

Легирование TiAl ванадием: исследование из первых принципов

© Е.А. Смирнова, Э.И. Исаев, Ю.Х. Векилов

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет),
119049 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 28 октября 2003 г.)

Степень тетрагональности в TiAl и влияние на нее легирования ванадием исследованы с применением методов расчета, основанных на приближении когерентного потенциала и *ab initio* псевдопотенциалов. Показано, что замещение атомов подрешетки Ti ванадием приводит к росту степени тетрагональности, но при замещении атомов в алюминиевой подрешетке тетрагональность сплава TiAl:V уменьшается и при содержании ванадия около 8 at.% решетка становится практически кубической. Это в свою очередь может привести к повышению пластичности TiAl, хрупкого при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16970) и Королевской Шведской академии наук.

Интерметаллические соединения в связи с их возможным применением в условиях высоких температур представляют большой интерес как с практической, так и с теоретической точки зрения. К этому типу соединений относятся алюминиды переходных металлов — важный для современных технологий класс сплавов, которые обладают многими ценными свойствами: низкой плотностью, высокой температурой плавления, высокой сопротивляемостью нагрузкам. Интерметаллические системы на основе TiAl в последние годы были предметом многочисленных исследований [1–7].

Благодаря низкой плотности и текучести эти сплавы являются альтернативой никелевым и другим сплавам на основе жаропрочных металлов, используемым в аэрокосмической отрасли. Однако во многих случаях они оказываются недостаточно пластичными, и это ограничивает возможности их применения. Поскольку деформационные свойства этих сплавов сильно зависят от кристаллической структуры, элементного состава и особенностей межатомного взаимодействия, электронная структура играет важную роль в формировании их пластических свойств, поэтому необходимо ее исследовать на основе современной теории электронной структуры.

При низких температурах TiAl кристаллизуется в структуре $L1_0$ (CuAu) со слабо выраженной тетрагональностью $c/a = 1.02$. Для уменьшения степени тетрагональности и улучшения низкотемпературной пластичности TiAl легируют путем добавления переходных металлов в относительно малых концентрациях [2–5]. Однако из этих экспериментов не удается выявить закономерности „кристаллографического“ поведения сплава при добавлении различных металлов, таких как V, Cr и Mn. Более того, имеются различия в результатах, полученных разными группами исследователей, что, возможно, связано с особенностями приготовления образцов.

В настоящей работе из первых принципов проведены исследования γ -TiAl и сплавов TiAl:V, образующихся при легировании бинарного соединения ванадием.

Изучено изменение степени тетрагональности сплавов при изменении концентрации ванадия в подрешетках Ti или Al. Показано, что при замещении Ti атомами V вопреки ожиданиям степень тетрагональности сплавов растет. Однако замещение части атомов Al ванадием приводит к снижению степени тетрагональности.

1. Детали расчета

В настоящей работе применены два различных метода расчета электронной структуры. Для неупорядоченных сплавов мы использовали метод точных MT-орбиталей (ТМО) [8] в сочетании с приближением когерентного потенциала (ПКП). Вклады, обусловленные обменно-корреляционными эффектами, были определены в рамках приближения локальной плотности с учетом обобщенных градиентных поправок [9]. В качестве базиса использованы *s*-, *p*- и *d*-орбитали. При интегрировании по энергии в комплексной плоскости было взято 16 точек на полукруглом контуре. Атомные сферы Ti, V и Al были выбраны равными среднему радиусу Вигнера–Зейтца в сплаве. Основные состояния всех компонентов сплава пересчитывались на каждой итерации самосогласования (приближение „размороженного“ остова). Для интегрирования по зоне Бриллюэна (ЗБ) были использованы 969 *k*-точек. Уравнение состояния для каждого случая было получено подгонкой рассчитанных полных энергий кубическими сплайнами.

