

01,07

Влияние вибрационной энтропии на фазовую устойчивость сплава α -Ti-Al

© И.К. Разумов¹, М.В. Петрик¹, А.Ю. Строев^{2,3}

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

³ Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет),
Долгопрудный, Россия

E-mail: rik@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 25 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 25 декабря 2025 г.

Принята к публикации 25 мая 2026 г.

Предложена простая модель для описания фазовых переходов упорядочения и распада в сплаве α -Ti-Al, параметризованная на основе данных расчетов *ab initio*. Модель позволяет построить диаграмму состояний сплава с учетом вклада вибрационной энтропии, которая обычно не учитывается при анализе фазовых превращений. По сравнению с существующими подходами, достигнуто лучшее согласие с экспериментальными данными по температуре упорядочения и ширине двухфазной области. Определены ключевые энергетические параметры, а также методы их вычисления из первых принципов. Показано, что вибрационная энтропия снижает температуру упорядочения фазы Ti₃Al (DO₁₉) не менее чем на 400 К.

Ключевые слова: титан, алюминий, фононная энтропия, фазовая диаграмма, параметризация *ab initio*, метод Монте-Карло.

DOI: 10.21883/00000000000

1. Введение

Сплавы Ti-Al с гексагональной плотноупакованной (ГПУ, hcp) структурой обладают уникальным сочетанием высокой удельной прочности, стойкости к окислению при повышенных температурах и низкой плотности, что делает их перспективными материалами для высокотемпературных применений в аэрокосмической и автомобильной промышленности [1–3]. Особый интерес представляет интерметаллидная фаза Ti₃Al, формирующаяся в этих сплавах, которая обеспечивает повышенную прочность и коррозионную стойкость. Это позволяет использовать такие сплавы в критических компонентах, включая турбинные двигатели и другие конструкции, работающие в экстремальных условиях, способствуя снижению массы без ущерба для механических свойств, повышая энергоэффективность и долговечность в современных технологиях.

Актуальной задачей остается исследование фазового перехода из неупорядоченного твердого раствора α -Ti-Al в упорядоченную нестехиометрическую фазу α_2 -Ti₃Al (структура DO₁₉) с сопутствующим распадом $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha_2$ в ГПУ-решетке. Ключевым шагом к пониманию термодинамики и кинетики фазовых переходов служит построение фазовых диаграмм на основе расчета энергетических параметров. В работе [4] было предложено статистическое описание фазового перехода $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha_2$ в сплаве hcp-Ti-Al в рамках метода

статических концентрационных волн [5], основанного на использовании парных потенциалов. Кроме того, замечена температурная зависимость эмпирических значений энергий смешения и упорядочения, позволяющих воспроизвести экспериментальную диаграмму [6,7], что, по мнению авторов [4], может быть связано с тепловым расширением решетки. Парные потенциалы были вычислены в работе [8] методом функционала электронной плотности (DFT) в пакете VASP (с выбором эмпирических значений параметра решетки, соответствующих заданной T). Однако энергия упорядочения, рассчитанная через парные потенциалы [8] при $T = 0$ К по формулам, предложенным в [4], оказалась по абсолютной величине вдвое больше полученной методом Cluster Expansion с учетом многочастичных эффектов [9], приводя к аномальному уширению двухфазной области $\alpha + \alpha_2$, вопреки экспериментальным данным [6,7]. Кроме того, температура упорядочения $\alpha \rightarrow \text{DO}_{19}$ при стехиометрическом составе (25 at.% Al), полученная в рамках модели [4] с использованием парных потенциалов [8], примерно на 350 К выше экспериментальной.

Известно, что температурная зависимость свободной энергии сплавов обусловлена не только тепловым расширением и конфигурационной энтропией, но и вибрационной энтропией [10–15], которая часто не учитывается в теории фазовых превращений, и в т.ч. не учитывалась в [4,8]. В работе [16] показано, что влияние вибрационной энтропии на температуру упорядочения

описывается простой формулой

$$T_{\text{ord}} = T_{\text{ord}}^{\text{conf}} (1 + \Delta S_{\text{vib}} / \Delta S_{\text{conf}})^{-1},$$

где $T_{\text{ord}}^{\text{conf}}$ — температура упорядочения без вибрационного вклада ΔS_{vib} , ΔS_{conf} — изменения вибрационной и конфигурационной энтропий при фазовом переходе. Экспериментальные значения ΔS_{vib} (обычно $0.1\text{--}0.2 k_B/\text{atom}$ [10–12]) и ΔS_{conf} идеального твердого раствора [17] указывают на возможное снижение T_{ord} на сотни градусов при учете вибрационного вклада.

