

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ЭНЕРГИЮ ОБРАЗОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В СПЛАВЕ γ -TiAl

А. В. Бакулин*, С. Е. Кулькова

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 18 июня 2018 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности изучено влияние $4d$ -элементов, а также элементов групп IIIA и IVA на энергетику образования точечных дефектов и упругие модули сплава γ -TiAl. Для расчета энергий образования точечных дефектов использовался формализм большого канонического потенциала. Показано, что энергия образования вакансий алюминия уменьшается примерно на 1.3 эВ с увеличением его содержания в ряду сплавов Ti_3Al –TiAl– TiAl_3 , тогда как энергия образования титановых вакансий изменяется незначительно. В целом, в данных сплавах образование титановых вакансий более предпочтительно, чем образование вакансий алюминия. Установлено, что примеси Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd на алюминиевой подрешетке способствуют увеличению энергии образования вакансии алюминия, при этом Mo и Tc приводят также к увеличению энергии образования вакансий титана. Все примеси $4d$ -ряда, если они замещают титан, уменьшают энергию образования вакансии алюминия, а Nb и Mo способствуют повышению энергии образования вакансий титана. Обсуждается влияние примесей на химическую связь в сплаве γ -TiAl и его упругие модули, а также характеристики, полученные на их основе.

DOI: 10.1134/S004445101812009X

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что интерметаллические сплавы Ti–Al являются очень перспективными материалами для высокотемпературных приложений, на основе которых разрабатывается новое поколение жаропрочных сплавов, механические свойства которых находились бы между свойствами сплавов на основе никеля и высокотемпературных керамик [1, 2]. Эти сплавы обладают уникальными механическими свойствами и имеют высокое значение удельной прочности, модуля упругости, температуры плавления, низкую ползучесть и относительно высокую коррозионную стойкость. Одним из методов, позволяющих улучшить функциональные свойства сплавов, является их легирование. Например, добавление нескольких процентов ниобия, молибдена и тантала в сплав γ -TiAl повышает его коррозионную стойкость, увеличивает прочность при высоких температурах. Считается, что эти примеси увели-

чивают тетрагональность кристаллической решетки сплава, что повышает его структурную анизотропию и прочность [3, 4]. В работе [3] было показано, что добавление ниобия способствует двойникованию, что подавляет раннее разрушение γ -TiAl вследствие его хрупкости. Наряду с упрочняющим эффектом ряд примесей, в том числе ниобий, увеличивает энергию активации атомной диффузии. Другие примеси, такие как ванадий, хром и марганец повышают вязкость сплава. Сегрегация примесей может влиять на кинетику окисления поверхности сплава. Упомянутые выше примеси повышают также сопротивление к окислению, хотя последнее сильно зависит от концентрации легирующего элемента [4]. Наряду с многочисленными экспериментальными работами по изучению влияния примесей на механические свойства сплавов Ti–Al, в последние десятилетия появились теоретические работы [3, 5–7], в которых данные свойства рассчитываются методами *ab initio* или молекулярной динамики. Так, в работах [8–12] и ссылках к ним было установлено, что легирование влияет на элект-

* E-mail: bakulin@ispms.tsc.ru

ронную структуру материала и примеси могут способствовать увеличению вклада d - d -гибридизации в механизм химической связи и уменьшению вклада p - d -гибридизации. С последним связывается хрупкость γ -TiAl [9, 12], хотя имеются и другие мнения [8, 10].

Известно, что все предложенные механизмы самодиффузии в интерметаллических сплавах требуют существования вакансий или комплексов точечных дефектов. Хотя энергии образования точечных дефектов и их комплексов в бинарных сплавах изучаются уже несколько десятилетий, данный вопрос остается актуальным. Последнее обусловлено, в том числе, тем обстоятельством, что появились эффективные подходы для расчета миграционных барьеров диффузии примесных атомов и самодиффузии [13–15]. Энергии образования некоторых дефектов в сплавах TiAl и Ti₃Al рассчитывались ранее в работе [16] с использованием потенциалов, полученных методом погруженного атома. Было показано, что в обоих сплавах антиструктурные дефекты, когда атом занимает чужую подрешетку, доминируют над вакансиями. Однако практически отсутствуют работы, в которых изучается влияние примесей на энергетику образования точечных дефектов. При этом в ряде работ [12, 17–20] рассматривались вопросы, связанные с предпочтительностью нахождения примесей на подрешетках титана или алюминия в сплавах TiAl и Ti₃Al. Так, в работе [17] кластерным методом рассчитывалась электронная структура сплава Ti₃Al и оценивались энергии связи 20 примесей на подрешетке титана и алюминия. Авторами была получена диаграмма, и все примеси были разделены на три группы. Примеси первой и второй групп предпочитали занимать узлы алюминия (Ga, Ge, Si, In, Sn) или титана (Zr, Nb, Mo) независимо от соотношения Al и Ti. Примеси третьей группы, расположенные между двумя линиями на диаграмме, замещали позиции Al или Ti, если находились ближе к соответствующим линиям, тогда как остальные примеси могли занимать обе подрешетки случайным образом. В более поздней работе тех же авторов [19] подобные результаты были получены для сплава TiAl. В частности, было установлено, что Zr, Nb и Ta занимают позиции Ti, а Ga и Sn предпочитают замещать Al. В то же время, было показано, что предпочтительность позиций, занимаемых атомами V, Cr, Mn и Mo, может зависеть от химического состава сплавов. В работах [12, 20] анализировалось также влияние примесей на электронную структуру TiAl и Ti₃Al, с которой связывались изменения физико-механических свойств этих сплавов.

Целью настоящей работы является теоретическое изучение энергетики образования точечных дефектов в ряду сплавов Ti₃Al–TiAl–TiAl₃, в том числе при отклонении от стехиометрического состава и при конечных температурах. Кроме того, на примере сплава γ -TiAl рассматривается изменение энергетических, электронных и упругих характеристик при легировании 4*d*-элементами и элементами групп IIIA и IVA.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет атомной и электронной структуры серии сплавов Ti₃Al–TiAl–TiAl₃ проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [21, 22], реализованным программным кодом VASP [23, 24], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала в форме GGA–PBE [25]. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была равна 550 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна при расчетах электронной структуры γ -TiAl и TiAl₃ проводилось с использованием сетки k -точек $7 \times 7 \times 7$, полученной по схеме Монхорста–Пака [26], соответственно для суперячеек $(2 \times 2 \times 2)$ и $(2 \times 2 \times 1)$. В случае сплава Ti₃Al использовались Γ -центрированная сетка k -точек $3 \times 3 \times 4$ и суперячейка $(2 \times 2 \times 2)$. Релаксация атомной структуры проводилась до достижения сил на атомах около 0.01 эВ/Å. Оптимизация атомной структуры включала как релаксацию атомных позиций, так и изменение формы и объема суперячеек.

Для определения эффективной энергии образования точечных дефектов (вакансий и антиструктурных дефектов) использовалась методика, предложенная в работе [27] для сплавов эквивалентного состава. Для сплавов Ti₃Al и TiAl₃ формулы были модифицированы. Известно, что для сплава произвольного состава $A_\alpha B_\beta$, где $\alpha + \beta = 1$, эффективная энергия образования точечных дефектов может быть рассчитана по следующей формуле:

$$E_f = E^{raw} + n_A \mu_A + n_B \mu_B, \quad (1)$$

где E^{raw} — разница в полных энергиях дефектного и идеального сплавов, μ_A и μ_B — химические потенциалы компонентов сплава, а n_A и n_B — изменения чисел атомов компонентов сплава в суперячейке при образовании дефекта ($n_i > 0$, если атом i удаляется, $n_i < 0$, если добавляется дополнительный атом i).

