ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии»

6–10 сентября 2021 г.
Томск, Россия

Томск – 2021
Издательство ТГУ

DOI: 10.17223/978-5-907442-03-0-2021-322

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ДИФФУЗИЮ КИСЛОРОДА В Al_2O_3

[1,2]Бакулин А.В., [2]Матыскина Е.В., [1,2]Кулькова С.Е.
[1]*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*
[2]*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск*

Окисление интерметаллических сплавов на основе титана и алюминия представляет собой сложный процесс, поскольку оба компонента имеют высокое сродство к кислороду. Недостаточную коррозионную стойкость сплавов Ti_3Al и TiAl при высоких температурах связывают с формированием смешанной шкалы оксидов титана и алюминия [1–3]. В то же время формирование плотного оксидного слоя α-Al_2O_3 на поверхности сплавов с низким содержанием титана обеспечивает им высокую коррозионную стойкость [1,4]. Согласно одной из точек зрения [5] скорость окисления Ti-Al сплавов с меньшим содержанием алюминия и морфология шкалы оксидов контролируется диффузией кислорода с поверхности в сплав, тогда как в работе [6] авторы сделали вывод, что ключевым фактором окисления является скорость химической реакции. Считается, что низкая скорость диффузии и высокие активационные энергии благоприятны для высокотемпературных конструкционных материалов. Поскольку легирование широко применяется для улучшения коррозионной стойкости Ti-Al сплавов, то представляется интересным изучить влияние примесей на диффузию кислорода в формирующихся оксидах. Целью настоящей работы является изучение влияния ряда примесей простых и переходных металлов на диффузию кислорода в Al_2O_3 со структурой корунда.

Расчеты атомной и электронной структуры Al_2O_3 проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе с использованием обобщенного градиентного приближения в форме PBE для обменно-корреляционного функционала. Для оценки миграционных барьеров кислорода в оксиде использовался модифицированный метод подталкивающих упругих связей (Climbing Image Nudged Elastic Band, CI-NEB) [7]. Диффузионный барьер оценивался как разность между энергиями системы с кислородом в начальной позиции и седловой точке. Коэффициент диффузии кислорода рассчитывался в рамках статистического подхода как сумма парциальных коэффициентов по рассмотренным путям диффузии. Учитывались вероятности нахождения вакансии кислорода в конкретных позициях, частоты перескоков между позициями, среднее время таких прыжков, а также значения миграционных барьеров кислорода вдоль разных путей и энергия образования кислородной вакансии. Детально данный подход описан в работе [8]. Отметим, что в настоящей работе рассматривается вакансионный механизм диффузии кислорода, поэтому кислород может диффундировать по собственной подрешетке. Расчеты диффузии кислорода проводились в суперячейке Al_2O_3(2×2×1). Примесь замещения находилась на алюминиевой подрешетке в позиции вблизи диффундирующей вакансии кислорода. Оптимизация атомной структуры проводилась до достижения сил на атомах не более 0.01 эВ/Å.

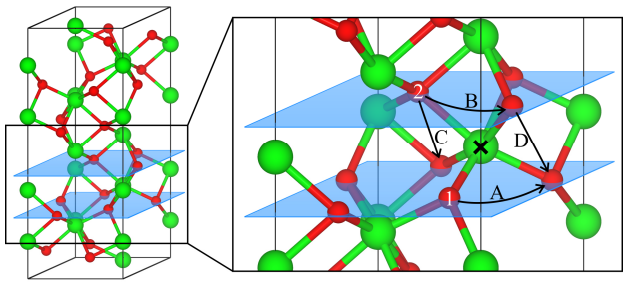

Рис. 1. Атомная структура Al_2O_3: миграционные пути показаны стрелками, положение атома примеси – крестом, а неэквивалентные позиции вакансии кислорода – цифрами

Атомная структура оксида алюминия, позиция примесного атома, а также пути миграции кислорода показаны на рис. 1. Видно, что в оксиде алюминия со структурой корунда имеется четыре неэквивалентных перескока между 18*e*-позициями кислорода: два из

них (A и B) позволяет мигрировать кислороду только в плоскости (0001), тогда как два других (C и D) способствуют его смещению одновременно в этой плоскости и вдоль направления [0001]. В чистом Al_2O_3 барьеры миграции вдоль путей A, B, C и D равны соответственно 5.29, 3.84, 5.07 и 4.26 эВ. Проводится анализ влияния примесей как на миграционные энергии кислорода, так и на структурные и электронные характеристики оксида, при этом примесь находится вблизи начальной и седловой позиции кислорода.