В работе [12] построена фазовая диаграмма сплава $\alpha\text{-Ti-Al}$ с учетом вибрационной энтропии методом Cluster Expansion: эффект составил ~ 750 К, но полученное значение T_{ord} оказалось на ~ 200 К ниже экспериментального. К сожалению, в [12] не приведены зависимости вибрационной энтропии от состава, а подход фокусируется на точности, но не прозрачности качественного анализа. В последующей работе [9] были уточнены значения некоторых параметров, необходимых для расчета, но без построения диаграммы.

По нашему мнению, актуально развитие относительно простых моделей для качественного анализа, с параметризацией *ab initio*. Здесь мы предлагаем обобщение модели [4], эффективно учитывающее многочастичные взаимодействия и вибрационную энтропию, с поправкой на среднеполевое приближение через сравнение с моделированием методом Монте-Карло. Параметры выбраны на основе данных расчетов *ab initio* [9,18], обеспечивая разумное согласие рассчитанной фазовой диаграммы с экспериментом. Это позволяет прояснить влияние различных вкладов в свободной энергии на фазовую диаграмму.

2. Формулировка модели

В общем случае свободная энергия сплава имеет вид [12–15]

$$F = (E_{\text{lat}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{el}}) - T(S_{\text{conf}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{el}}), \quad (1)$$

где E_{lat} — энергия межатомных взаимодействий в неподвижной решетке; S_{conf} — конфигурационная энтропия; E_{vib} , S_{vib} — вибрационные вклады во внутреннюю энергию и энтропию; E_{el} , S_{el} — внутренняя энергия и энтропия термически возбужденных электронов. Величина E_{vib} не зависит от типа фазы (в гармоническом приближении и высокотемпературном пределе) и может быть опущена, а вклады E_{el} , S_{el} являются пренебрежимо малыми. Поэтому выражение (1) упрощается до

$$F = E_{\text{lat}} - T(S_{\text{conf}} + S_{\text{vib}}). \quad (2)$$

Приравнявая свободные энергии упорядоченной и неупорядоченной фаз, получаем температуру упорядочения:

$$T_{\text{ord}} = \Delta E_{\text{lat}} / (\Delta S_{\text{conf}} + \Delta S_{\text{vib}}), \quad (3)$$

где

$$\Delta E_{\text{lat}} = E_{\text{lat}}^{\text{dis}} - E_{\text{lat}}^{\text{ord}},$$

$$\Delta S_{\text{conf(vib)}} = S_{\text{conf(vib)}}^{\text{dis}} - S_{\text{conf(vib)}}^{\text{ord}}.$$

Энергию и конфигурационную энтропию упорядоченной фазы определим в приближении среднего поля [4,5,19]:

$$E_{\text{lat}}^{\text{ord}} = E_0 + E_1 c + \frac{\lambda_1}{2} c^2 + \frac{3}{32} \lambda_2 \eta^2, \quad (4)$$

$$S_{\text{conf}}^{\text{ord}} = -k_B \theta_1 [c_1 \ln c_1 + (1 - c_1) \ln(1 - c_1)] - k_B \theta_2 [c_2 \ln c_2 + (1 - c_2) \ln(1 - c_2)], \quad (5)$$

где $c_{1(2)}$ — подрешеточные концентрации Al; $\theta_1 = 3/4$ и $\theta_2 = 1/4$ — доли узлов в соответствующих подрешетках; $c = (3c_1 + c_2)/4$ — средняя концентрация Al; $\eta = c_2 - c_1$ — параметр дальнего порядка (long-range order parameter, LROP), $0 \leq \eta \leq 1$; $c_1 = c - \eta/4$, $c_2 = c + 3\eta/4$; $\lambda_{1(2)}$ — энергетические параметры, отвечающие за распад и упорядочение соответственно; $E_{0(1)}$ — коэффициенты разложения энергии по концентрации, не влияющие на фазовые равновесия. Коэффициент $3/32$ в формуле (4) поставлен для согласования обозначений с работой [4]. В отсутствие упорядочения ($\eta = 0$) формулы (4) и (5) сводятся к модели регулярно твердого раствора [17]:

$$E_{\text{lat}}^{\text{dis}} = E_0 + E_1 c + \frac{\lambda_1}{2} c^2, \quad (6)$$

$$S_{\text{conf}}^{\text{dis}} = -k_B [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (7)$$