Основной проблемой в данных расчетах является определение химических потенциалов компонентов сплава. В работе [27] для получения химических потенциалов компонентов сплава $A_{\alpha+x}B_{\beta-x}$ с отклонением состава от стехиометрического использовался большой термодинамический потенциал

$$J = U - TS - \mu_A N_A - \mu_B N_B, \quad (2)$$

где U — внутренняя энергия, S — энтропия, N_A и N_B — число атомов А и В. Учитывая соотношение

$$\frac{\alpha + x}{\beta - x} = \frac{N_A(T, \alpha, \mu_A, \mu_B)}{N_B(T, \beta, \mu_A, \mu_B)}, \quad (3)$$

связанное с отклонением состава сплава от стехиометрического, и принимая во внимание конфигурационную энтропию, представленную в виде

$$S_{conf} = k_B \ln \frac{(a - n_\alpha^V - n_\alpha^B)(b - n_\beta^V - n_\beta^A)}{ab}, \quad (4)$$

где n_α^V и n_β^V (n_α^B и n_β^A) — концентрация вакансий (антиструктурных атомов) на подрешетках α и β , получим, что химические потенциалы компонентов сплава в линейном приближении имеют вид

$$\mu_i = \mu_i^0 - T\tilde{\mu}_i(x). \quad (5)$$

Первое слагаемое в выражении (5), зависящее от состава сплава, можно записать следующим образом:

для Ti-обогащенного сплава ($x > 0$)

$$\begin{aligned} \mu_{Ti}^0 &= \varepsilon_0 + \beta E^{raw}(Ti_{Al}), \\ \mu_{Al}^0 &= \varepsilon_0 - \alpha E^{raw}(Ti_{Al}), \end{aligned} \quad (6)$$

для Al-обогащенного сплава ($x < 0$)

$$\begin{aligned} \mu_{Ti}^0 &= \varepsilon_0 - \beta E^{raw}(Al_{Ti}), \\ \mu_{Al}^0 &= \varepsilon_0 + \alpha E^{raw}(Al_{Ti}), \end{aligned}$$

а второе слагаемое, обеспечивающее зависимость химического потенциала от температуры при отклонении состава сплава от стехиометрического, имеет вид

$$\begin{aligned} &\text{для Ti-обогащенного сплава } (x > 0) \\ \tilde{\mu}_{Ti} &= \beta k_B \ln \frac{1}{2x}, \\ \tilde{\mu}_{Al} &= -\alpha k_B \ln \left(\frac{4(0.5 + x)^2}{2x} \right), \\ &\text{для Al-обогащенного сплава } (x < 0) \\ \tilde{\mu}_{Ti} &= -\beta k_B \ln \left(-\frac{4(0.5 + x)^2}{2x} \right), \\ \tilde{\mu}_{Al} &= \alpha k_B \ln \left(-\frac{1}{2x} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

В формулах (6) и (7) ε_0 — полная энергия сплава в расчете на атом, k_B — постоянная Больцмана. В (6) Ti_{Al} (Al_{Ti}) обозначают антиструктурные атомы титана (алюминия) на подрешетке алюминия (титана). Отметим, что определенные таким образом химические потенциалы компонентов сплава позволяют рассчитать не только температурную зависимость концентрации точечных дефектов

$$\begin{aligned} n_\alpha^\delta &= \alpha \exp \left(-\frac{E_f}{k_B T} \right) = \\ &= \alpha \exp \left(\frac{n_A \tilde{\mu}_A + n_B \tilde{\mu}_B}{k_B} \right) \times \\ &\times \exp \left(-\frac{E^{raw} + n_A \mu_A^0 + n_B \mu_B^0}{k_B T} \right), \\ n_\beta^\delta &= \beta \exp \left(-\frac{E_f}{k_B T} \right) = \\ &= \beta \exp \left(\frac{n_A \tilde{\mu}_A + n_B \tilde{\mu}_B}{k_B} \right) \times \\ &\times \exp \left(-\frac{E^{raw} + n_A \mu_A^0 + n_B \mu_B^0}{k_B T} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

но и концентрацию собственных дефектов, которая определяется только составом сплава и не зависит от температуры (первый экспоненциальный сомножитель в выражении (8)). Для стехиометрического состава $\tilde{\mu}_i(x=0) = 0$, а μ_i^0 находится как среднее от двух значений для $x > 0$ и $x < 0$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Стехиометрический состав

В таблице приведены полученные значения ε_0 и E^{raw} для сплавов Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$ в сопоставлении с данными [16]. Различие приведенных значений ε_0 и E^{raw} для Ti_3Al и $TiAl$ обусловлено использованием разных методов расчета в настоящей работе и работе [16]. Потенциалы, полученные методом погруженного атома, как отмечается в [16], не оптимизировались применительно к исследуемым сплавам, что особенно важно для сплава $TiAl$ с его направленными химическими связями. В то же время методы *ab initio* могут завышать энергию образования точечных дефектов из-за ограниченного размера используемых суперячеек. Точечные дефекты в сплаве $TiAl_3$ ранее не изучались.

Из таблицы следует, что эффективные энергии образования точечных дефектов, полученные в настоящей работе, примерно на 0.1–1.1 эВ больше, чем значения из работы [16]. В то же время наши расчеты подтверждают, что образование антиструктур-

Таблица. Полная энергия сплавов Ti–Al в расчете на атом, E^{raw} и эффективные энергии образования точечных дефектов. В скобках приведены значения из работы [16]

Сплав		Ti ₃ Al	TiAl	TiAl ₃
ε_0 , эВ		–7.040 (–4.674)	–6.160 (–4.396)	–5.146
E^{raw} , эВ	V _{Ti}	10.073 (6.214)	9.733 (6.257)	10.152
	V _{Al}	7.458 (5.801)	6.428 (5.092)	6.102
	Ti _{Al}	3.852 (1.216)	4.217 (1.859)	6.135
	Al _{Ti}	–2.748 (–0.591)	–3.179 (–0.975)	–3.706
E_f , эВ	V _{Ti}	2.209 (1.314)	1.725 (1.153)	1.316
	V _{Al}	2.894 (1.805)	2.118 (1.405)	2.186
	Ti _{Al}	0.552 (0.313)	0.519 (0.442)	1.215
	Al _{Ti}	0.552 (0.313)	0.519 (0.442)	1.215

ных атомов (Al_{Ti} и Ti_{Al}) является более предпочтительным в Ti–Al-сплавах, чем образование вакансий (V_{Ti} и V_{Al}). Кроме того, энергия образования титановых вакансий меньше, чем энергия образования вакансий алюминия, что согласуется с выводом работы [16]. Разница в энергиях образования вакансий алюминия и титана в сплавах TiAl и Ti₃Al равна 0.4–0.7 эВ, что также удовлетворительно согласуется со значениями 0.25–0.5 эВ [16]. Видно, что энергия образования титановых вакансий существенно уменьшается с уменьшением содержания титана в сплавах Ti–Al, тогда как максимальное значение энергии образования вакансии алюминия получено в обогащенном титаном сплаве и практически одинаковые значения E_f рассчитаны для TiAl и TiAl₃. Поскольку экспериментальные значения энергий образования вакансий были получены для сплавов с небольшим отклонением от стехиометрического, сопоставление с экспериментом будет проведено в следующем разделе.

В заключение несколько слов необходимо сказать об особенностях атомной структуры сплавов Ti–Al. В сплаве Ti₃Al с D0₁₉-структурой атомы алюминия двенадцатикратно координированы атомами титана, тогда как атомы титана имеют в своем ближайшем окружении четыре атома алюминия и восемь атомов титана. В сплаве γ -TiAl, который имеет L1₀-структуру, каждый атом Ti (Al) координирован четырьмя атомами того же сорта Ti (Al) и восемью атомами другого сорта Al (Ti). В сплаве TiAl₃ с D0₂₂-симметрией атомы титана образуют связь с двенадцатью атомами алюминия, тогда как атомы алюминия связаны лишь с четырьмя атомами титана и восемью атомами алюминия. Посколь-

ку прочность межатомных связей в сплавах Ti–Al удовлетворяет соотношению $E(\text{Ti–Ti}) > E(\text{Ti–Al}) > E(\text{Al–Al})$, это объясняет большую энергию образования вакансии алюминия в Ti₃Al по сравнению с другими сплавами. Небольшое повышение энергии образования вакансии алюминия в TiAl₃ по сравнению с TiAl обусловлено структурными факторами, а именно уменьшением межатомных расстояний на 0.10–0.14 Å. Подобная тенденция наблюдается и для энергии образования вакансии титана: координация атома титана алюминием увеличивается с 4 до 12 атомов.

