

## Оцінка енергетичних і пружних властивостей матеріалів на основі TiAlNb за результатами обчислювального експерименту від перших принципів

Л. І. Овсяннікова\*, Н. М. Роженко

Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України  
Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3

\*E-mail: avilon57@ukr.net

*Представлено результати дослідження на атомному рівні кластерів на основі TiAlNb. Побудовано моделі та із застосуванням програмних комплексів Gaussian'03 та GAMESS отримано рівноважну геометрію і електронну структуру ізольованих кластерів, які представляють  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\alpha + \gamma$ - та  $\beta$ -фази TiAlNb. В рамках теорії електронної густини DFT розраховано повну енергію, геометрію, енергію зчеплення кластерів розміром 27, 59, 65 атомів, а також модуль об'ємної пружності ізольованого кластера  $\beta$ -фази TiAlNb і результат розповсюджено на твердотільні структури. Встановлено значення модуля об'ємної пружності матеріалу на основі Ti<sub>2</sub>AlNb — 163,6 ГПа.*

**Ключові слова:** алюмініди титану, легування, модулі пружності, комп'ютерне матеріалознавство.

### Вступ

Нагальна потреба в розробці нової енергоефективної та природоохоронної політики потребує принципово нових підходів до створення матеріалів нового покоління. В цьому контексті велику кількість програм на політичному та науково-технічному рівнях, започаткованих в усьому світі, направлено на зменшення викидів від літаків та автомобільних трафіків [1]. Рішення проблеми жароміцності і зносостійкості конструкційних матеріалів сьогодні пов'язується зі створенням, виробництвом і застосуванням матеріалів на основі тугоплавких сполук.

Нові можливості по зміцненню матеріалів відкриває клас інтерметалідів. Використання нових високотемпературних легких структурованих матеріалів, таких як інтерметаліди на базі  $\gamma$ -TiAl, грає визначальну роль. Титаноалюмінідні інтерметаліди на базі фази  $\gamma$ -TiAl привертають підвищений інтерес як інноваційні високотемпературні надлегкі структуровані матеріали, що знаходять попит в аерокосмічній та автомобільній індустрії, і, як наслідок, слугують об'єктом всебічних досліджень, направлених на вдосконалення їх складу, структури та властивостей [2]. Експериментальні методи та світові теоретичні напрацювання привели до розвитку концепції нового 3-го покоління так званих TNM (титан-ніобій-молібден) сплавів. У цих сплавах велика частка стабілізаторів, таких як Nb та Mo, дає корисний вплив на їх кристалізацію та високотемпературну поведінку і, як наслідок, на мікроструктуру та властивості сплавів [3].

У дослідженнях науковців ІПМ НАНУ відзначалося, що завдяки поєднанню питомої міцності, жароміцності та жаростійкості (здатності

опиратися окисненню) з задовільною пластичністю в широкому діапазоні температур, де працюють відповідні елементи конструкцій авто-, авіа- та ракетобудування, найбільш перспективною для практичного застосування є система Ti—Al—Nb. Ці висновки були підтверджені результатами експериментальних досліджень [4, 5]. Ця система була покладена в основу розробок ІМ НАНУ по створенню сучасних литих жароміцних сплавів [6, 7], що виконувались на замовлення „Мотор Січ”. Сплави продемонстрували високу жароміцність та потрібну здатність опиратись повзучості. В той же час було показано, що через великий розмір зерна у литому стані зменшується низькотемпературна міцність та пластичність. У подальшому ця проблема вирішувалась за рахунок комплексного легування елементами, які в рідкому стані є центрами кристалізації, та методом диспергування структури з використанням гідридної порошкової технології.

Мета роботи — напрацювати методику дослідження та вдосконалення сплавів Ti—Al—Nb через структурну характеристику фрагментів їхньої будови засобами обчислювального експерименту від перших принципів.

### Побудова моделі

За кімнатної температури принципова особливість, яка характерна для бінарних сплавів Ti—Al — наявність кількох фаз:  $\alpha_2$  (впорядкована гексагональна  $D_{019}$  структура,  $R63/mmc$ ,  $a = 0,5765$  нм,  $c = 0,46833$  нм);  $\gamma$ -TiAl (впорядкована гранецентрована тетрагональна  $L_{10}$  структура  $R4/mmm$ ,  $a = 0,3997$  нм,  $c = 0,4062$  нм). До того ж ґратка  $\gamma$ -TiAl лише незначно викривлена ( $c/a = 1,016$ ). Розподіл фаз за умов термодинамічної рівноваги визначається зміною концентрації Al з урахуванням додаткових легуючих елементів. Наприклад, додавання Nb, Mo, Cr чи W до сплавів, збіднених Al (42—44% (ат.)), веде до формування  $\beta$ -TiAl (розупорядкована об'ємно центрована A2 структура  $Im3m$ ) та  $\beta_0$ -TiAl (впорядкована ОЦК-B2 структура  $Pm3m$ ) [8, 9] (рис. 1).