В рамках модели „bond proportion“ [14] для S_{vib} справедлива квадратичная зависимость от параметра дальнего порядка. Поэтому запишем:

$$S_{\text{vib}}^{\text{ord}}(c, \eta) = S_{\text{vib}}^{\text{dis}}(c) - \eta^2(c) \Delta S_{v1}, \quad (8)$$

где $\Delta S_{v1} = S_{\text{vib}}^{\text{dis}}(0.25) - S_{\text{vib}}^{\text{ord}}(0.25, \eta = 1)$ — вибрационная энтропия перехода из неупорядоченного состояния в стехиометрическую фазу Ti_3Al . Тогда из сравнения с (2) и (4) следует, что учет вибрационной энтропии эквивалентен замене λ_2 на эффективное значение:

$$\lambda_2^*(T) = \lambda_2 + \frac{32}{3} T \Delta S_{v1}. \quad (9)$$

Аналогично, вибрационная энтропия неупорядоченного сплава приводит к замене λ_1 на

$$\lambda_1^*(T) = \lambda_1 - T \left. \frac{d^2 S_{\text{vib}}^{\text{dis}}}{dc^2} \right|_{c=0}. \quad (10)$$

Параметр упорядочения η является неконсервативным и при фиксированной концентрации эволюционирует к локально-равновесному значению η_{eq} , которое определяется из условия Брэга–Вильямса $\partial G^{\text{ord}} / \partial \eta = 0$ [4,17]:

$$\frac{\eta_{\text{eq}}}{T^*} = \ln \frac{(c + 3\eta_{\text{eq}}/4)(1 - c + \eta_{\text{eq}}/4)}{(c - \eta_{\text{eq}}/4)(1 - c - 3\eta_{\text{eq}}/4)}, \quad (11)$$

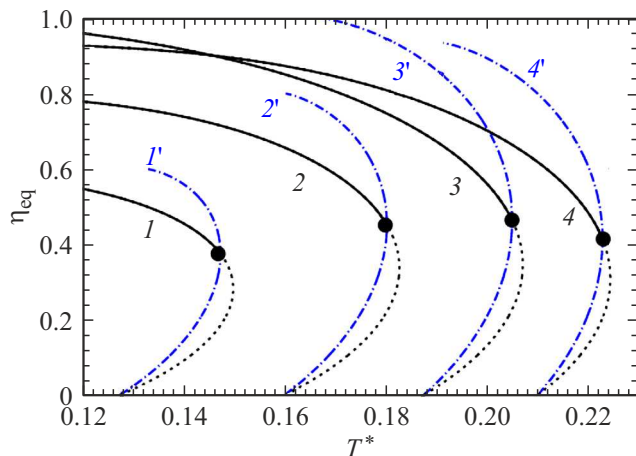


Рис. 1. Зависимости $\eta_{eq}(T^*)$ (кривые 1–4) и $\eta_0(T^*)$ (1'–4') (см. формулы (11) и (12)) при концентрации Al $c = 0.15$ (1, 1'), 0.20 (2, 2'), 0.25 (3, 3'), 0.30 (4, 4'). Точки пересечения кривых определяют стартовые условия устойчивого однородного упорядочения.

где $T^* = k_B T / |\lambda_2^*(T)|$. Решение уравнения (11) может соответствовать устойчивым, метастабильным или лабильным равновесиям. С другой стороны, из (3), (4) и (6) следует критическая температура, ниже которой состояние с заданным значением η_0 энергетически выгодно:

$$T_{ord}(\eta_0) = \frac{3k_B\eta_0^2}{32\Delta S_{conf}(\eta_0)}. \quad (12)$$

Отсюда следует, что стартовое условие реализации устойчивого (при фиксированной концентрации) упорядоченного состояния определяется точкой пересечения кривых $\eta_{eq}(T^*)$ и $\eta_0(T^*)$.