3.2. Отклонение состава сплавов от стехиометрического

На рис. 1 приведены зависимости эффективных энергий образования точечных дефектов от состава сплавов Ti–Al вблизи стехиометрического и при конечных температурах. Как и в предыдущем случае, формирование атомных вакансий требует большей энергии, чем формирование антиструктурных дефектов. При этом разница в энергиях образования вакансий и антисайтов уменьшается в ряду Ti₃Al–TiAl–TiAl₃. В последнем сплаве значения E_f для рассмотренных дефектов, за исключением вакансии алюминия, очень чувствительны к небольшим изменениям состава сплава вблизи стехиометрического. Известны экспериментальные значения энергии образования вакансии титана в сплавах Ti_{65.6}Al_{34.4} и Ti_{48.5}Al_{51.5}, определенные методом аннигиляции позитронов, которые равны 1.55 ± 0.2 эВ соответственно при температуре 1200–1360 К [28] и 1.41 ± 0.06 эВ при 1100–1400 К [29]. Полученные в настоящей ра-

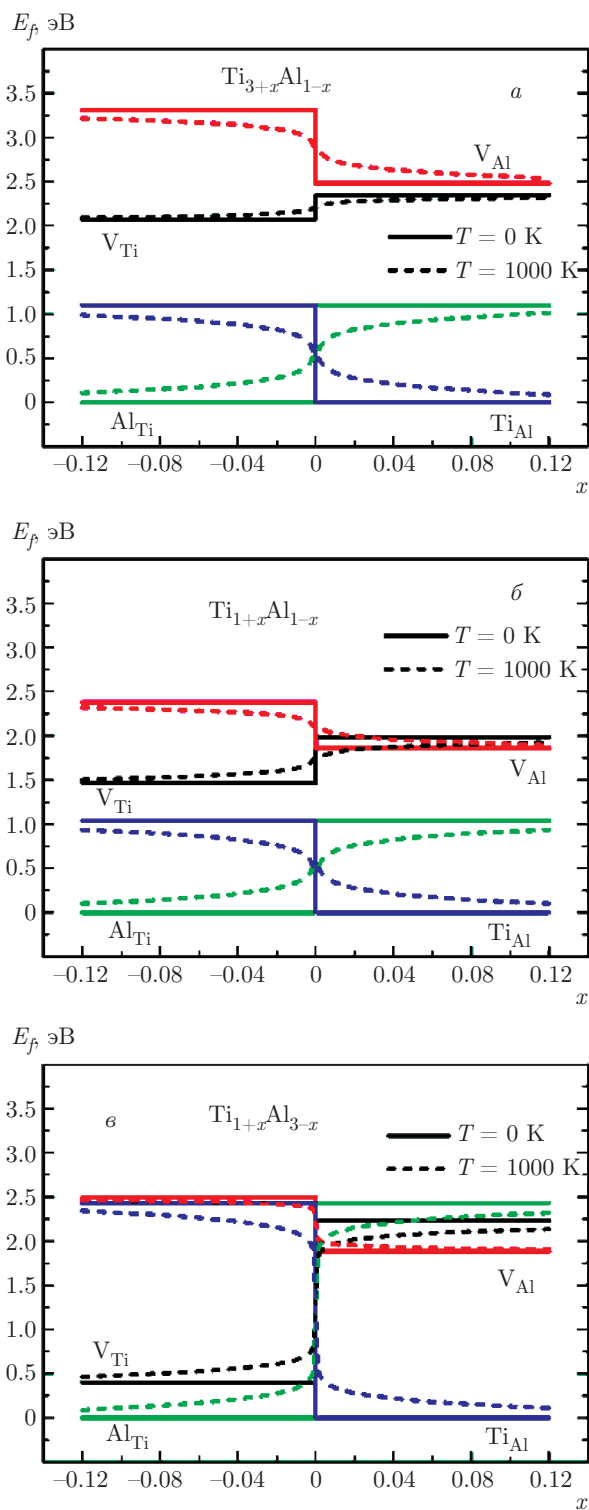


Рис. 1. (В цвете онлайн) Эффективные энергии образования точечных дефектов в сплавах Ti_3Al (а), $TiAl$ (б) и $TiAl_3$ (в) как функция их состава при $T = 0$ К (сплошная линия) и $T = 1000$ К (штриховая)

боте значения энергий образования вакансий титана для сплавов такого же состава и при тех же температурах несколько больше экспериментальных значений и равны соответственно 2.10 эВ и 1.63 эВ. Известно, что температуры разупорядочения сплавов $TiAl$ и Ti_3Al составляют соответственно 1849 К и 1365 К [30, 31]. Чтобы принять во внимание влияние разупорядочения на энергетику образования вакансий, можно воспользоваться формализмом, изложенным в работе [32]. В этом случае энергии образования вакансий титана оказываются равными 1.72 эВ и 1.58 эВ для упомянутых выше сплавов. Отметим, что учет параметра дальнего порядка и определение химических потенциалов путем решения системы трансцендентных уравнений для фиксированного состава сплава и температуры [32] являются достаточно трудоемкими задачами, хотя и позволяют получить лучшее согласие теоретических результатов с экспериментом. Поскольку основной целью настоящей работы является установление влияния примесей замещения на энергетику образования точечных дефектов, в дальнейшем будет использоваться только метод, описанный в разд. 2.

3.3. Влияние примесей

3.3.1. Предпочтительность нахождения примесей на разных подрешетках

Прежде чем обсуждать влияние примесей на энергетику образования точечных дефектов и упругие свойства сплава γ - $TiAl$, рассмотрим энергетическую предпочтительность примесей занимать одну из двух подрешеток. Для этого в теоретических работах используется несколько подходов. В частности, можно рассчитать энергию образования дефекта замещения на Al-подрешетке по следующей формуле:

$$E_f(X_{Al}) = E(TiAlX) - E(TiAl) - E(X) + E(Al), \quad (9)$$

где $E(TiAlX)$ и $E(TiAl)$ — полные энергии легированного и идеального сплавов $TiAl$; $E(X)$ и $E(Al)$ — энергии примеси и алюминия, рассчитанные для стабильных фаз. Меньшая энергия образования для одной из подрешеток сплава соответствует большей предпочтительности нахождения примеси на данной подрешетке. Отметим, что в работе [20] рассчитывалась только разница в энергиях образования дефекта замещения на двух подрешетках $TiAl$. Другой подход заключается в расчете теплоты образования легированного сплава:

$$\Delta H_f = E(TiAlX) - E(Ti) - E(Al) - E(X). \quad (10)$$

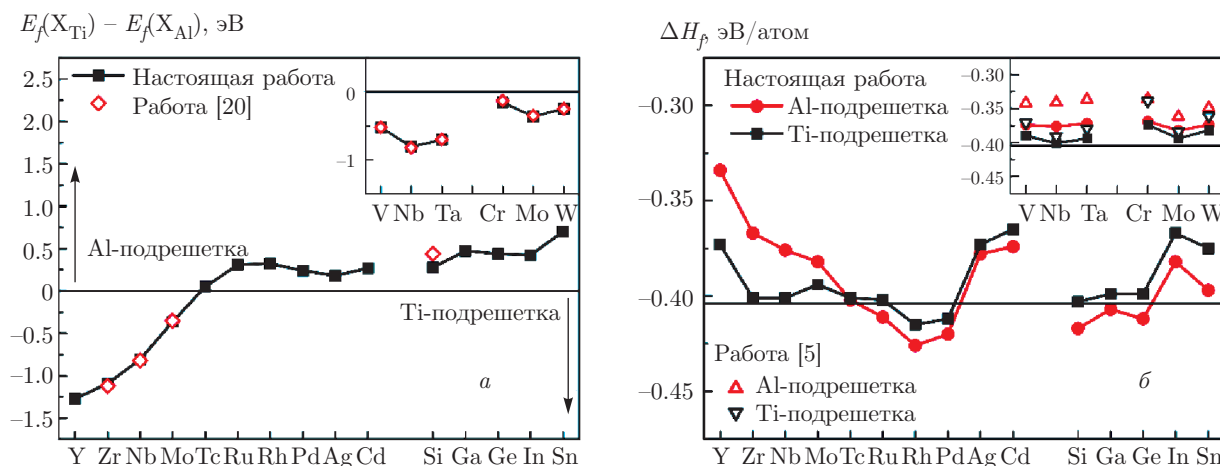


Рис. 2. (В цвете онлайн) Разница в энергиях образования дефекта замещения на Ti- и Al-подрешетках (а), теплота образования легированного сплава TiAlX (б)

В этом случае меньшее значение соответствует энергетически более стабильной структуре, а значит, и более предпочтительной позиции примеси. Такой подход использовался в работе [5]. В целом полученные тенденции с использованием этих подходов согласуются. Для сопоставления с ранними результатами в настоящей работе использовались оба метода. На рис. 2а приведена разница в энергиях образования дефекта замещения на подрешетках Ti и Al в сопоставлении с результатами [20]. Видно, что настоящие результаты находятся в хорошем согласии с более ранними, однако в [20] рассматривались лишь некоторые элементы 4d-периода. Результаты расчета теплоты образования приведены на рис. 2б в сопоставлении с результатами из работы [5]. Видно, что тенденции, полученные в обеих работах, согласуются, хотя в [5] получены несколько большие значения теплоты образования легированного сплава TiAl. В целом примеси начала 4d-периода (Y, Zr, Nb, Mo) занимают Ti-подрешетку, но ее предпочтительность снижается по мере заполнения d-оболочки примеси. В случае Tc наблюдаются практически одинаковые энергии замещения атомов Ti или Al. Примеси второй половины 4d-периода (Ru, Rh, Pd, Ag, Cd), а также простые металлы (Ga, Ge, In, Sn) и кремний предпочитают занимать Al-подрешетку. Отметим, что установленные тенденции согласуются также с имеющимися экспериментальными данными [19]. Небольшая разница в E_f указывает на возможность влияния концентрации титана и алюминия на предпочтительность примеси находиться на конкретной подрешетке. В частности, в [19] было показано, что Mo, Cr, V и Mn могут занимать раз-

ные подрешетки в сплавах TiAl и TiAl₃. Как видно из рис. 2, Tc, изоэлектронный Mn, также может находиться на обеих подрешетках в TiAl.