Найбільш міцними і жаростійкими є сплави на основі титану, що мають велику частку  $\beta$ -стабілізаторів, таких як Nb та Mo. Тому назва сплавів складається з перших літер цих головних легуючих елементів (TNM сплави). Вони конструюються на базовій композиції Ti—43,5Al—4Nb—1Mo—0,1B (% (ат.)) [10, 11].

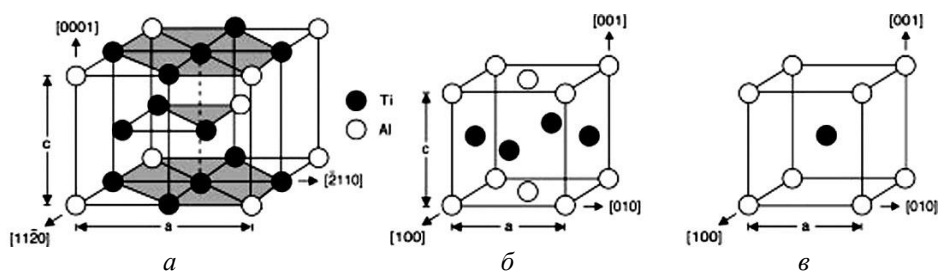


Рис. 1. Кристалічна структура подвійних фаз TiAl [9]: *a* — гексагональна  $\alpha_2$ -фаза (Ti<sub>3</sub>Al); *b* — тетрагональна  $\gamma$ -фаза (TiAl); *c* — кубічна високотемпературна  $\beta$ -фаза.

Зазвичай інтерметалідні сполуки мають кристалічну ґратку, структуру і властивості, відмінні від властивостей вихідних компонентів. Для побудови моделі була обрана ОЦК структура як узагальнена і саме її мають найбільш цікаві для дослідження сплави  $\beta$ -фази. Така структура з високою точковою симетрією є перспективною для забезпечення швидкості квантово-хімічних обчислень. Вважається, що в квантово-хімічних розрахунках для представлення твердого тіла ізольованим кластером достатньою є суперкомірка з 8 елементарних комірок твердого тіла. За основу моделі прийнята суперкомірка з 8 елементарних комірок структури ОЦК, розташованих у формі куба, і складена з 35 атомів. Шляхом видалення 8 атомів, розташованих на вершинах куба цієї суперґратки, отримано модель кластера ОЦК27 з 27 атомів, у якому центральний атом оточений трьома координаційними сферами. Центральний атом і 8 атомів першої координаційної сфери є елементарною коміркою ОЦК. Друга координаційна сфера — центральні атоми 6 площин, які відокремлюють елементарну комірку. Третя координаційна сфера — 12 атомів по центру ребер елементарної комірки. Четверта і п'ята сфери для побудови крупніших фрагментів будуються за аналогією.

Для дослідження першопринципними квантово-хімічними методами електронних і когезійних властивостей сполук на основі TiAl та Nb побудовано моделі ОЦК27 для ізольованих атомних кластерів  $Ti_{27}$ ,  $Ti_{19}Al_8$ ,  $Ti_{13}Al_8Nb_6$  та модель ОЦК59 для ізольованого атомного кластера  $Ti_{37}Al_{16}Nb_6$  і модель ОЦК65 для  $Ti_{37}Al_{14}Nb_{14}$  (рис. 2), які є фрагментами кристалічних ґраток відповідних ОЦК фаз. Стала ґратки для моделі кластера  $Ti_{19}Al_8$