На рис. 1 представлены зависимости $\eta_{eq}(T^*)$ и $\eta_0(T^*)$ при различных концентрациях. Состояния $\eta_{eq}(T^*)$ ниже точек пересечения этих кривых метастабильны или неустойчивы (пунктир); выше — равновесны при фиксированной концентрации (сплошные линии). Важной особенностью модели является скачкообразное изменение η_{eq} при температуре однородного упорядочения T_{ord} [4].

Однородное упорядоченное состояние, характеризующееся $\eta_{eq}(c)$, абсолютно устойчиво в области упорядоченной фазы, а в двухфазной области при длительной выдержке распадается на упорядоченную фазу и твердый раствор. Границы двухфазной области определяются равенством химических потенциалов фаз и правилом общей касательной [17]:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial F^{ord}(\eta_{eq}(c), c)}{\partial c} \right|_{c_{eq}^{(2)}} &= \left. \frac{\partial F^{dis}(c)}{\partial c} \right|_{c_{eq}^{(1)}} \\ &= \frac{F^{dis}(c_{eq}^{(1)}) - F^{ord}(\eta_{eq}(c_{eq}^{(2)}), c_{eq}^{(2)})}{c_{eq}^{(1)} - c_{eq}^{(2)}}. \end{aligned} \quad (13)$$

3. Параметризация модели и построение фазовой диаграммы

Значения параметров λ_1, λ_2 определяются на основе расчетов *ab initio* для сплава hcp-Ti-Al, выполненных в работе [9] методами Cluster Expansion (CE) и Special Quasirandom Structure (SQS). Авторы [9] отдают явное предпочтение методу CE, отмечая, что его результаты часто близки к данным SQS без релаксации решетки.

Для энергии смешения неупорядоченного твердого раствора при атомной концентрации алюминия 0, 0.25, 0.50 получены значения 0, -18.1 , -27.6 kJ/mol (метод SQS) и 0, -19.9 , -26.6 (метод CE). Эти значения не вполне соответствуют классическому выражению $E_{mix} = -1/2\lambda_1 c(1-c)$, в силу вклада многочастичных взаимодействий, что может быть учтено введением концентрации зависимости $\lambda_1(c)$. Используя определение $\lambda_1 = d^2 E_{mix} / dc^2$ и аппроксимируя вторую производную по трем точкам, вблизи $c = 0.25$ получаем оценки $\lambda_1 = 1.4$ eV/atom (SQS) или $\lambda_1 = 2.2$ eV/atom (CE).

Энергия упорядочения из твердого раствора hcp-Ti-Al в фазу DO₁₉ при стехиометрическом составе ($c = 0.25$) в работе [9] оказалась равной -7.31 kJ/mol (метод CE). Отождествляя эту величину с вкладом $3/32\lambda_2\eta^2$ при $\eta = 1$ в формуле (4), находим $\lambda_2 = -0.8$ eV/atom. Это значение, полученное методом CE, учитывает многочастичные взаимодействия и не выводится напрямую из парных потенциалов. Кроме того, авторы [9] ссылаются на работу [20], где в более грубых приближениях было получено $\lambda_2 = -1.1$ eV/atom.

Значения вибрационной энтропии неупорядоченного твердого раствора hcp-Ti-Al и упорядоченной фазы DO₁₉ не приводятся в литературе напрямую (хотя фазовая диаграмма с их использованием строилась в работе [12]). В то же время, в работе [18] методами CE и Transferable Force-Constant (TFC) были вычислены вибрационная энтропия неупорядоченного сплава с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК, fcc) fcc-Ti-Al и упорядоченной фазы Ti₃Al (L1₂). В этом случае при расчете методом CE получается $\Delta S_{v1} \approx 0.09 k_B/\text{atom}$, а при расчете методом TFC $\Delta S_{v1} \approx 0.13 k_B/\text{atom}$. Хотя вибрационная энтропия упорядочения сплава hcp-Ti-Al может отличаться от этих значений, для определенности в качестве ориентира выберем среднее значение $\Delta S_{v1} = 0.11 k_B/\text{atom}$. Кроме того, вибрационная энтропия смешения неупорядоченного сплава fcc-Ti-Al по данным [18] составляет около $-0.6 k_B/\text{atom}$ при $c = 0.25$, откуда, используя определение $E_{mix} = -1/2\lambda_1 c(1-c)$, оценим вклад вибрационной энтропии в эффективное значение λ_1^* для сплава

$$\text{hcp-Ti-Al как } \lambda_1^*(T) \approx \lambda_1(T) - 6.4 k_B T.$$

На рис. 2 приведены результаты расчета фазовой диаграммы. Квадратики и кружки соответствуют экспериментальным данным из работ [6] и [7], которые несколько различаются для границ двухфазной области, но