3.3.2. Влияние примесей на энергетику образования дефектов

Прежде всего, необходимо отметить, что мы рассматривали точечные дефекты, находящиеся в ближайших соседях примеси независимо от того, какую из двух подрешеток она занимает. На рис. 3 видно, что примеси простых металлов оказывают практически одинаковое влияние на дефекты, независимо от занимаемой подрешетки. В частности, Si, Ga, Ge, In, Sn повышают энергию образования антиструктурных атомов Al (Al_{Ti} на рис. 3а) и понижают энергию образования других дефектов. Это может быть связано с тем обстоятельством, что эти элементы практически не образуют алюминидов и увеличение координации примесного атома алюминием является энергетически невыгодным. Напротив, вакансии алюминия понижают координацию примеси алюминием, что и отражается в понижении E_f . Чтобы подтвердить электронную природу такого взаимодействия, был проведен анализ занятости кристаллических орбиталей Гамильтона (Crystal Orbital Hamilton Population, COHP) [33, 34]. Например, в случае примеси Ga на Ti-подрешетке связь между атомом примеси и антиструктурным атомом алюминия (рис. 4а) характеризуется наличием разрыхляющих состояний вблизи уровня Ферми, что свидетельствует об отталкивающем Ga–Al-взаимодействии. Аналогичные особен-

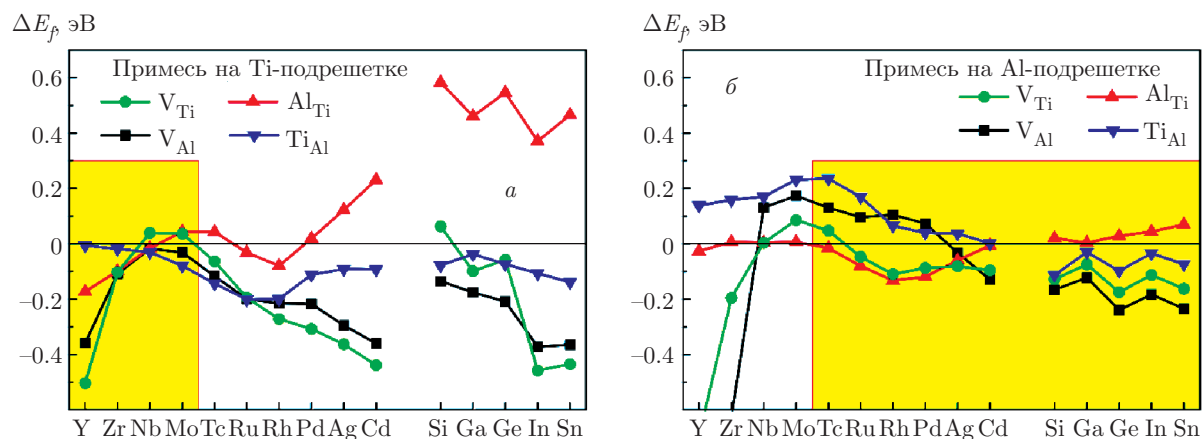


Рис. 3. (В цвете онлайн) Изменение энергий образования точечных дефектов в зависимости от примеси и ее позиции в сплаве TiAl. Заливкой показаны примеси, занимающие предпочтительную подрешетку

ности взаимодействия алюминия с примесными атомами имеют место и в случае других простых металлов на Ti-подрешетке, а также когда они занимают предпочтительную Al-подрешетку. В последнем случае этот эффект выражен слабее, поскольку координация примесного атома алюминием уменьшается с восьми до четырех.

В случае примесей 4d-элементов энергии образования некоторых дефектов изменяются по-разному в зависимости от позиции примеси. Например, антиструктурные атомы Ti и вакансии Al (Ti_{Al} и V_{Al} на рис. 3а) формируются легче, когда примеси находятся на Ti-подрешетке и, наоборот, их образование затруднено, если они замещают атом Al (рис. 3б). Из кривых СОНР для Ru видно, что в обоих случаях связь Ru–Al также характеризуется наличием разрыхляющих состояний (рис. 4б,в). Однако в случае Ru на Ti-подрешетке энергия гибридизации Ru–Al меньше, чем Ru–Ti и Ti–Al в чистом сплаве, что способствует замещению алюминия титаном и уменьшает энергию образования Al-вакансии. Во втором случае (Ru на Al-подрешетке) энергия гибридизации Ru–Al больше, чем Ru–Ti (на 0.3 эВ) и Ti–Al в чистом сплаве (на 0.2 эВ), что препятствует образованию антиструктурных дефектов титана и повышает энергию образования Al-вакансий (рис. 3б). Напомним, что Ru при низких концентрациях примеси предпочитает занимать Al-подрешетку.

Тенденции в изменении энергии образования Ti-вакансии практически не зависят от позиции 4d-примеси: Nb и Mo на Ti-подрешетке, а также Mo и Tc на Al-подрешетке незначительно повышают энергию образования V_{Ti} , тогда как другие примеси переходных металлов, напротив, понижа-

ют E_f . Напомним, что примеси 4d-элементов, стоящие слева от Tc в периодической таблице, предпочитают занимать Ti-подрешетку, а справа — Al-подрешетку. Сильное понижение энергии образования V_{Ti} и V_{Al} в случае Y и Zr на Al-подрешетке обусловлено значительными локальными структурными искажениями: примесный атом в этом случае находится в междоузлии между двумя вакансиями. Другими словами, вместо комплекса «атом замещения + вакансия» формируется комплекс «атом внедрения + две вакансии».

3.3.3. Влияние примесей на упругие свойства

Известно, что соединения с ОЦТ-структурой характеризуются шестью независимыми упругими константами C_{ij} . Полученные в настоящей работе значения для упругих констант и объемного модуля упругости γ -TiAl хорошо согласуются с экспериментальными [35, 36] и ранними теоретическими результатами [37, 38]. Кроме того, были рассчитаны поликристаллические упругие характеристики, такие как модуль сдвига (G), модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (ν), которые в случае нелегированного сплава равны соответственно 70.2 ГПа, 175.4 ГПа и 0.249. Эти значения также находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными: 78.3 ГПа, 190 ГПа и 0.215 [35]. Отметим, что для их расчета использовалось приближение V–R–H (Voigt–Reuss–Hill) [39–41], а соответствующие формулы можно найти, например, в работе [42]. Аналогичные расчеты были выполнены и для легированного сплава γ -TiAl. Необходимо сказать несколько слов о механической стабильности

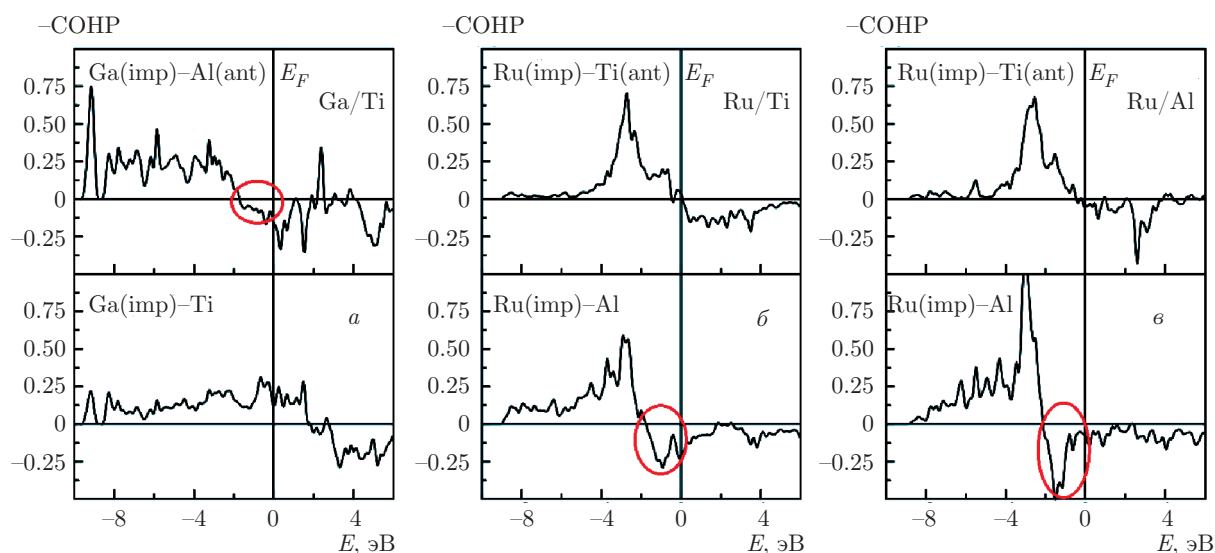


Рис. 4. Кривые СОНР для связей примесь–антиструктурный атом (imp–ant) и примесь–атом матрицы в случае Ga на Ti-подрешетке и антиструктурного дефекта Al (а), Ru на Ti-подрешетке и антиструктурного дефекта Ti (б), Ru на Al-подрешетке и антиструктурного дефекта Ti (в)

данного сплава. Согласно критериям стабильности [43], для тетрагональной структуры должны выполняться следующие условия: 1) $C_{44} > 0$, 2) $C_{66} > 0$, 3) $C_{11} > |C_{12}|$ и 4) $C_{11} + C_{12} - 2(C_{13})^2/C_{33} > 0$. Расчеты показали, что только примеси Mo и Rh на Al-подрешетке приводят к неустойчивости γ -фазы (нарушается третий критерий), при этом для Rh данная подрешетка является предпочтительной.