При помощи пакета VASP [10,11], основанного на *ab initio* псевдопотенциалах, мы провели также серию расчетов как для чистого TiAl, так и для суперъчеек, содержащих 5.5 at.% ванадия в подрешетках титана или алюминия. В расчетах были использованы многоэлектронные (псевдо)потенциалы, генерированные с учетом всех узлов волновых функций валентных состояний и градиентных поправок к локальной электронной плотности [11,12]. Волновые функции для определения электронной плотности, минимизирующей полную энергию системы согласно теореме Хоэнберга–Кона [13], были рассчитаны методом Давидсона. Интегрирование по

ЗБ проведено методом тетраэдров с учетом поправок Блэхла [14] и с использованием 315k-точек в неприводимой части ЗБ (около 4600 тетраэдров). Критерий сходимости для полной энергии был выбран равным 1 meV.

2. Результаты

Методом ТМТО были проведены расчеты полной энергии γ -TiAl для нескольких объемов элементарной ячейки при различных отношениях c/a . Минимум энергии при фиксированном отношении c/a соответствовал объему 218.36 а.е.³, что практически совпадает с экспериментальным значением (218.32 а.е.³). При этом же фиксированном объеме с использованием *ab initio* псевдопотенциалов (VASP) была рассчитана полная энергия $L1_0$ TiAl. На рис. 1 показана зависимость полной энергии γ -TiAl от отношения c/a при фиксированном значении объема элементарной ячейки ($V = 218.36$ а.е.³). Результаты, полученные методом ТМТО, практически совпадают с результатами расчета VASP, что служит дополнительным подтверждением адекватности выбранных нами методов. Рассчитанные равновесные значения c/a равны 1.0252 и 1.025 для ТМТО и VASP соответственно и хорошо согласуются с экспериментальными данными $c/a = 1.02$ [15]. Таким образом, для TiAl мы получаем равновесные значения параметров ячейки $a = 3.988$ Å и $c = 4.0877$ Å, хорошо совпадающие с равновесными параметрами решетки ($a = 3.991$ Å и $c = 4.081$ Å), определенными из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей [16].

В настоящей работе также рассмотрены электронные структуры сплавов при легировании TiAl ванадием. Использование приближения когерентного потенциала позволяет нам исследовать систему, в которой на одной или нескольких подрешетках при легировании третьим элементом образуется неупорядоченный сплав. Результаты экспериментов не дают четкого ответа на вопрос

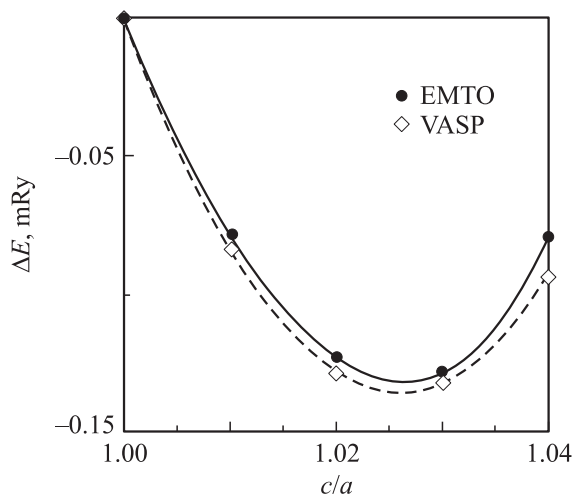


Рис. 1. Сравнение полных энергий, рассчитанных методами ТМТО (EMTO) и VASP.