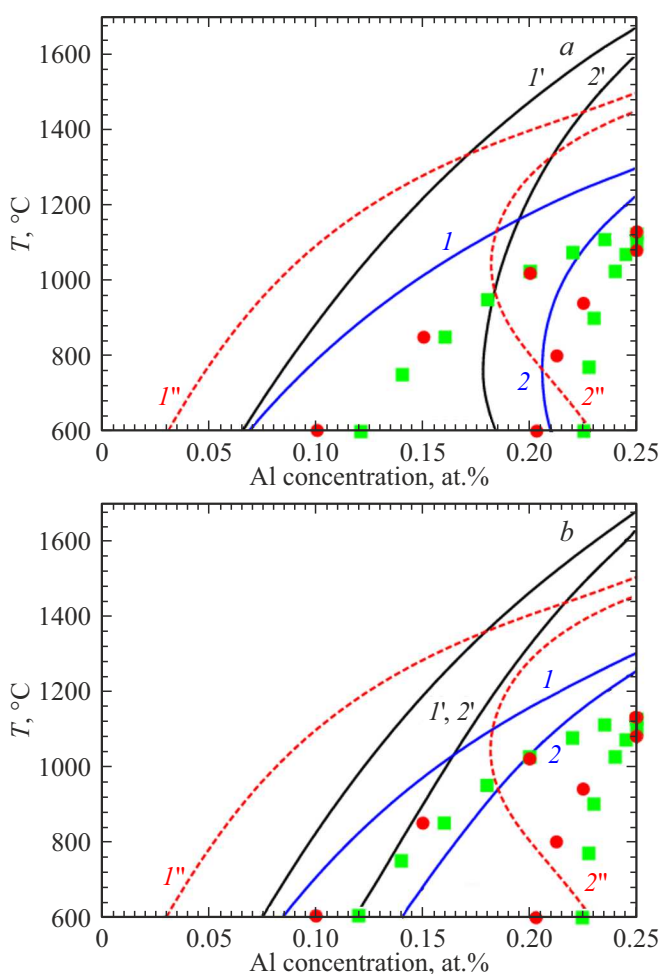


Рис. 2. Диаграмма состояний (границы двухфазной области) сплава hcp-Ti-Al с учетом (кривые 1 и 2) и без учета (1' и 2') вибрационного вклада при выборе параметров из расчетов *ab initio* [9,18]: а) $\lambda_1 = 1.4$ eV/atom (метод SQS), б) $\lambda_1 = 2.2$ eV/atom (метод CE); ■, ● — экспериментальные данные для границ двухфазной области [6,7]. Кривые 1'' и 2'' построены в рамках модели [4] с парными потенциалами [8], зависящими от теплового расширения решетки, без учета вибрационного вклада.

совпадают для температуры упорядочения ($\sim 1150^\circ\text{C}$) при $c = 0.25$. Пунктиром нанесены кривые 1'' и 2'', для которых параметры $\lambda_{1(2)}$ найдены по формулам, предложенным в [4],

$$\lambda_1 = 6w_1 + 6w_2 + 6w_3 + 2w_4 + 12w_5 + 6w_6 + \dots,$$

$$\lambda_2 = -2w_1 - 2w_2 + 6w_3 + 2w_4 - 4w_5 - 2w_6 + \dots,$$

где w_k — значение парного потенциала на k -й сфере, с учетом теплового расширения решетки (выполнена линейная экстраполяция по T для данных *ab initio* [8]). В этом случае как температура перехода, так и ширина двухфазной области оказываются существенно завышены.