Известно, что сплав γ -TiAl является достаточно хрупким при температурах ниже 700 °C [44, 45], поэтому, прежде всего, важно было рассмотреть влияние примесей на его хрупкость. Мы использовали три разных подхода для оценки вязкого/хрупкого поведения материала. Так, в работе [46] было предложено использовать отношение модуля сдвига к объемному модулю упругости: значения ниже 0.5 должны соответствовать вязкому поведению материала, а $G/B > 0.5$ — хрупкому. Второй подход [47] заключается в том, что в вязких материалах коэффициент Пуассона должен быть больше, чем 1/3. Кроме того, известно, что увеличение отношения объемного модуля упругости к модулю C_{44} может также коррелировать с уменьшением хрупкости материала [46, 48–50]. На рис. 5 приведены значения трех упомянутых выше величин в зависимости от примеси и ее позиции на одной из подрешеток. Отметим, что результаты для Mo и Rh на Al-подрешетке не показаны, поскольку γ -фаза является в этом случае неустойчивой.

На рис. 5а,б видно, что первые два подхода дают практически одинаковые результаты: все примеси переходных металлов независимо от занимаемой подрешетки понижают хрупкость сплава γ -TiAl. Наибольший эффект демонстрируют в этом случае примеси Tc и Ru, причем отношение G/B становится даже меньше 0.5, что указывает на возможный переход к вязкому характеру разрушения. В то же время примеси простых металлов на предпочтительной Al-подрешетке изменяют несущественно свойства сплава и лишь незначительно понижают его хрупкость. Простые металлы за исключением In, замещая титан, приводят к повышению хрупкости сплава, однако напомним, что они предпочитают замещать алюминий. Оценки параметра B/C_{44} (рис. 5в) приводят к результатам, несколько отличающимся от описанных выше для простых металлов: примеси на титановой подрешетке повышают вязкость сильнее, чем при их нахождении на алюминиевой подрешетке. Кроме того, согласно двум первым подходам Zr оказывает одинаковый эффект независимо от занимаемой подрешетки, тогда как значение B/C_{44} существенно больше, если Zr замещает алюминий. В целом, все рассмотренные примеси при их низких концентрациях (около 3 ат.%) приводят к понижению хрупкости сплава при легировании, если они занимают предпочтительную подрешетку. Из эксперимента известно, что примеси V, Cr и Mn повышают вязкость сплава γ -TiAl [51], по-

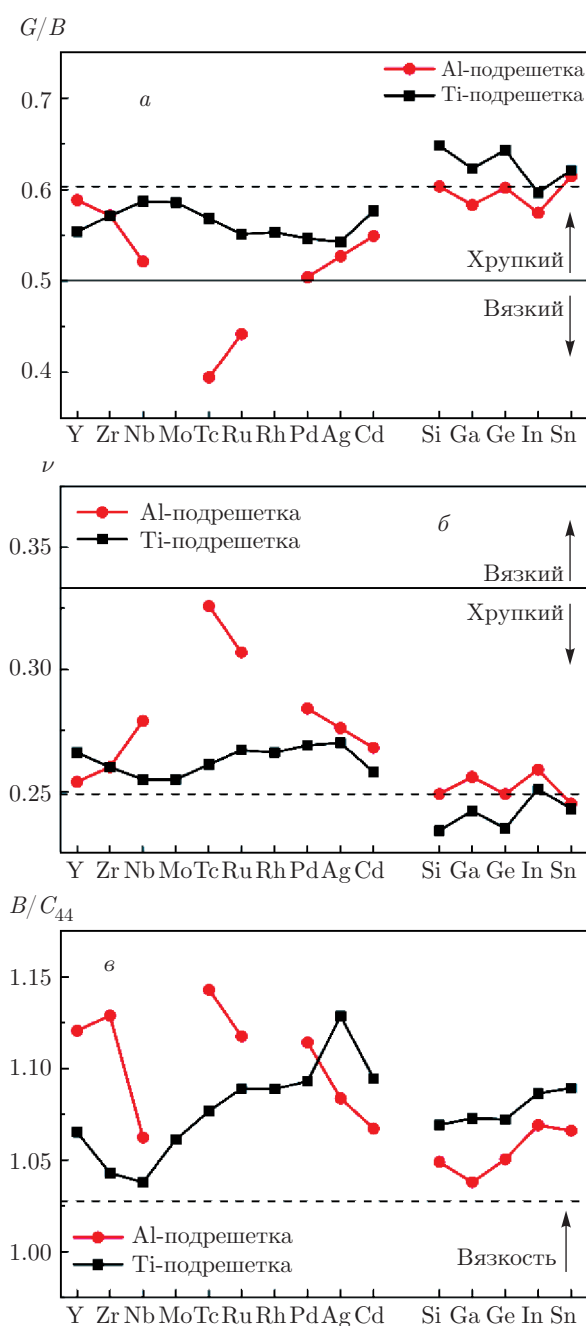


Рис. 5. (В цвете онлайн) Значения G/B (а), ν (б) и B/C_{44} (в) для легированного сплава γ -TiAl в зависимости от примеси и занимаемой ею подрешетки. Штриховыми линиями показаны значения для нелегированного сплава, сплошными линиями — критические значения параметров, при которых характер материала хрупкий/вязкий должен меняться

этому можно ожидать, что изоэлектронные им элементы (Nb, Mo, Tc) оказывают аналогичное влияние. Кроме того, в работе [6] теоретическими и экспериментальными методами было показано положительное влияние примесей Fe и Co на вязкость сплава, что также согласуется с настоящими результатами для изоэлектронных примесей. Отметим, что, согласно нашим расчетам, Zr оказывает большее влияние на вязкость сплава, чем Nb и Mo, что согласуется с результатами недавней работы [7], в которой использовались псевдопотенциальный метод расчета и другой программный код — CASTEP.

В заключение данного раздела обсудим влияние примесей на объемный модуль упругости, модуль сдвига и твердость по Виккерсу, значения которых представлены на рис. 6 в сопоставлении с имеющимися теоретическими данными. На рис. 6а видно, что примеси середины $4d$ -периода повышают объемный модуль упругости сплава, тогда как металлы начала и конца ряда приводят к его понижению. Результаты для Nb и Mo хорошо согласуются с данными работы [5]. Простые металлы на Al-подрешетке, за исключением In и Sn, также повышают B . Модуль сдвига, напротив, понижается при легировании практически для всех рассмотренных примесей (рис. 6б). Примеси простых металлов (Si, Ge, Sn) с большим числом p -электронов, чем у Al, занимая предпочтительную подрешетку, несколько повышают модуль сдвига. Поскольку твердость материалов может играть важную роль при их эксплуатации, мы оценили также влияние примесей на данную характеристику. Известны три эмпирических соотношения между твердостью материала по Виккерсу и его упругими характеристиками:

$$\begin{aligned} H_G &= 0.1769G - 2.899, \\ H_E &= 15.76^{-1}E, \\ H_V &= 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3, \end{aligned} \quad (11)$$

которые были предложены соответственно в работах [52–54]. На рис. 6в,г видно, что практически все примеси $4d$ -элементов понижают твердость сплава, только Mo, занимая предпочтительную Ti-подрешетку, незначительно повышает твердость сплава, согласно оценкам H_G и H_E . Изоэлектронные алюминию примеси Ga и In, находясь на Al-подрешетке, также понижают твердость сплава, но в меньшей степени, чем d -элементы. Только элементы группы IVA (Si, Ge, Sn) приводят к повышению твердости γ -TiAl, но этот эффект выражен в меньшей степени, если они находятся на предпочтительной Al-подрешетке.