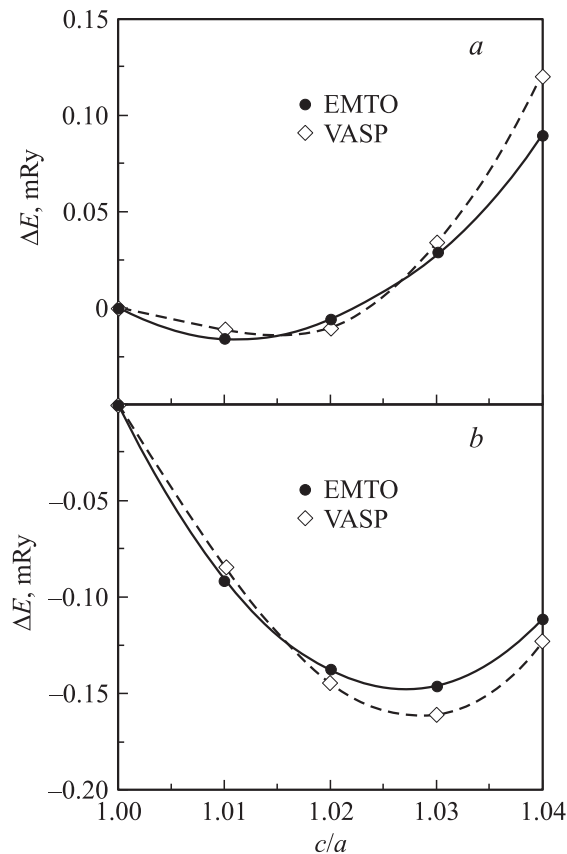


Рис. 2. Полная энергия суперъячеек $Ti_{18}(Al_{17}V_1)$ (a) и $(Ti_{17}V_1)Al_{18}$ (b) в зависимости от c/a при фиксированном объеме 218.36 а.е.³.

о „предпочтении“ ванадием той или иной подрешетки. Для исследования данного вопроса были проведены расчеты полных энергий сплавов $(Ti_{99}V_1)(Ti_1Al_{99})$ и $Ti(Al_{99}V_1)$. Сопоставление полученных результатов показало, что сплав $Ti(Al_{99}V_1)$ энергетически более выгоден. Аналогично сравнение полных энергий сплавов $(Ti_{99}Al_1)(Al_{99}V_1)$ и $(Ti_{99}V_1)Al$ показывает, что сплав $(Ti_{99}V_1)Al$ имеет более низкую энергию. Таким образом, видно, что на образование антиструктурных дефектов (перемещение Ti на подрешетку Al или переход Al на подрешетку Ti) необходима большая энергия, чем на замещение атомом V атома Al или Ti соответственно. На основании полученных результатов можно предположить, что ванадий не отдает „предпочтения“ ни одной из подрешеток (это согласуется с выводами работы [17]).

Мы провели расчеты для случая, когда ванадий замещает атомы на одной из подрешеток (Ti или Al) и его концентрация x меняется от 0 до 10 at.% на подрешетке $((Ti_{100-x}V_x)Al$ и $Ti(Al_{100-x}V_x))$. Равновесные объемы элементарных ячеек практически не меняются при добавлении небольшого количества V, поэтому расчеты полной энергии по методу ТМТО–ПКП были проведены при том же фиксированном объеме элементарной ячейки, равном 218.36 а.е.³. С использованием

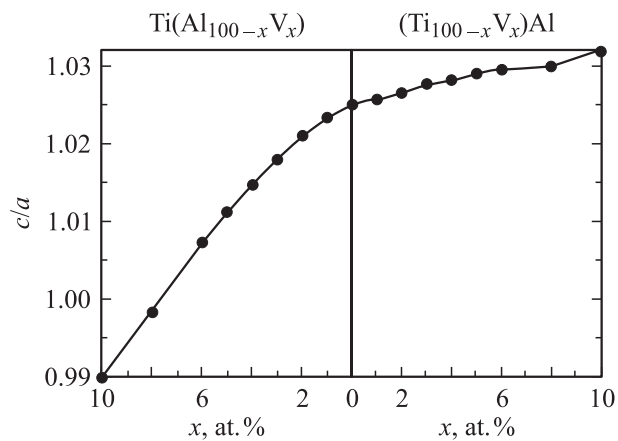


Рис. 3. Изменение степени тетрагональности в зависимости от содержания ванадия x . При $x \approx 8$ решетка становится кубической.