С учетом многочастичных взаимодействий, но без вибрационного вклада (кривые 1' и 2') рассчитанная

температура упорядочения фазы Ti_3Al завышена примерно на 550 K по сравнению с экспериментом, а ширина двухфазной области уменьшается. Наконец, кривые 1 и 2 построены с учетом вибрационной энтропии через эффективные значения $\lambda_1^*(T)$, $\lambda_2^*(T)$, рассчитанные по формулам (9) и (10). Рис. 2, а соответствует выбору $\lambda_1 = 1.4$ eV/atom (на основе метода SQS), а рис. 2, б — выбору $\lambda_1 = 2.2$ eV/atom (метод CE). Хотя различия λ_1 обусловлены незначительными отличиями в энергии смешения (связанными в основном с моделированием решеточной релаксации), они приводят к существенным изменениям на фазовой диаграмме. При использовании λ_1 из метода SQS (рис. 2, а) границы двухфазной области (кривые 1 и 2) удовлетворительно согласуются с экспериментом, хотя T_{ord} остается несколько завышенной. Это может указывать на предпочтительность метода SQS для учета релаксации в данной системе, хотя в общем случае более предпочтительным считается метод CE [18].

4. Уточнение фазовой диаграммы на основе моделирования методом Монте-Карло

Известно, что среднеполевые (mean field) модели переоценивают температуру фазового перехода, кластерное разложение может недооценивать ее, а моделирование методом Монте-Карло дает наиболее точные результаты [21]. Для оценки смещения границы двухфазной области и корректировки нашей модели мы использовали парные потенциалы взаимодействия, полученные в работе [8] и описанный там же метод кинетического Монте-Карло с прямым обменом ближайших соседей.

В центр образца размером $40 \times 40 \times 40$ элементарных ячеек помещалось одиночное скопление атомов Al, размер которого определялся заданной средней атомной концентрацией Al в образце. Анализировалась эволюция этой конфигурации при длительной выдержке на различных температурах. Выше левой границы двухфазной области реализуется однородное состояние со слабым ближним порядком. В пределах двухфазной области возникает выделение фазы Ti_3Al находящееся в равновесии с твердым раствором hcp-Ti-Al. Ниже правой границы двухфазной области реализуется состояние с дальним порядком, близкое к стехиометрической фазе Ti_3Al . Таким образом, температура, при которой двухфазное состояние исчезает при нагреве, соответствует левой границе двухфазной области. Однако малый размер расчетной области приводит к малому размеру выделений одной из фаз при концентрациях, близких к $c = 0$ или $c = 0.25$, что искажает результаты. Малые выделения менее стабильны по сравнению с макроскопическими фазами из-за эффекта Гиббса–Томсона [22], который не следует учитывать при построении равновесной фазовой диаграммы. Поэтому при $c < 0.05$ расчеты не про-

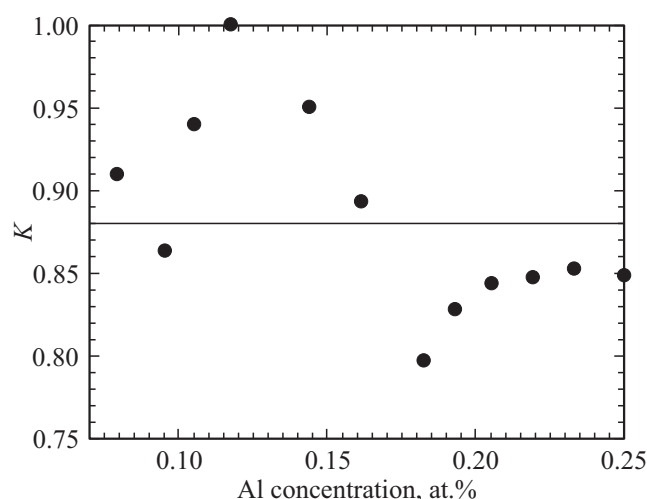


Рис. 3. Отношение температуры растворения (левая граница двухфазной области), определенной методом Монте-Карло, к соответствующей температуре в среднестатистической модели в зависимости от концентрации Al, и линия, на которой минимизируется среднее квадратичное отклонение, $K = 0.88$.