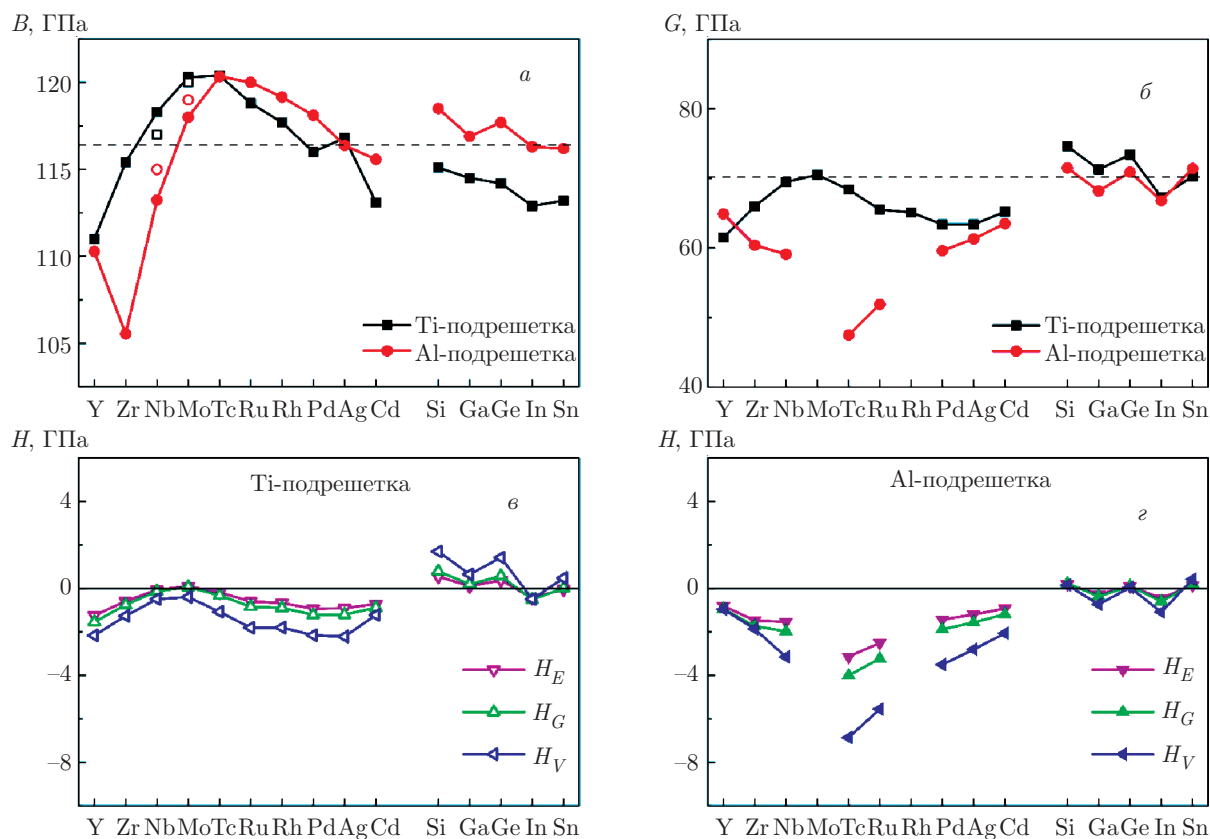


Рис. 6. (В цвете онлайн) Объемный модуль упругости (а), модуль сдвига (б) и изменение твердости по Виккерсу (в,г) для легированного сплава γ -TiAl. Горизонтальные линии соответствуют значениям для нелегированного сплава. Светлыми символами на рис. а показаны результаты из работы [5]

3.3.4. Влияние примесей на электронную структуру

Поскольку влияние примесей на упругие характеристики сплава γ -TiAl можно объяснить, исходя из изменения его электронной структуры при легировании, обсудим основные механизмы их влияния. Из парциальных плотностей электронных состояний (ПЭС) для нелегированного сплава (рис. 7а) можно видеть, что валентная зона Al состоит из двух подзон: низколежащая подзона (от -9.0 до -3.9 эВ) образована преимущественно s -состояниями Al, тогда как область от -3.9 эВ до уровня Ферми в основном занята p -состояниями Al. В то же время d -состояния Ti располагаются преимущественно выше -3.9 эВ, так как они практически не заняты. Кривая ПЭС Ti, увеличенная в пять раз и приведенная на верхней панели рис. 7а, показывает, что лишь небольшая плотность электронных состояний распространяется ниже -3.9 эВ, что обусловлено взаимодействием титана с

s -состояниями Al. Таким образом, в формирование связей Al–Ti основной вклад дают p -состояния алюминия, тогда как s -состояния дают вклад преимущественно в связи Al–Al.

Как отмечалось во Введении, существует две точки зрения на причину хрупкости сплава γ -TiAl: согласно первой из них формирование направленных ковалентных p - d -связей Al–Ti напрямую связано с хрупкостью сплава [9, 12], авторы второй точки зрения [8, 10] утверждают, что формирование направленных d - d -связей Ti является причиной хрупкости. Разность зарядовой плотности (рис. 8а), которая рассчитывалась как разница между самосогласованной электронной плотностью соединения и плотностью свободных атомов ($\Delta\rho = \rho_{sc} - \rho_{free}$), демонстрирует характер формирующихся связей между атомами сплава. Видно, что связи Al–Al имеют выраженный металлический характер с незначительным ковалентным вкладом: имеются лишь небольшие области аккумуляции электронной плотности между атомами Al, тогда как основной вклад

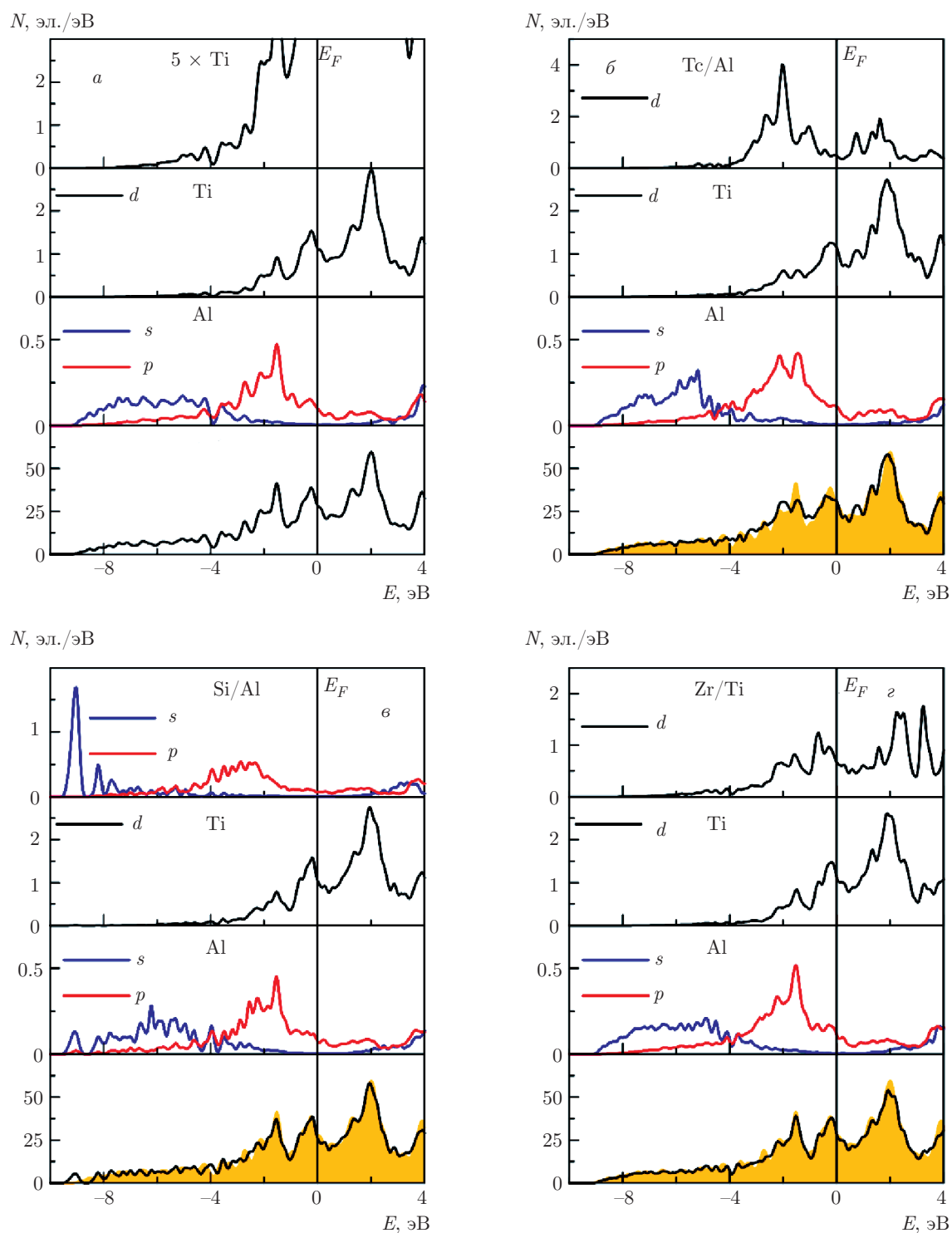


Рис. 7. (В цвете онлайн) Парциальные ПЭС атомов Al и Ti в нелегированном сплаве (а), ПЭС примесного атома и ближайших атомов Al и Ti, а также полные ПЭС (а–г, нижняя панель) в сравнении с ПЭС нелегированного сплава, показанной заливкой (б–г)