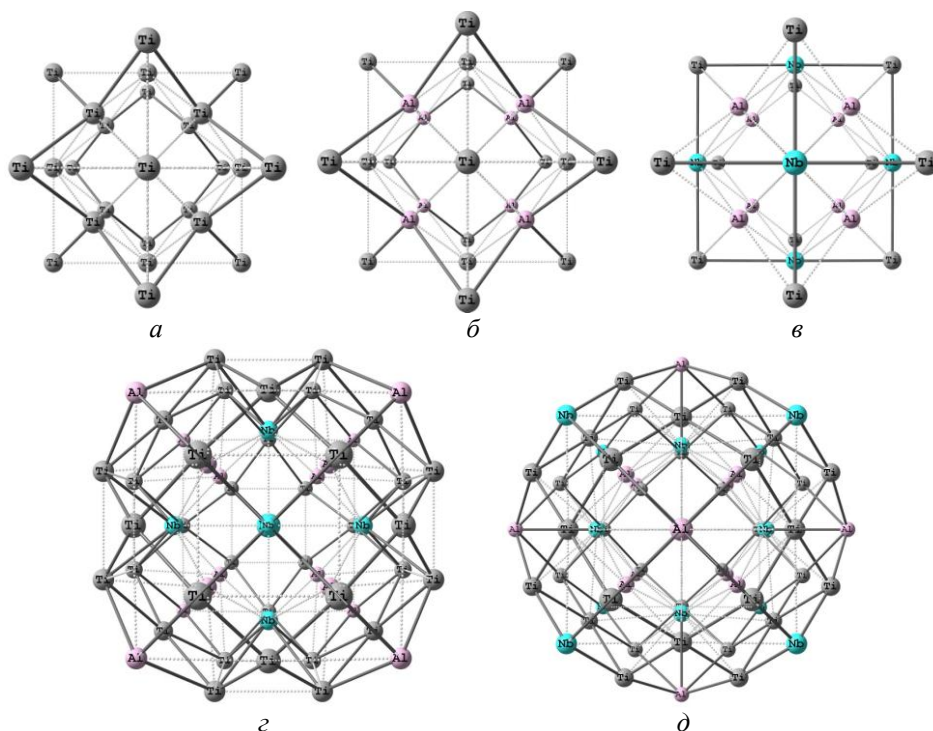


Рис. 2. Моделі ОЦК27 ізольованих атомних кластерів  $Ti_{27}$  (а),  $Ti_{19}Al_8$  (б),  $Ti_{13}Al_8Nb_6$  (в), ОЦК59  $Ti_{37}Al_{16}Nb_6$  (г) та ОЦК65  $Ti_{37}Al_{14}Nb_{14}$  (д).

складає 0,31 нм. Довжина зв'язків між атомами становила 0,268 нм. Очікувалось, що у ході пошуку рівноважної оптимізованої геометрії довжина зв'язків між атомами у кластері буде зростати і його стала ґратки буде збільшуватись і наближатись до сталої ґратки у твердому тілі. Відомо, що в наноструктурах по мірі наближення до їх поверхні довжина зв'язків зменшується і ця властивість впливає на результати розрахунку.

Усі кластери мають точкову симетрію  $T_h$ . У моделях застосовано пошарове розташування сортів атомів по координаційних сферах. Кількість атомів підібрана таким чином, аби електронні оболонки були закриті. Це забезпечило симетрію хвильових функцій під час розрахунку і економію обчислювальних ресурсів.

### Методика обчислень

Для встановлення оптимізованої геометрії кластера на основі сполук із закритими електронними оболонками прийнято вважати достатньо точним обмежений за спіном метод Хартрі—Фока (RHF). Але цей метод дає системне завищене значення ширини енергетичної щілини. Тому розрахунки ширини енергетичної щілини проведено в рамках методу функціонала електронної густини. Функціонал PBE0 [12] змішує обмінну енергію Пердю—Берка—Ернцгергофа (PBE) та обмінну енергію Хартрі—Фока у співвідношенні 3 до 1, враховуючи також повну кореляційну енергію PBE [13]. Гібридизація з точною обмінною взаємодією, розрахованою методом Хартрі—Фока, підвищує точність визначення багатьох властивостей кластерів, таких як енергія атомізації, довжина хімічних зв'язків, частоти коливань, порівняно з не гібридизованими простими функціоналами.

Оптимізовану геометрію, повну енергію, електронну структуру досліджуваних кластерів розраховано в рамках методів RHF, UHF та теорії функціоналу щільності DFT з гібридним функціоналом PBE0 з базисними наборами MINI [14]. Оптимізацію геометрії кластерів проводили методом градієнтного спуску. Енергію зчеплення на атом (енергію атомізації) розраховували як різницю між повною енергією кластера і повною енергією незасмодіючих атомів-складових без урахування енергії нульових коливань, віднесеної до числа атомів у кластері. Середню енергію зв'язку розраховували як енергію зчеплення кластера, віднесено до числа зв'язків кластера.

У ході виконання розрахунків були використані комплекси програм Gaussian [15] та GAMESS'09 [16], програми візуалізації розрахунків ChemCraft і Molekel 5.4 [17].

Підхід до розповсюдження на твердотільні структури даних дослідження ізольованих кластерів, що був застосований в роботах [18—21], може бути використаний у комп'ютерному конструюванні і прогнозі властивостей нових перспективних матеріалів на основі означених систем.

### Аналіз результатів

Геометричні та енергетичні параметри досліджених кластерів представлені у таблиці.

**Енергетичні та геометричні параметри кластерів на основі  
TiAl та TiAlNb**

Кластер (стехіометрія)	Матеріал Фаза	$E_c$ /атом, eВ	$E_g$ , eВ	$a$ , нм
Ti <sub>27</sub>		3,7672	0,6803	0,2972
Ti <sub>19</sub> Al <sub>8</sub> (Ti—29,6Al)	Ti <sub>3</sub> Al $\alpha$	3,4011	0,2640	0,2981
Ti <sub>13</sub> Al <sub>8</sub> Nb <sub>6</sub> (Ti—29,6Al—22,2Nb)	$\gamma$	4,1193	-0,7238	0,2986
Ti <sub>37</sub> Al <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> (Ti—27,1Al—10,2Nb)	$\alpha + \gamma$	4,8136	0,7510	0,28264
Ti <sub>37</sub> Al <sub>14</sub> Nb <sub>14</sub> (Ti—21,5Al—21,5Nb)	Ti <sub>2</sub> AlNb $\beta$	5,2306	0,6531	0,2618

Примітка:  $E_c$  /атом — енергія зчеплення кластера на атом;  $E_g$  — ширина енергетичної щілини;  $a$  — період ґратки.