Для оценки коэффициента диффузии в дефектном оксиде рассчитывалась также энергия образования кислородной вакансии (E^f). Полученные значения ΔE^f представлены на рис. 2а. Видно, что все рассмотренные элементы понижают энергию образования кислородных вакансий, причем наибольшее влияние оказывают примеси Cr и Re. Расчеты энтальпии образования оксида (H^f) показали, что все примеси приводят к ее повышению (рис. 2б), что свидетельствует о понижении его термодинамической стабильности. Отметим, что в работе [9] также было показано, что примеси IVB–VIB металлов, а также Re понижают стабильность Al_2O_3 относительно TiO_2.

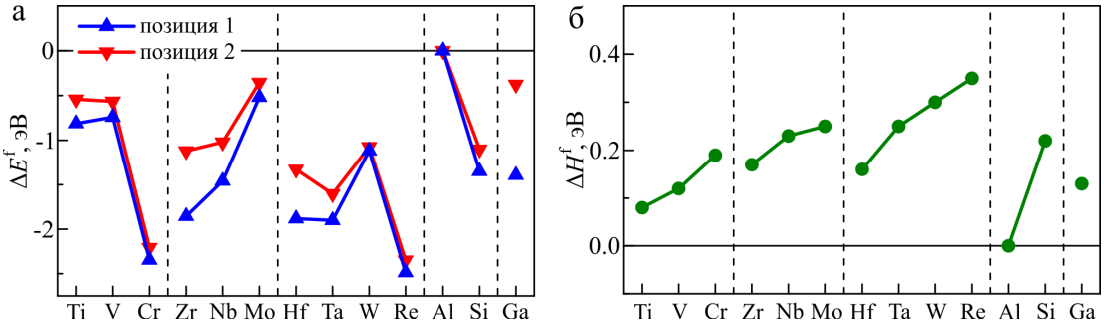

Рис. 2. Изменение энергии образования кислородной вакансии в Al_2O_3 (а); изменение энтальпии образования Al_2O_3 при легировании (б)

Рассчитывается коэффициент диффузии кислорода (D) в чистом оксиде алюминия и в присутствие примесей замещения. В последнем случае энергия образования и миграции вакансии оценивалась как взвешенное среднее арифметическое от этих величин в идеальном и дефектном оксиде, причем веса зависят от концентрации примеси. В целом D в Al_2O_3 ниже, чем в TiO_2, на 4–9 порядков в зависимости от температуры. Таким образом, образование сплошного оксидного слоя Al_2O_3 на внутренней шкале в сплавах с меньшим содержанием алюминия может способствовать повышению их коррозионной стойкости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2019-0031. Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

1. Maurice V., Despert G., Zanna S., et al. XPS study of the initial stages of oxidation of α_2-Ti_3Al and γ-TiAl intermetallic alloys // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 3315–3325.
2. Intermetallics research progress / Y.N. Berdovsky (ed.). New York, Nova Science Publishers. – 2008. – 290 p.
3. Dai J., Zhu J., Chen C., et al. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 784–798.
4. Umakoshi Y., Yamaguchi M., Sakagami T., et al. Oxidation resistance of intermetallic compounds Al_3Ti and TiAl // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 1599–1603.
5. Shanabarger M.R. Comparative study of the initial oxidation behavior of a series of titanium–aluminum alloys // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 134. P. 179–186.
6. Ramachandran M., Mantha D., Williams C., et al. Oxidation and Diffusion in Ti-Al-(Mo, Nb) intermetallics // Metall. Mater. Trans. A. 2011. V. 42. P. 202–210.
7. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 9901–9904.
8. Бакулин А.В., Латышев А.М., Кулькова С.Е. Абсорбция и диффузия кислорода в сплаве Ti_3Al // ЖЭТФ. 2017. № 152 (1). С. 164–176.
9. Ping F.P., Hu Q.M., Bakulin A.V., et al. Alloying effects on properties of Al_2O_3 and TiO_2 in connection with oxidation resistance of TiAl // Intermetallics. 2016. V. 68. P. 57–62.