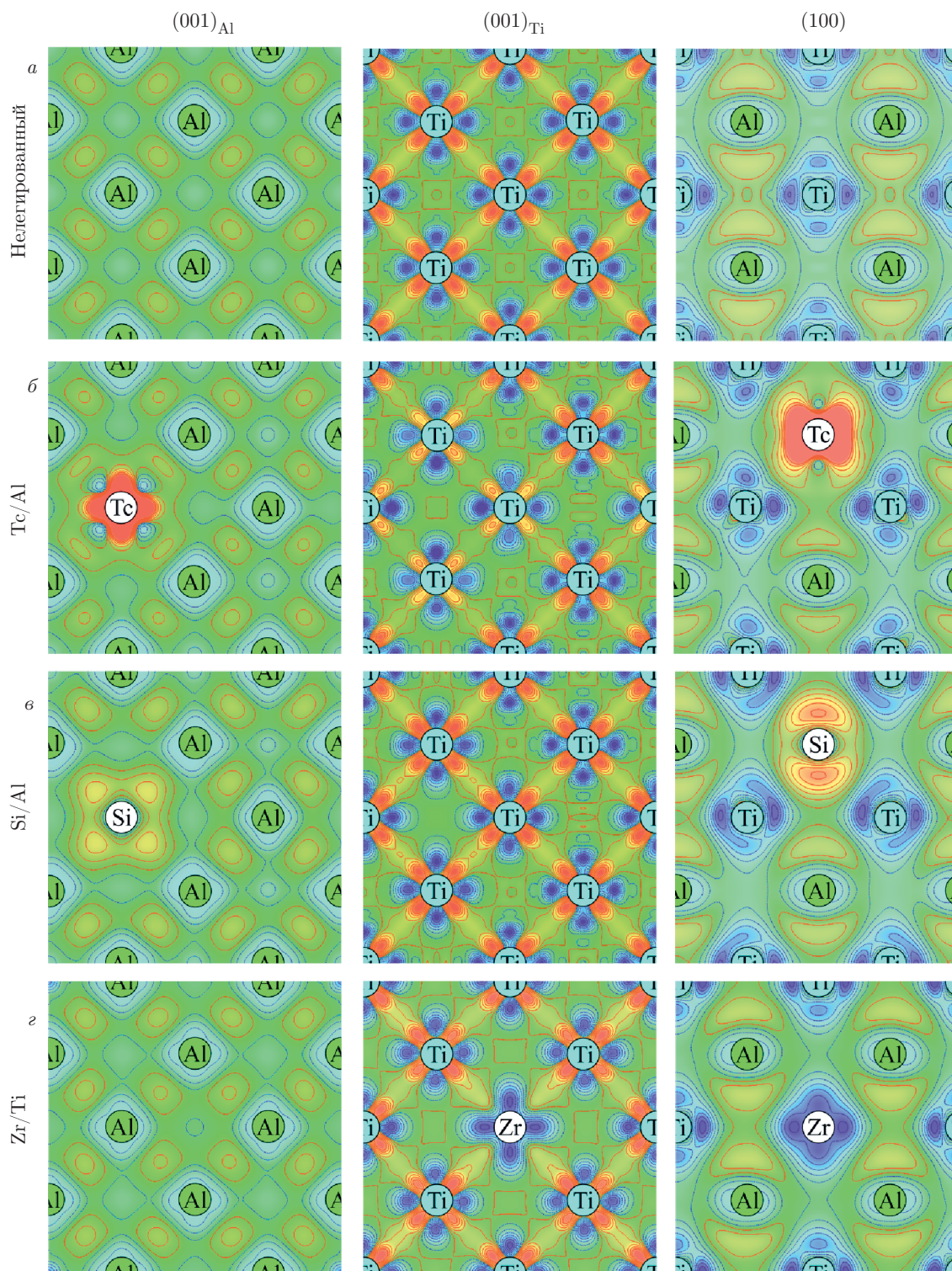


Рис. 8. (В цвете онлайн) Распределение разности зарядовой плотности в плоскости (001) , содержащей только атомы Al или Ti, а также в плоскости (100) , имеющей стехиометрический состав для нелегированного (а) и легированного (б-г) сплавов. Красным цветом показана область аккумуляции заряда, синим — его ухода

в связи дают обобществленные электроны, плотность которых слабо меняется в междоузельном пространстве. Химическая связь между атомами титана, напротив, имеет ярко выраженный направленный характер, тогда как металлоковалентные связи Ti–Al демонстрируют также незначительный ионный вклад.

На примере Tc на Al-подрешетке (рис. 7б) можно видеть, что появление дополнительных d -электронов в сплаве приводит к усилению p - d -гибридизации Al–Ti вблизи примеси, а также имеет место сильная гибридизация между атомом Tc и ближайшими атомами Al и Ti. Это заключение подтверждается проведенным СОНР-анализом, который показал, что энергия перекрытия состояний титана и алюминия вблизи примеси увеличивается с 1.16 эВ до 1.37 эВ. Отметим, что усиление химической связи примесь–Al также отмечалось в работе [12] для примесей $3d$ -элементов середины периода. Кроме того, увеличение прочности связей Tc–Al и Tc–Ti согласуется с распределением разности зарядовой плотности вблизи примеси (рис. 8б), а также коррелирует с возрастанием энергии образования вакансий на обеих подрешетках сплава (рис. 3б).

Увеличение числа d -электронов в сплаве при легировании элементами III и V групп, особенно при замещении Al, приводит к увеличению как d - d , так и p - d -гибридизации. Проведенный СОНР-анализ показал, что d - d -гибридизация возрастает сильнее. Как было показано в разд. 3.3.3, это, с одной стороны, приводит к повышению вязкости сплава (рис. 5), а с другой стороны, повышает его объемный модуль упругости (рис. 6). Такое влияние усиления d - d -гибридизации на вязкость сплава γ -TiAl также отмечалось в работах [9, 12]. Кроме того, легирование сплава атомами примесей с большим числом неспаренных d -электронов (Nb, Mo, Tc) приводит к меньшему падению его твердости. Таким образом, можно заключить, что за хрупкость в большей степени ответственно p - d -взаимодействие, а усиление d - d -гибридизации улучшает механические свойства сплава. При легировании примесями начала или конца $4d$ -периода происходит эффективное уменьшение концентрации d -электронов (во втором случае спаренные d -электроны принимают слабое участие в образовании химических связей), которое и приводит к понижению объемного модуля упругости (рис. 6).

При замещении Al атомом Si s -состояния обнаруживают значительные изменения. Как следует из кривых ПЭС (рис. 7в), появляются полностью отщепленные пики для s -состояний Si и Al. Кроме то-

го, появление дополнительного p -электрона должно приводить к усилению p - d -гибридизации и лишь к незначительному изменению d - d -гибридизации. Как обсуждалось ранее, примесь кремния несколько повышает объемный модуль упругости, модуль сдвига и, в целом, твердость сплава, хотя соответствующие характеристики, связанные с хрупкостью материала, практически не изменяются. На рис. 8в видно, что появление кремния на Al-подрешетке приводит к усилению ионной составляющей в межатомных связях Si–Al и Si–Ti в сплаве, что и делает сплав менее податливым к внешним воздействиям и более твердым. Замещение кремнием титана, электроотрицательность которого несколько меньше, чем алюминия, приводит к возрастанию ионного вклада в химическую связь примесного атома с ближайшими соседями, что отражается на повышении твердости сплава.

В случае примеси Zr на предпочтительной Ti-подрешетке изменения в упругих характеристиках не могут быть связаны с концентрацией d -электронов в системе, поскольку оба элемента являются изоэлектронными. Локальные ПЭС атомов Ti и Zr (рис. 7з) также различаются незначительно. Более того, ПЭС ближайшего атома Al практически не изменяется по сравнению с нелегированным сплавом (имеет место лишь незначительное увеличение гибридизации Al–Zr, по сравнению с Al–Ti). Изменение межатомных взаимодействий можно видеть на рис. 8г. Несмотря на появление некоторой ионной составляющей в связях Zr–Ti, они по-прежнему остаются направленными, но локализация электронной плотности происходит на незначительном удалении от атома Zr. Уменьшение объемного модуля упругости и модуля сдвига можно объяснить увеличением атомного радиуса Zr по сравнению с Ti и, как следствие, «смягчением» его электронной оболочки. В пользу такого объяснения говорит меньшее значение этих модулей в ГПУ-решетке Zr по сравнению с Ti. Таким образом, в случае изоэлектронных металлов размерный эффект в большей степени, чем электронные факторы, влияет на упругие характеристики сплава.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом проекционных соединений волн в рамках теории функционала электронной плотности приведено систематическое изучение энергетики образования точечных дефектов в ряду сплавов Ti_3Al – TiAl – TiAl_3 . Показано, что в алюминиды титана образование антиструк-

турных дефектов энергетически более предпочтительно, чем образование вакансий, при этом энергия образования вакансий алюминия примерно на 0.4–0.9 эВ больше, чем вакансий титана, в зависимости от состава сплава. Проведены оценки энергии образования точечных дефектов в сплавах при отклонении состава от стехиометрического, а также при конечных температурах. Показано, что рассчитанные значения энергий образования вакансий титана превышают экспериментальные значения примерно на 0.2–0.6 эВ, однако учет параметра дальнего порядка позволяет добиться лучшего согласия с экспериментом.