Встановлено відповідність досліджених кластерів за стехіометрією фазам сплавів TiAlNb. Згідно з даними, наведеними в роботах [22, 23], кластер Ti<sub>19</sub>Al<sub>8</sub> (Ti—29,6Al) відповідає  $\alpha$ -фазі сплаву, кластер Ti<sub>13</sub>Al<sub>8</sub>Nb<sub>6</sub> (Ti—29,6Al—22,2Nb) —  $\gamma$ -фазі, кластер Ti<sub>37</sub>Al<sub>16</sub>Nb<sub>6</sub> (Ti—27,1Al—10,2Nb) —  $\alpha + \gamma$ -фазі та кластер Ti<sub>37</sub>Al<sub>14</sub>Nb<sub>14</sub> (Ti—21,5Al—21,5Nb) —  $\beta$ -фазі.

З результатів обчислювального експерименту (таблиця) слідує, що під час переходу від  $\alpha$ - до  $\alpha + \gamma$ - та  $\beta$ -фаз відзначається зростання міцності (енергії зчеплення) та щільності (зменшення періоду ґратки). Вірогідно, що ущільнення матеріалу відбувається в результаті зміщення атомів з їх геометричних положень у вихідній кристалічній ґратці.

Отримані дані корелюють з відомими з літератури [2, 9] даними, що інтерметалідні сплави типу Ti<sub>2</sub>AlNb ( $\beta$ -фаза) мають більш високу температуру плавлення, більш низький коефіцієнт термічного розширення, кращу теплопровідність та більшу міцність, ніж у сплавах Ti—Al ( $\alpha$ -фаза). За температур 650—750 °С перший тип сплавів має значно меншу швидкість зниження модуля пружності, аніж другий, що свідчить про його добрі жаростійкі властивості. Головними недоліками інтерметалідних сплавів типу Ti<sub>2</sub>AlNb є їх підвищена густина та ускладненість металургійного виробництва внаслідок великого вмісту тугоплавких легуючих елементів.

**Обчислення модуля об'ємної пружності сплаву Ti<sub>2</sub>AlNb**

Для розрахунку модуля об'ємної пружності матеріалу на основі Ti<sub>2</sub>AlNb був застосований результат дослідження енергетичних і геометричних параметрів кластера Ti<sub>37</sub>Al<sub>14</sub>Nb<sub>14</sub>.

Ключову інформацію про сили зв'язку між найближчими атомами і реакцію матеріала на зовнішню дію описують основними характеристиками пружності [24, 25]: модулем нормальної пружності (модуль Юнга), модулем зсуву, модулем об'ємного стиснення чи модулем об'ємної пружності.

Оскільки досліджуваний кластер  $Ti_{37}Al_{14}Nb_{14}$  симетрії Th можна вважати нанорозмірним ізотропним тілом майже сферичної форми, застосуємо до встановлення його пружних властивостей рівняння для модуля об'ємної пружності  $K$ , який у термодинаміці визначається за другою похідною від повної енергії  $E$  за об'ємом  $V$  [24, 25]

$$K = V \frac{d^2 E}{dV^2}.$$

Інтегруючи це рівняння за змінною  $dV$  і зауваживши, що для рівноважного стану виконується рівність

$$\left. \frac{dE}{dV} \right|_{\text{опт}} = 0,$$

одержимо

$$K(V \ln(\frac{V}{V_{\text{опт}}}) - (V - V_{\text{опт}})) = E - E_{\text{опт}},$$

де  $E_{\text{опт}}$  і  $V_{\text{опт}}$  — повна енергія та об'єм кластера у точці рівноваги. Якщо  $V - V_{\text{опт}} \ll V_{\text{опт}}$ , то для розрахунку  $K$  без погіршення точності може бути застосовано спрощену формулу

$$K = V_{\text{опт}} \frac{E - E_{\text{опт}}}{(V - V_{\text{опт}})^2}.$$

В результаті квантово-хімічного дослідження геометричних і енергетичних характеристик ізольованого кластера  $Ti_{37}Al_{14}Nb_{14}$  встановлено рівноважну геометрію і повну енергію кластера  $E$ , а також геометрію і повну енергію на кожному кроці оптимізаційної процедури (рис. 3).

Для визначення модуля об'ємної пружності кластера  $Ti_{37}Al_{14}Nb_{14}$  на графіку оптимізаційної процедури було знайдено значення повної рівноважної енергії  $E_{\text{опт}}$  (-87041,9351215 а. о.) та координати атомів рівноважного стану, а також енергію поблизу положення рівноваги  $E_1$  (-87041,9298761 а. о.) і відповідні координати атомів. Звідси

$$\Delta E = E_{\text{опт}} - E_1 = 0,0052454 \text{ а. о.} = 2,287 \cdot 10^{-20} \text{ Дж.}$$

Для обчислення рівноважного об'єму кластера  $V_{\text{опт}}$  застосовуємо спрощення — прирівнюємо об'єм  $Ti_{37}Al_{14}Nb_{14}$  до об'єму кулі. Розрахунок  $\Delta V$

