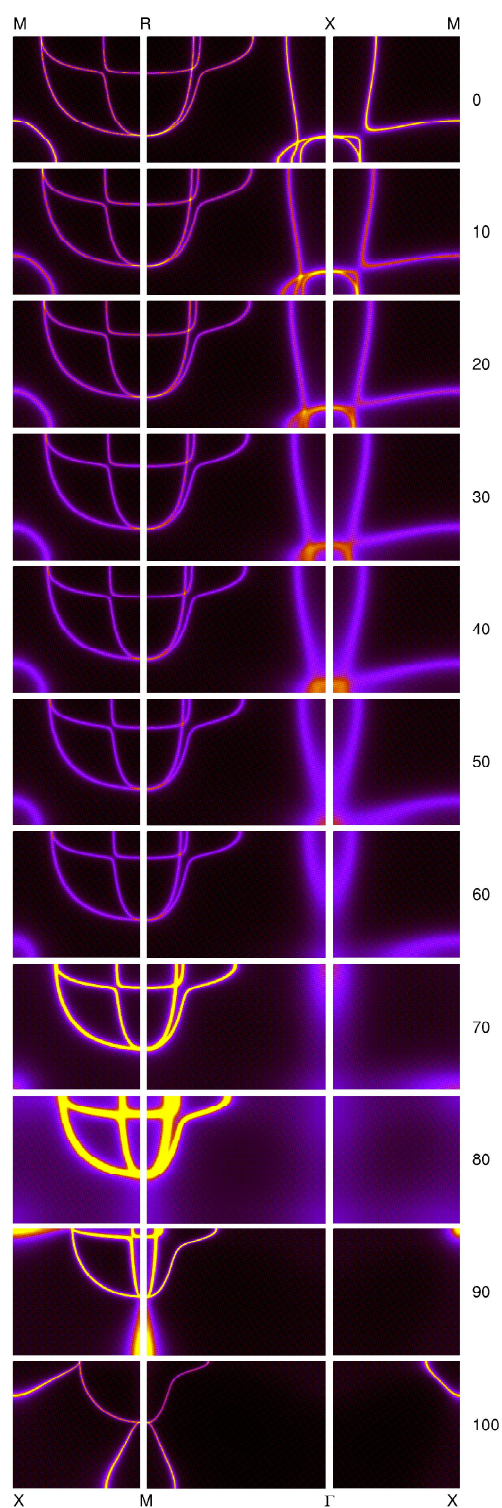
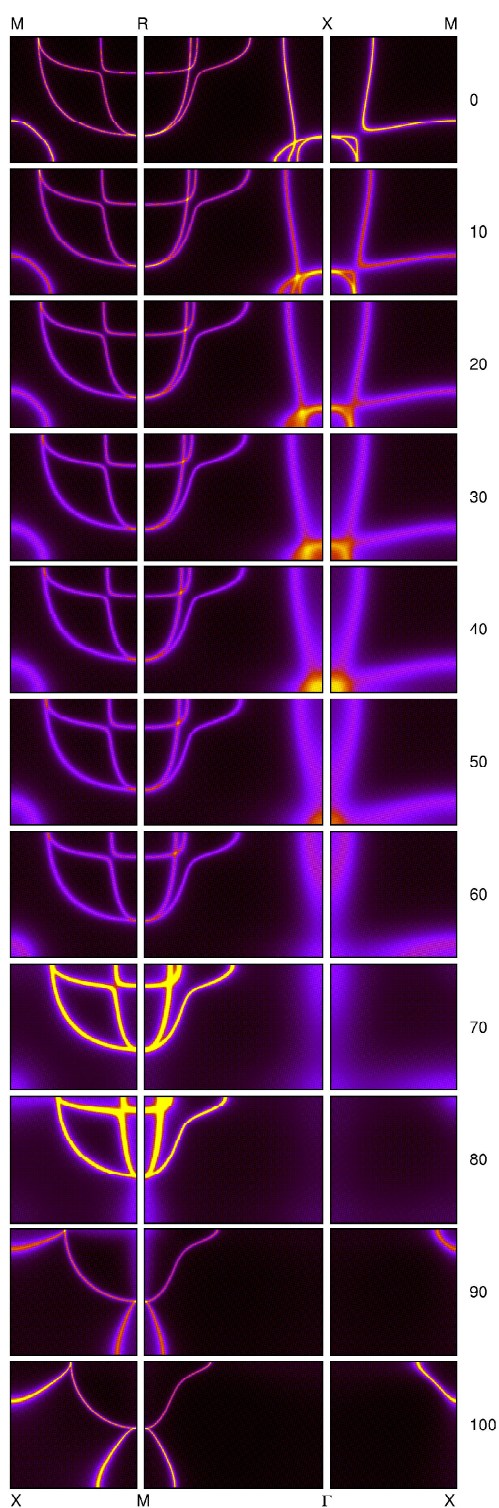