На примере сплава γ -TiAl обсуждается влияние примесей 4d-элементов и простых металлов групп IIIA и IVA на энергетику образования точечных дефектов. Показано, что примеси простых металлов способствуют образованию дефектов, уменьшающих координацию примесного атома алюминием, а именно, вакансий Al и антиструктурных атомов Ti, но увеличивают энергию образования антиструктурных атомов Al. При этом данный эффект не зависит от занимаемой примесью подрешетки. Анализ электронных характеристик показал, что влияние переходных металлов на энергетику образования точечных дефектов определяется соотношением прочности связей примесь–Ti и примесь–Al с прочностью исходных связей Ti–Al в чистом сплаве.

Проведенные оценки ряда макроскопических характеристик на основе расчета *ab initio* упругих модулей показали, что простые металлы, занимая энергетически предпочтительную подрешетку Al, а также примеси 4d-элементов, независимо от занимаемой подрешетки, приводят к понижению хрупкости сплава. Повышение числа d-электронов в сплаве при легировании элементами середины 4d-ряда приводит к большему увеличению d–d-гибридизации, чем p–d, что способствует повышению объемного модуля упругости сплава и незначительно понижает его модуль сдвига и твердость по Виккерсу. Простые металлы, изоэлектронные алюминию, практически не влияют на механические свойства сплава, тогда как элементы группы IVA повышают объемный модуль упругости, модуль сдвига и твердость сплава, что обусловлено увеличением ионного вклада в химическую связь примеси с компонентами сплава.

В заключение отметим, что все установленные закономерности можно экстраполировать на другие изоэлектронные примеси, при этом выявленные электронные факторы остаются справедливыми и для других Ti–Al-сплавов. Изменение занятости подрешеток Ti–Al-сплава примесями вследствие

изменения его состава будет лишь незначительно влиять на тенденции в энергетике образования точечных дефектов, а также на механические свойства при легировании. Отметим, что в настоящей работе рассмотрена концентрация примеси около 3%. Очевидно, что повышение концентрации примесей будет способствовать усилению их влияния на описанные выше характеристики. Хотя в данном подходе не учтены многие факторы, характерные для реальных материалов, в частности наличие внутренних границ раздела, тем не менее, полученные результаты могут способствовать более глубокому пониманию роли примесей в образовании точечных дефектов и их влияния на химическую связь и механические свойства алюминидов титана. В целом, полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными и результатами ранних теоретических расчетов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00064_a), а также в рамках проекта 23.1.2 ИФПМ СО РАН и программы повышения конкурентоспособности ТГУ. Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Li and W. Gao, in *Intermetallics Research Progress*, ed. by Y. N. Berdovsky, Nova Sci. Publ., New York (2008), p. 1.
2. Я. Полмеар, *Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов*, Техносфера, Москва (2008).
3. Y. Liu, H. Li, S. Wang et al., *J. Mater. Res.* **24**, 3165 (2009).
4. K. Kothari, R. Radhakrishnan, and N. M. Wereley, *Progr. Aerosp. Sci.* **55**, 1 (2012).
5. D. Music and J. M. Schneider, *Phys. Rev. B* **74**, 174110 (2006).
6. S. Shu, F. Qiu, C. Tong et al., *J. Alloys Comp.* **617**, 302 (2014).
7. S.-L. Shu, C.-Z. Tong, F. Qiu et al., *Canad. Metall. Quart.* **55**, 156 (2016).
8. B. F. Greenberg, V. I. Anisimov, Y. N. Gornostirev et al., *Scr. Metall.* **22**, 859 (1988).
9. M. Morinaga, J. Saito, N. Yukawa et al., *Acta Metall. Mater.* **38**, 25 (1990).

10. Y. Song, S. P. Tang, J. H. Xu et al., *Phil. Mag. B* **70**, 987 (1994).
11. Y. Song, Z. X. Guo, and R. Yang, *J. Light Met.* **2**, 115 (2002).
12. H. L. Dang, C. Y. Wang, and T. Yu, *J. Appl. Phys.* **101**, 083702 (2007).
13. P. Rudolph, in *Crystal Growth Technology: From Fundamentals and Simulation to Large-scale Production*, ed. by H. J. Scheel and P. Capper, Wiley-VCH, Weinheim, p. 73.
14. D. S. Sholl, *J. Alloys Comp.* **446–447**, 462 (2007).
15. A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen et al., *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*, Springer, Cham (2014).
16. Y. Mishin and Chr. Herzig, *Acta Mater* **48**, 589 (2000).
17. D. S. Xu, Y. Song, D. Li et al., *Mater. Sci. Eng. A* **234–236**, 230 (1997).
18. C. Woodward, S. Kajihara, and L. H. Yang, *Phys. Rev. B* **57**, 13459 (1998).
19. Y. L. Hao, D. S. Xu, Y. Y. Cui et al., *Acta Mater.* **47**, 1129 (1999).
20. D. Holec, R. K. Reddy, T. Klein et al., *J. Appl. Phys.* **119**, 205104 (2016).
21. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
22. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
23. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
24. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
25. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
26. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
27. J. Mayer, C. Elsässer, and M. Fähnle, *Phys. Stat. Sol. (b)* **191**, 283 (1995).
28. R. Würschum, E. A. Kümmerle, K. Badura-Gergen et al., *J. Appl. Phys.* **80**, 724 (1996).
29. U. Brossmann, R. Würschum, K. Badura et al., *Phys. Rev. B* **49**, 6457 (1994).
30. K. Badura and H.-E. Schaefer, *Z. Metallk.* **84**, 405 (1993).
31. H.-E. Schaefer and K. Badura-Gergen, *Defect Diffus. Forum* **143–147**, 193 (1997).
32. Q. M. Hu, R. Yang, Y. L. Hao et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185505 (2004).
33. R. Dronskowski and P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617 (1993).
34. S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff et al., *J. Comput. Chem.* **37**, 1030 (2016).
35. K. Tanaka, T. Ichitsubo, H. Inui et al., *Philos. Mag. Lett.* **73**, 71 (1996).
36. Y. He, R. B. Schwarz, T. Darling et al., *Mater. Sci. Eng. A* **239–240**, 157 (1997).
37. C. L. Fu and M. H. Yoo, *Philos. Mag. Lett.* **62**, 159 (1990).
38. А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, Ц. М. Ху и др., *ЖЭТФ* **147**, 292 (2015).
39. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluss der Kristalloptik)*, Vieweg + Teubner Verlag, Stuttgart (1966).
40. A. Reuss, *J. Appl. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
41. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952).
42. Z.-S. Nong, J.-C. Zhu, X.-W. Yang et al., *Comput. Mater. Sci.* **81**, 517 (2014).
43. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford Univ. Press, Oxford (1954).
44. D. Clark, K. S. Kepson, and G. I. Lewis, *J. Instr. Meth.* **91**, 197 (1962).
45. Y.-W. Kim, *JOM* **41**(7), 24 (1989).
46. S. F. Pugh, *Phil. Mag.* **45**, 823 (1954).
47. И. Н. Францевич, Ф. Ф. Воронов, С. А. Бакута, *Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов*, Наукова Думка, Киев (1982).
48. L. Vitos, P. A. Korzhavyi, and B. Johansson, *Nat. Mater.* **2**, 25 (2002).
49. J. E. Lowther, *Phys. Rev. B* **73**, 134110 (2006).
50. A. Taga, L. Vitos, B. Johansson et al., *Phys. Rev. B* **71**, 014201 (2005).
51. K. Kothari, R. Radhakrishnan, and N. M. Wereley, *Progr. Aerosp. Sci.* **55**, 1 (2012).
52. D. M. Teter, *MRS Bull.* **23**, 22 (1998).
53. X. Jiang, J. Zhao, A. Wu et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 315503 (2010).
54. X. Q. Chen, H. Niu, D. Li et al., *Intermetallics* **19**, 1275 (2011).