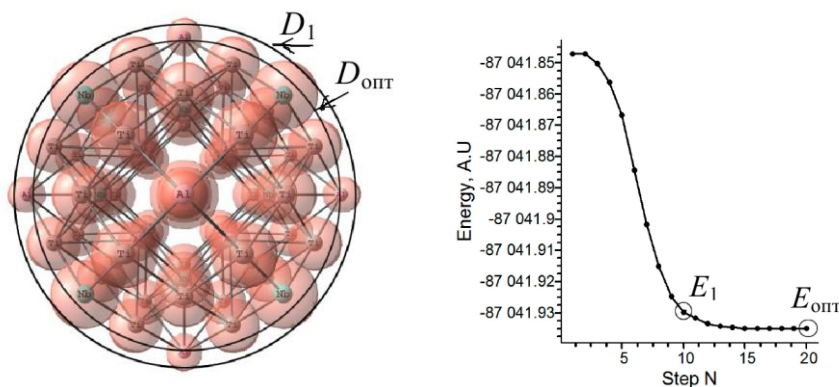


Рис. 3. Схема аналізу геометрії кластера  $Ti_{37}Al_{14}Nb_{14}$  і графік оптимізаційної процедури, одержаний засобами програми ChemCraft [17], для розрахунку модуля об'ємної пружності.

проводимо за різницею діаметрів кластера  $D_{\text{опт}}$  (0,988695 нм), відповідного значенню  $E_{\text{опт}}$  і  $D_1$  (0,994585 нм), що відповідає  $E_1$ .

Для обчислення об'єму кластера за  $D$  прийнято відстань між центрами протилежних атомів Nb плюс діаметр атома Nb.

$$V_{\text{опт}} = 0,5058 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3,$$

$$V_1 = 0,5149 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3,$$

$$\Delta V = 0,0091 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3,$$

$$K = V_{\text{опт}} \frac{\Delta E}{(\Delta V)^2},$$

$$K = 142,397 \text{ ГПа}.$$

Отримали модуль об'ємного стиснення для ізольованого атомного кластера  $\text{Ti}_{37}\text{Al}_{14}\text{Nb}_{14}$   $K = 142,4$  ГПа.

Для розповсюдження отриманого результату на твердотільні структури розглянемо кластер  $\text{Ti}_{37}\text{Al}_{14}\text{Nb}_{14}$  як “вирізаний із структури” і обчислимо його об'єм за координатами центрів атомів без урахування присутності електронної густини поза центрами атомів. В результаті розрахунку  $V$  та  $\Delta V$  за діаметрами між центрами протилежних атомів Nb був отриманий модуль  $K = 163,6$  ГПа.

Оскільки всі модулі пружності пов'язані між собою, оцінимо величину модуля Юнга  $E$  для твердого тіла, яке представляє кластер, “вирізаний із структури”, застосувавши співвідношення

$$E = 3K(1 - 2\mu),$$

де  $\mu$  — коефіцієнт Пуассона.

Застосувавши значення коефіцієнта Пуассона  $\mu = 0,32$  для титанових сплавів, одержимо  $E = 176,69$  ГПа.

У роботі [7] наведено результати вивчення впливу комплексного легування Nb, Mo, Cr, Zr, V, Y на механічні властивості литих інтерметалідних сплавів  $\gamma\text{-TiAl}/\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  із вмістом Al від 44,0 до 48,5%. Модуль Юнга за одноосного розтягу за температури 20 °C становив 158—187 ГПа. Для порівняння: у роботі [26] модуль Юнга  $E$  для структури  $\gamma\text{-TiAl}$  (Ti—0Al) дорівнює 173,59 ГПа; для структури  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  (Ti—26,7Al) — 147,05 ГПа.

Оскільки обчислений модуль об'ємного стиснення дуже чутливий до вибору способу отримання об'єма кластера, то, порівнюючи вплив домішок і зміну стехіометрії кластера на його пружні властивості, важливо дотримуватися однакових умов до встановлення об'єма кластера. Метод і базова модель кластера  $\text{Ti}_{37}\text{Al}_{14}\text{Nb}_{14}$  можуть бути використані для дослідження впливу жаростійких домішок і зміни стехіометрії кластера на геометрію, енергетичні і пружні властивості матеріалів на основі  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$ .

### Висновки

Побудовано моделі кластерів, які представляють  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\alpha + \gamma$ - та  $\beta$ -фази сплавів  $\text{TiAlNb}$ . Обчислено їх геометричні та енергетичні параметри.

Встановлено, що перехід від  $\alpha$ - до  $\beta$ -фази супроводжується зростанням енергії зчеплення (міцності кластера) та зменшенням періоду кристалічної ґратки (відповідає збільшенню щільності кластера).

Отримані властивості кластерів корелюють із властивостями відповідних фаз сплавів  $\text{TiAlNb}$ .

Модель кластера  $Ti_{37}Al_{14}Nb_{14}$ , що представляє  $\beta$ -фазу, рекомендовано як базову модель до вивчення впливу жаростійких домішок на геометрію, енергетичні і пружні властивості сплавів на основі  $TiAlNb$ .