Рис. 6. Сечение поверхности Ферми плоскостями (001) и (110) для сплавов (Ru,Co)Al (слева) и (Ru,Ir)Al. Числа справа обозначают концентрацию легирующего элемента.

периментальными данными, где это возможно. На концентрационных зависимостях упругих свойств сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$, содержащих Ni ($\sim 40\%$), Co и Ir ($\sim 80\text{--}85\%$), наблюдаются особенности.

4. Необычное поведение упругих свойств сплавов $(\text{Ru},\text{Me})\text{Al}$ объяснено с точки зрения положения легирующего элемента в Периодической системе. Особенности на концентрационных зависимостях упругих свойств связаны с изменением электронной структуры и появлением электронных топологических переходов при увеличении концентрации легирующего элемента. Положение уровня Ферми в ПЭС в зависимости от содержания легирующего металла показывает применимость модели жесткой зоны для сплавов $(\text{Ru},\text{Me})\text{Al}$, при этом значение $N(\varepsilon_F)$ проходит через минимум для Ni ($\sim 40\%$) и Co, Ir ($\sim 80\text{--}85\%$). Уменьшение $N(\varepsilon_F)$ свидетельствует об изменениях в межатомных взаимодействиях в сторону ковалентной (направленной) связи.
5. Построены сечения поверхности Ферми для сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$. При $\sim 40\%$ Ni, $\sim 80\text{--}85\%$ Co и Ir наблюдаются ЭТП, подтверждающие высказанное предположение о связи между изменениями в электронной структуре, вызванными увеличением концентрации легирующего элемента, и появлением особенностей на концентрационных зависимостях упругих свойств сплавов.
6. С учетом полученных значений упругих констант проведен расчет температуры Дебая. Рассчитанные значения находятся в согласии с экспериментом (где возможно) и другими теоретическими результатами. Оценки температуры плавления сплавов $\text{Ru}_{100-x}\text{Me}_x\text{Al}$ согласуются с экспериментом в рамках точности полуэмпирической формулы.
7. Определены концентрационные интервалы легирования, в которых происходит уменьшение плотности сплавов без существенных ухудшений их упругих свойств: до $\sim 40\%$ Ni, $\sim 80\text{--}85\%$ в случае легирования Co (с некоторым охрупчиванием сплава), а также до $\sim 15\text{--}20\%$ Ru, если рассматривать IrAl, легированный Ru.

Цитированная литература

- [1] F. Mücklich, N. Ilić. Intermetallics **13**, 5 (2005).

- [2] F. Mücklich, N. Ilić, K. Woll. *Intermetallics* **16**, 593 (2008).
- [3] K. W. Liu, F. Mücklich, W. Pitschke, R. Birringer, K. Wetzig. *Materials Science and Engineering A* **313**, 187 (2001).
- [4] K. W. Liu, F. Mücklich, W. Pitschke, R. Birringer, K. Wetzig. *Zeitschrift für Metallkunde* **92**, 924 (2001).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn. *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [6] W. Kohn, L. J. Sham. *Physical Review* **140**, A1133 (1965).
- [7] O. Andersen, O. Jepsen, G. Krier. In: *Lectures on Methods of Electronic Structure Calculations* / Edited by V. Kumar, O. Andersen, A. Mookerjee. World Scientific Publishing Co., Singapore (1994).
- [8] L. Vitos. *Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The EMT0 Method and Applications*. Engineering Materials and Processes, Springer London (2007), 237 pp.
- [9] V. Moruzzi, P. M. Marcus. *Physical Review B* **47**, 7878 (1993).
- [10] P. Mohn, C. Persson, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novák, H. Eschrig. *Physical Review Letters* **87**, 196401 (2001).