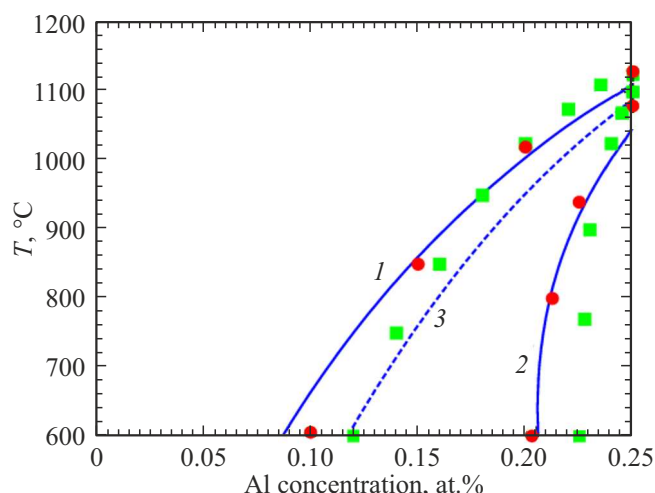


Рис. 4. Диаграмма состояний сплава hcp-Ti-Al (кривые 1 и 2 — границы двухфазной области, 3 — стартовая линия однородного упорядочения) при выборе параметров в соответствии с данными расчетов *ab initio* [9,18], $\lambda_1 = 1.4$ eV/atom (метод SQS), поправочный коэффициент $K = 0.88$; ■, ● — экспериментальные данные для границ двухфазной области [6,7].

водились, а при $c > 20$ вместо температуры растворения выделений определялась температура разупорядочения.

На рис. 3 показано отношение температуры растворения (левая граница двухфазной области), полученной методом Монте-Карло, к соответствующему значению из среднестатистической модели в зависимости от концентрации Al. Результаты демонстрируют заметную дисперсию, вероятно, обусловленную небольшим размером расчетной области. Поправочный коэффициент для расчета линий фазовой диаграммы введем, исходя из простой ми-

нимизации среднее квадратичного отклонения, без учета концентрационной зависимости (которая могла бы оказаться некорректной из-за эффекта Гиббса–Томсона), $K = 0.88$ (см. рис. 3).

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма, рассчитанная при тех же параметрах, что и на рис. 2, а (кривые 1 и 2), но с использованием полученного поправочного коэффициента. Видно, что в этом случае достигается хорошее согласие с экспериментальными данными [6,7]. Поскольку в расчетах использовались значения вибрационной энтропии сплава fcc-Ti-Al из работы [18], это позволяет предположить незначительное различие вибрационных свойств сплавов fcc-Ti-Al и hcp-Ti-Al.

5. Обсуждение

В работе [4] была предложена модель фазовых переходов в сплаве hcp-Ti-Al на основе парных потенциалов взаимодействия, где расхождение теоретических результатов с экспериментальными данными объясняется возможным изменением энергетических параметров λ_1 и λ_2 вследствие теплового расширения решетки. В отличие от этого, рис. 4 построен с параметрами $\lambda_{1(2)}$ на основе данных [9], без учета теплового расширения, демонстрируя разумное согласие с экспериментом. При этом в наших расчетах методом SQS (материал будущих публикаций) влияние теплового расширения на параметры $\lambda_{1(2)}$ оказалось пренебрежимо малым. В то же время, представленные результаты указывают на три ключевых фактора, в большей степени ответственных за расхождение с экспериментом, включая изменение температуры упорядочения T_{ord} при стехиометрическом составе ($c = 0.25$), по сравнению с эффектом теплового расширения.

Во-первых, значительное влияние оказывает учет многочастичных взаимодействий. Из парных потенциалов [8] и формулы для λ_2 , предложенной в [4] ($\lambda_2 = -2w_1 - 2w_2 + 6w_3 + 2w_4 - 4w_5 - 2w_6 + \dots$), следует $\lambda_2 \approx -1.6$ eV/atom при $T = 0$ K. В то же время, метод CE [9], учитывающий многочастичные эффекты, дает $\lambda_2 \approx -0.8$ eV/atom при $T = 0$ K. Это ясно показывает ограниченность моделей, основанных исключительно на парных взаимодействиях, для описания упорядочения и распада в сплаве hcp-Ti-Al.

Во-вторых, вклад вибрационной энтропии существенно корректирует предсказания модели, уменьшая T_{ord} не менее чем на 400 K. Это подтверждается расчетами фазовой диаграммы в работе [12], где эффект вибрационной энтропии оценивается в ~ 750 K, а также нашими оценками на основе данных для fcc-Ti-Al [18]. Такой вклад обеспечивает лучшую согласованность с экспериментом [6,7] при использовании эффективных параметров $\lambda_1^*(T)$ и $\lambda_2^*(T)$ (см. рис. 4).

В-третьих, среднестатистическое (mean field) приближение переоценивает T_{ord} примерно на 150 K, что корректируется введением поправочного коэффициента $K = 0.88$ на

основе моделирования методом Монте-Карло. Это согласуется с известными ограничениями среднеполевых моделей [21], которые дают точные результаты только для систем с дальнедействующими взаимодействиями.