Запропоновано методичку оцінки пружних властивостей сплавів на основі  $TiAlNb$  за результатами ab initio розрахунків.

На прикладі сплавів на основі  $TiAlNb$  встановлено, що застосована методика забезпечує достовірну кількісну оцінку модуля об'ємного стиснення.

Дослідження виконано за сприяння Science for Peace and Security Programme.

#### Цитована література

1. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) special report on aviation and the global atmosphere. Intergovernmental Panel on Climate Change: Penner J.E., Lister D.H., Griggs D.J., Dokken D.J., McFarland M. (eds.) Cambridge University Press, 1999. 393 p.
2. Mayer S., Erdely P., Dieter F., Holec D., Kastenhuber M., Klein T. and Clemens H. Intermetallic  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl based alloys. From Fundamental Research to Application. *Adv. Eng. Mat.* 2017. Vol. 19 (4). P. 1600735—1600739. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201600735>
3. Zhang D., Dehm G., Clemens H. Effect of heat-treatments and hot-isostatic pressing on phase transformation and microstructure in a  $\beta/B_2$  containing  $\gamma$ -TiAl based alloy. *Scr. Mater.* 2000. Vol. 42 (11). P. 1065—1070. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201600735>
4. Бондар А.А., Вігусевич В.Т., Хехт У., Ремез М.В., Вобліков В.М., Циганенко Н.І., Євич Я.І., Подрезов Ю.М., Великанова Т.Я. Структура та властивості титан-алюмінідних сплавів, легованих ніобієм і танталом. *Порошкова металургія*. 2011. № 7/8. С. 25—46.
5. Ремез М.В., Подрезов Ю.М., Бондар А.А., Вігусевич В.Т., Хехт У., Вобліков В.М., Циганенко Н.І., Євич Я.І., Великанова Т.Я. Структура та властивості сплавів на основі TiAl, легованих ніобієм та хромом. *Порошкова металургія*. 2016. № 1/2. С. 119—140.
6. Фирстов С.А. Горная И.Д., Подрезов Ю.Н. Комплексно легированные сплавы на основе алюминидов титана  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha$ 2Ti3Al. *Титан-2018: виробництво та застосування в Україні*. Матеріали Міжнар. конф. (Київ, 11—13 червня 2018). Київ, 2018. 6 с.
7. Фирстов С.А., Горная И.Д., Подрезов Ю.Н., Бондарь А.А., Шереметьев А.В. Свойства сплавов на основе алюминидов титана  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha$ 2Ti3Al при комплексном легировании. *Специальная электрометаллургия*. 2018. № 3/4. С. 28—32. doi: <https://doi.org/10.15407/sem2018.03.05>
8. Gamma Titanium Aluminide Alloys 2014: A Collection of Research on Innovation and Commercialization of Gamma Alloy Technology. Kim Y.W., Smarsly W., Lin J., Dimiduk D., & Appel F. (Eds.). Hoboken, NJ, USA: JohnWiley & Sons Inc, 2014. 84 p.
9. Appel F., Paul J.D.H., Oehring M. Gamma titanium aluminide alloys. *Sci. Technology*. Weinheim, 2011. 745 p. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527636204>
10. Clemens H., Mayer S. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. *Adv. Eng. Mat.* 2013. Vol. 15 (4). P. 191—215. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201200231>
11. Clemens H., Wallgram W., Kremmer S., Güther V., Otto A., & Bartels A. Design of novel  $\beta$ -solidifying TiAl alloys with adjustable  $\beta/B_2$ -phase fraction and excellent hot-workability. *Adv. Eng. Mat.* 2008. Vol. 10 (8), P. 707—713. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.200800164>
12. Perdew J.P., Ernzerhof M., & Burke K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* 1996. Vol. 105 (22). P. 9982—9985. doi: <https://doi.org/10.1063/1.472933>
13. Perdew J.P., Burke K., & Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77 (18), P. 3865—3868 doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
14. Huzinaga S., Andzelm J., Klobukowski M., Radzio-Andzelm E., Sakai Y., Tatewaki H. Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984. 425 p.



15. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C. and Pople J.A. Gaussian 03. Revision B.03. *Gaussian Inc.* Pittsburgh PA, 2003. 354 p.
16. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M. & Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. P. 1347—1363. doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
17. Portmann S., & Lüthi H.P. MOLEKEL: An Interactive Molecular Graphics Tool. *CHIMIA Internat. J. or Chem.* 2000. Vol. 54 (12). P. 766—770.
18. Ovsyannikova L. Atomic structure and cohesion energy of ZnSe and CdSe clustres. *Phys. Solid State.* 2019. Vol. 61 (4). P. 673—679. doi: <https://doi.org/10.1134/S1063783419040206>
19. Овсянникова Л.И. Атомная структура и энергия когезии изолированных кластеров SiC. *Физика твердого тела.* 2020. Т. 62 (6). С. 974—978. doi: <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.06.49360.633>
20. Lisenko A.A., Bekenev V.L., Ogorodnikov V.V., Kartuzov V.V. Computer simulation of high entropy multi-component alloys within cluster approach. *Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении.* К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2012. Вып. 14. С. 134—141.
21. Каргузов В.В., Роженко Н.М., Єфімова К.О., Данилюк В.М. Застосування результатів імітаційного моделювання структуроутворення високобористих сполук на атомному рівні для оцінки їхньої хімічної твердості. *Успіхи матеріалознавства.* 2020. Вып. 1. С. 8—16. doi: <https://doi.org/10.15407/materials2020.01.008>
22. Schuster J.C., & Palm M. Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram. *J. Phase Equilibria Diff.* 2006. Vol. 27 (3) P. 255—277. doi: <https://doi.org/10.1361/154770306X109809>
23. Total Materia. The world's most comprehensive materials database – Titanium Aluminide Alloys: Part One. Jul-2011. URL: <https://www.totalmateria.com/>
24. Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов. Москва: Машгиз, 1959. 366 с.
25. Fisher E.S., & Renken C.J. Adiabatic elastic moduli of single crystal alpha zirconium. *J. Nuclear Mater.* 1961. Vol. 4 (3), P. 311—315. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(61\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(61)90081-2)
26. Schafrik R.E. Dynamic elastic moduli of the titanium aluminides. *Metall Mater. Trans.* 1977. Vol. 8 (6). P. 1003—1006. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02661586>

### References

1. Penner, J. E., Lister, D. H., Griggs, D. J., Dokken, D. J., & McFarland, M. (Eds.). (1999). Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) special report on aviation and the global atmosphere. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. 393 p.
2. Mayer, S., Erdely, P., Fischer, F. D., Holec, D., Kastenhuber, M., Klein, T., & Clemens, H. (2017). Intermetallic  $\beta$ -solidifying  $\gamma$ -TiAl based alloys. From fundamental research to application. *Adv. Eng. Mat.*, Vol. 19 (4), pp. 1600735—1600739. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201600735>
3. Zhang, D., Dehm, G., & Clemens, H. (2000). Effect of heat-treatments and hot-isostatic pressing on phase transformation and microstructure in a  $\beta$ /B<sub>2</sub> containing  $\gamma$ -TiAl based alloy. *Scr. Mater.*, Vol. 42 (11), pp. 1065—1070. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201600735>
4. Bondar, A. A., Vitusevych, V. T., Khekht, U., Remez, M. V., Voblikov, V. M., Tsyhanenko, N. I., Yevych, Ya. I., Podrezov, Yu. M., Velykanova, T. Ya. (2011). Structure and properties

- of titanium aluminides, alloyed by niobium and tantalum. Poroshkova metalurhiia, No. 7—8, pp. 25—46 [in Ukrainian].
5. Remez, M. V., Podrezov, Yu. M., Bondar, A. A., Vitusevych, V. T., Khekht, U., Voblikov, V. M., Tsyhanenko N. I. Yevych, Ya. I., Velykanova, T. Ya. (2016). Structure and properties of alloys based on TiAl, alloyed by niobium and chromium. Poroshkovaia metallurhiya, No. 1/2, pp. 119—140 [in Ukrainian].
  6. Firstov, S. A., Gornaya, I. D., Podrezov, Yu. N. (2018, June). Complex alloyed alloys based on titanium aluminides. Tytan—2018: vyrobnytstvo ta zastosuvannia v Ukraini. Materialy Mizhnarodnoi konf., (6 p.) Kyiv [in Russian].
  7. Firstov, S. A., Gornaya, I. D., Podrezov, Yu. N., Bondar, A. A. & Sheremetyev, A. V. (2018). Properties of alloys based on titanium aluminides  $\gamma$ -TiAl/ $\alpha$ 2Ti3Al with complex alloying. Spetsial'naya elektrometallurgiya, No. 3/4, pp. 28—32 [in Russian]. doi: <https://doi.org/10.15407/sem2018.03.05>
  8. Kim, Y. W., Smarsly, W., Lin, J., Dimiduk, D., & Appel, F. (Eds.). (2014). Gamma Titanium Aluminide Alloys 2014: A Collection of Research on Innovation and Commercialization of Gamma Alloy Technology. NJ: John Wiley & Sons. 84 p.
  9. Appel, F., Paul, J. D. H., & Oehring, M. (2011). Gamma titanium aluminide alloys. Sci. Technology. Weinheim, 745 p. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527636204>
  10. Clemens, H., & Mayer, S. (2013). Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. Adv. Eng. Mat., Vol. 15 (4), pp. 191—215. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.201200231>
  11. Clemens, H., Wallgram, W., Kremmer, S., Güther, V., Otto, A., & Bartels, A. (2008). Design of novel  $\beta$ -solidifying TiAl alloys with adjustable  $\beta$ /B<sub>2</sub>-phase fraction and excellent hot-workability. Adv. Eng. Mat., Vol. 10 (8), pp. 707—713. doi: <https://doi.org/10.1002/adem.200800164>
  12. Perdew, J. P., Ernzerhof, M., & Burke, K. (1996). Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. J. Chem. Phys., Vol. 105 (22), pp. 9982—9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>
  13. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., Vol. 77 (18), pp. 3865—3868. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
  14. Huzinaga, S., Andzelm, J., Klobukowski, M., Radzio-Andzelm, E., Sakai, Y., and Tatewaki, H. (1984). Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. Amsterdam: Elsevier, 1984. 425 p.
  15. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Montgomery, J. A., Vreven, Jr. T., Kudin, K. N., Burant, J. C., Millam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P. M. W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C. and Pople, J. A. (2003). Gaussian 03, Revision B. 03, Gaussian Inc., Pittsburg PA, 354 p.
  16. Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S. J., Windus, T. L., Dupuis, M. & Montgomery, J. A. (1993). General atomic and molecular electronic structure system. J. Computational Chem., Vol. 14 (11), pp. 1347—1363. doi: <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>
  17. Portmann, S., & Lüthi, H. P. (2000). MOLEKEL: an interactive molecular graphics tool. CHIMIA Internat. J. Chem., Vol. 54 (12), pp. 766—770.
  18. Ovsiannikova, L. I. (2019). Atomic structure and cohesion energy of ZnSe and CdSe clusters. Phys. Solid State, Vol. 61 (4), pp. 673—679. doi: <https://doi.org/10.1134/S1063783419040206>
  19. Ovsiannikova, L. I. (2020). Atomic structure and cohesion energy of isolated SiC clusters. Fizika Tverdogo Tela, Vol. 62 (6), pp. 974—978 [in Russian]. doi: <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.06.49360.633>