метода VASP рассчитаны две суперъячейки размером $3 \times 3 \times 2$ (при том же объеме элементарной ячейки, что и для чистого TiAl), содержащие по 36 атомов каждая. В первой суперъячейке V замещал один узел на подрешетке Ti ($(\text{Ti}_{17}\text{V})\text{Al}_{18}$), а во второй — на подрешетке Al ($\text{Ti}_{18}(\text{Al}_{17}\text{V})$). На рис. 2, *a* и *b* показаны полные энергии сплавов как функции отношения c/a при фиксированном объеме и при добавлении 5 at.% V на подрешетки Ti или Al соответственно. Как и для чистого TiAl, в случае легирования ванадием результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются. Таким образом, мы показали, что использование метода ТМО в приближении когерентного потенциала позволяет рассчитывать энергии сплавов с точностью полнопотенциального метода.

На рис. 3 показана зависимость отношения c/a сплава TiAl:V от концентрации ванадия на одной из подрешеток. Результаты расчетов показывают плавное изменение параметра c/a . Если ванадий попадает на подрешетку Ti, то c/a монотонно увеличивается от 1.025 до 1.03, что соответствует добавлению 10 at.% ванадия. При замещении ванадием атомов Al изменение отношения c/a более значительное: для сплава $\text{Ti}(\text{Al}_{95}\text{V}_5)$ $c/a = 1.011$. Как видно из левой части рис. 3, при добавлении 8 at.% V решетка становится практически кубической.

Таким образом, в настоящей работе с использованием *ab initio* методов расчета электронной структуры были проведены исследования γ -TiAl и сплавов, образующихся при легировании TiAl ванадием. Показано, что легирование приводит к изменению степени тетрагональности сплавов. При замещении атомов на подрешетке Al ванадием отношение c/a уменьшается, и при 8 at.% V решетка становится практически кубической, что может улучшить пластичность сплава. Отметим также, что уменьшение степени тетрагональности достигается за счет замещения атомами V подрешетки Al, а не Ti.

Авторы выражают благодарность А.В. Рубану и И.А. Абрикосову за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] S.D. Chebb, D.A. Papaconstantopolus, B.M. Klein. Phys. Rev. B **38**, 12 120 (1988).
- [2] K. Lie, R. Holmestad, K. Martinsen, R. Hoier. Phys. Rev. B **57**, 1585 (1998).
- [3] M.J. Blackburn, M.P. Smith. U.S. Patent N 42 946 615 (1981).
- [4] R. Yu, L.L. He, H.Q. Ye. Phys. Rev. B **65**, 184 102-1 (2002).
- [5] C. Woodward, S. Kajihara, L.H. Yang. Phys. Rev. B **57**, 13 549 (1998).
- [6] R.E. Watson, M. Weinert. Phys. Rev. B **59**, 5981 (1998).
- [7] P. K. Khowash, D.L. Prise, B.R. Cooper. Phys. Rev. B **47**, 9884 (1999).
- [8] L. Vitos, H.L. Skriver, B. Johansson, J. Kollar. Comput. Mat. Sci. **18**, 24 (2000).
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 865 (1996).
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 11, 169 (1996).
- [11] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [12] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [13] P. Hohenberf, W. Kohn. Phys. Rev. B **136**, B864 (1964).
- [14] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen. Phys. Rev. B **49**, 16 223 (1994).
- [15] W.B. Peason. A Handbook of Lattice Spacing and Structure of Metals and Alloys. Pergamon, Oxford (1987). V. 1, 2.
- [16] T. Sikora, G. Hug, M. Jaouen, J.J. Rehr. Phys. Rev. B **62**, 1726 (2000).
- [17] A.V. Ruban, H.L. Skriver. Phys. Rev. B **55**, 856 (1997).