Относительная роль этих факторов может варьироваться при уточнении энергетических параметров в будущих расчетах *ab initio*, с учетом теплового расширения, ангармонических эффектов и электронных возбуждений. Тем не менее, предложенная модель демонстрирует, что комбинация многочастичных взаимодействий, вибрационной энтропии и поправок на приближения обеспечивает более точное описание фазовых переходов, открывая пути для оптимизации свойств сплавов Ti-Al в высокотемпературных приложениях.

6. Заключение

Показано, что модель, основанная на учете только парных взаимодействий, недостаточна для анализа процессов упорядочения и распада в сплаве hcp-Ti-Al, поскольку игнорирует многочастичные эффекты и вибрационные вклады. Показано, что учет вибрационной энтропии снижает температуру упорядочения фазы Ti₃Al (DO₁₉) не менее чем на 400 К. В будущем целесообразно уточнить параметры с учетом теплового расширения решетки для повышения точности моделирования.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.C. Chesnutt. In: Superalloys 1992 / Eds S.D. Antolovich, R.W. Stusrud, R.A. MacKay, D.L. Anton, T. Khan, R.D. Kissinger, D.L. Klarstrom. The Minerals, Metals & Materials Society (1992). Pp. 381–389
- [2] S. Djanarthany, J.-C. Viala, J. Bouix. Mater. Chem. Phys. **72**, 3, 301 (2001).
- [3] B. Jiang, Q. Wang, Ch. Dong, P.K. Liaw. Sci. Rep. **9**, 3404 (2019).
- [4] T.M. Radchenko, V.A. Tatarenko, H. Zapolsky. Solid State Phenomena **138**, 283 (2008).
- [5] А.Г. Хачатурян. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. Наука (1974). [A.G. Khachaturyan. Theory of Structural Transformations in Solids. John Wiley & Sons, New York (1983). 574 pp.]
- [6] А.А. Смирнов. Молекулярно-кинетическая теория металлов. Наука, М. (1966). 488 с.
- [7] I. Ohnuma, Y. Fujita, H. Mitsui, K. Ishikawa, R. Kainuma, K. Ishida. Acta Materialia **48**, 12, 3113 (2000).
- [8] M. Petrik, I. Razumov, Yu. Gornostyrev, I. Naschetnikova, A. Popov. Mater. **15**, 16, 5722 (2022).
- [9] G. Ghosh, A. van de Walle, M. Asta. Acta Materialia **56**, 13, 3202 (2008).
- [10] L. Anthony, J.K. Okamoto, B. Fultz. Phys. Rev. Lett. **70**, 8, 1128 (1993).
- [11] L. Anthony, L.J. Nagel, J.K. Okamoto, B. Fultz. Phys. Rev. Lett. **73**, 22, 3034 (1994).
- [12] L.J. Nagel, L. Anthony, B. Fultz. Phil. Mag. Lett., **72**, 6, 421 (1995).
- [13] A. van de Walle, G. Ghosh, M. Asta. In: Applied Computational Materials Modeling. Springer (2007). Pp. 1–34.
- [14] B. Fultz. Prog. Mater. Sci. **55**, 4, 247 (2010).
- [15] X. Tang, G.B. Thompson, C.R. Weinberger. J. Am. Ceram. Soc. **108**, 3, e20222 (2025).
- [16] V. Ozoliņš, C. Wolverton, A. Zunger. Phys. Rev. B **58**, 10, R5897 (1998).
- [17] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). 806 с. [J.W. Christian. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Pergamon Press (1965).]
- [18] J.-Z. Liu, G. Ghosh, A. van de Walle, M. Asta. Phys. Rev. B **75**, 10, 104117 (2007).
- [19] J.-F. Gouyet, M. Plapp, W. Dieterich, P. Maass. Adv. Phys. **52**, 6, 523 (2003).
- [20] M. Asta, D. de Fontaine, M. van Schilfgaarde. J. Mater. Res. **8**, 10, 2554 (1993).
- [21] G.S. Grest, C.V. Soukoulis, K. Levin. Phys. Rev. B **33**, 11, 7659 (1986).
- [22] M. Perez. Scripta Materialia **52**, 8, 709 (2005).

Редактор Е.В. Толстякова