20. Lisenko, A. A., Bekenev, V. L., Ogorodnjikov, V. V., Kartuzov, V. V. (2012). Computer simulation of high entropy multi-component alloys within cluster approach. *Matematicheskie modeli i vychislitel'nyj jeksperiment v materialovedenii*. Kyiv: In-t probl. materialovedenija NAN Ukrainy, Iss. 14, pp. 134—141.
21. Kartuzov, V., Rozhenko, N., Efimova, E., & Danilyuk, V. M. (2020). Applying simulation results of high-boron compounds of structure at the atomic level to estimate their chemical hardness. *Uspikhy materialoznavstva*, Iss. 1, pp. 8—16 [in Ukrainian]. doi: <https://doi.org/10.15407/materials2020.01.008>
22. Schuster, J. C., & Palm, M. (2006). Reassessment of the binary aluminum-titanium phase diagram. *J. Phase Equilibria Diff.*, Vol. 27 (3), pp. 255—277. doi: <https://doi.org/10.1361/154770306X109809>
23. Total Materia. The world's most comprehensive materials database — Titanium Aluminide Alloys: Part One. Jul-2011. Retrieved from <https://www.totalmateria.com/>
24. Livshits, B. G. (1959). *Physical Properties of Alloys*. Moskva: Mashgiz, 366 p. [in Russian].
25. Fisher, E. S., & Renken, C. J. (1961). Adiabatic elastic moduli of single crystal alpha zirconium. *J. Nuclear Mater.*, Vol. 4 (3), pp. 311—315. doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(61\)90081-2](https://doi.org/10.1016/0022-3115(61)90081-2)
26. Schafrik, R. E. (1977). Dynamic elastic moduli of the titanium aluminides. *Metall Mater. Trans.*, Vol. 8 (6), pp. 1003—1006. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02661586>

## **The estimation of energy and elastic properties of TiAlNb materials based on results of first principles calculations**

L. Ovsianikova\*, M. Rozhenko

I. M. Frantzevich Institute for Problems of Materials Science NAS Ukraine

\*E-mail: [avilon57@ukr.net](mailto:avilon57@ukr.net)

*The results of research of isolated TiAlNb clusters are presented. The models of isolated clusters of 27, 59, 65 atoms in size which is fragments of the bcc structure have been constructed. The models stoichiometry imitate  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\alpha+\gamma$ - and  $\beta$ -phase TiAlNb alloys. The structural, cohesive and electronic properties of these clusters have been investigated within the framework of electronic density functional theory with PBE0 functional with a set of MINI basis functions with application of Gaussian'03 and GAMESS software packages. It was found that upon transition of the cluster structure from the  $\alpha$ - to the  $\beta$ -phase, the cohesion energy increases and the crystal lattice period decreases. This corresponds to an increase in the values of the structure strength and density. For the calculation of the bulk modulus were utilized value of changes in energy and volume of cluster, got in research. The bulk modulus of the isolated  $\beta$ -phase TiAlNb cluster is predicted. This bulk modulus near to 142.4 GPa. The result was extended to volumetric structures. The investigation showed that bulk modulus of  $Ti_2AlNb$  materials near to 163.6 GPa. Comparison of calculation results with experimental values of elastic moduli of materials with similar structure and composition is carried out. The comparison revealed the agreement between the calculated values and the results of experiments. A method is proposed for evaluating the elastic properties of TiAlNb alloys based on the results of first principles calculations.*

**Keywords:** cluster, aluminide titanium, bulk modulus, computer material science.