ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/113

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ TiAl

^{1,2}Бакулин А.В., ²Кульков С.С., ²Фукс А.А. ^{1,2}Кулькова С.Е.

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

²Томский государственный университет, Томск, Россия

Алюминиды титана рассматриваются как наиболее перспективные структурные материалы для авиационной, аэрокосмической, автомобильной и других отраслей промышленности, благодаря оптимальному соотношению прочности и веса. Известно, что формирование оксидного слоя α -Al₂O₃ на поверхности Ti-Al сплавов с низким содержанием титана обеспечивает им высокую коррозионную стойкость, однако такие сплавы являются хрупкими [1]. В то же время сплавы с большим содержанием титана обнаруживают недостаточную коррозионную стойкость при высоких температурах вследствие роста смешанных оксидных слоев TiO₂ и Al₂O₃ [1,2], причем последние формируются на внутренней шкале. Химическая активность алюминия снижается с увеличением содержания титана, что в сочетании с термодинамическими характеристиками оксидов предполагает большую стабильность интерфейсов с TiO₂, чем с Al₂O₃. На поверхности Ti-Al сплавов наблюдается растрескивание и частичное осыпание верхних слоев оксидных пленок, которые не контактируют со сплавом. Повысить функциональные свойства сплавов можно легированием. Однако сегрегация примесей к поверхности может влиять на ее окисление и механизмы роста оксидных пленок, а также стабильность и прочность границ раздела сплав-оксид. В этой связи необходимо понимать влияние примесей на процессы на внутренних и внешних границах раздела, что позволит установить основные факторы, влияющие на кинетику роста оксидных слоев и их свойства. Это предполагает проведение теоретических расчетов ряд энергетических характеристик (энергии сегрегации, энергии адсорбции, энергии адгезии и др.) в сплавах Ti-Al разного состава.

Расчет атомной и электронной структуры TiAl проводился методом проекционных присоединенных волн [3]. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была равна 550 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по сетке точек 7×7×1 для низко-размерных структур и 7×7×7 в объеме. Энергия абсорбции кислорода в легированном сплаве рассчитывалась по формуле:

$$E_{\text{ads}} = -[E(\text{O-TiAlMe}) - E(\text{TiAlMe}) - 1/2 E(\text{O}_2)],$$

где $E(\text{O-TiAlMe})$ и $E(\text{TiAlMe})$ – полные энергии системы с кислородом и без него, а $E(\text{O}_2)$ – полная энергия молекулы O₂, Me – 4d элементы. Энергия адгезии на границах раздела сплав-оксид рассчитывалась по следующей формуле:

$$W_{\text{ad}} = [E(\text{TiAl}) + E(\text{TiO}_2) - E(\text{TiO}_2/\text{TiAl})],$$

при этом граница раздела сплав-оксид моделировалась тонкими пленками, разделенными вакуумом ~10 Å, число атомных слоев в сплаве было равно семи-восьми, а в оксиде девяти, в зависимости от ориентации интерфейса. Для оценки диффузионных барьеров кислорода в сплаве TiAl использовался метод, предложенный в [4]. Миграционный барьер оценивался как разность между полными энергиями сплава с O в исходной и седловой позициях.

Рис. 1. Энергии сегрегации примесей к разно-ориентированным поверхностям TiAl (отрицательные значения означают возможность сегрегации примеси к поверхности).

Секция 3. Проблемы компьютерного конструирования материалов с иерархической структурой

Энергии сегрегации примесей 4*d*-элементов к низко-индексным поверхностям TiAl приведены на рис. 1. Практически все 4*d*-металлы за исключением Nb и Mo имеют тенденцию сегрегировать к поверхностям TiAl(001)_{Ti} и TiAl(110)_{Ti} с титановым окончанием. В случае стехиометрической TiAl(100) поверхности Nb, Mo и Tc предпочитают находиться в подповерхностном слое, если они замещают титан, а рутений сегрегировать на поверхность. Примеси начала и конца 4*d*-периода в основном сегрегируют на поверхность. Расчеты показывают, что только Y, Zr, Nb и Mo замещают атомы титана, тогда как другие 4*d*-элементы предпочитают алюминиевую подрешетку, однако с увеличением концентрации примесей вероятность нахождения на обеих подрешетках возрастает. На поверхности TiAl(100) имеется две наиболее предпочтительные позиции для адсорбции кислорода, которые находятся над атомами Ti (H_{Ti}) и Al (H_{Al}) подповерхностного слоя. Разница в энергиях адсорбции кислорода в этих позициях мала (0.22 эВ). Все 4*d*-элементы, замещающие титан, приводят к понижению E_{ads} и ее изменение более выражено для H_{Ti}-позиции, однако энергия адсорбции возрастает при замещении алюминия. При этом примеси Y, Pd, Ag и Cd влияют также на предпочтительность позиций. Анализ локальных плотностей состояний, межатомных длин связей и других характеристик позволил объяснить увеличение/уменьшение энергии адсорбции кислорода вследствие сегрегации примесей.

Изучено влияние примесей на адгезию на границах раздела TiAl(001)_{Al}/TiO₂(001), TiAl(001)_{Ti}/TiO₂(001), TiAl(100)/TiO₂(001), TiAl(110)_{Al}/TiO₂(100)_O и TiAl(110)_{Ti}/TiO₂(100)_O в зависимости от их положения в интерфейсных слоях. Показано, что присутствие примесей Nb, Mo и Ta на подрешетке титана второго от интерфейса слоя на границе раздела TiAl(001)_{Al}/TiO₂(001) практически не влияет на адгезию, тогда как нахождение примеси на подрешетке алюминия приводит к уменьшению энергии адгезии в два раза. Примесь тантала на подрешетке титана на границе раздела TiAl(001)_{Ti}/TiO₂(001) также практически не влияет на адгезию, тогда как другие примеси приводят к ее понижению, что обусловлено увеличением межатомных расстояний между атомами кислорода и примесями и является следствием меньшей предрасположенности Nb и Mo к окислению. На границе раздела TiAl(100)/TiO₂(001) эффект уменьшения адгезии также наиболее выражен в случае Mo или W в интерфейсном слое как и на TiAl(110)_{Ti}/TiO₂(100)_O. Анализируются факторы способствующие понижению энергии адгезии на рассмотренных границах раздела.

В заключение мы демонстрируем, что молибден и тантал понижают барьер диффузии кислорода в подповерхностный слой, причем механизмы влияния примесей существенно отличаются. Молибден также уменьшает миграционный барьер кислорода между тетраэдрическими позициями в объеме сплава, если он находится в титановом слое, тогда как тантал увеличивает данный барьер на 0.42 эВ. Обсуждается также влияние примесей на энергию образования кислородных вакансий в оксидах. Показано, что примеси V и VI группы повышают энергии формирования кислородных вакансий, что затрудняет диффузию кислорода. Они также понижают стабильность Al₂O₃ по сравнению с TiO₂ [5]. Таким образом, эти примеси подавляют внутреннее окисление алюминия. В целом результаты способствуют пониманию роли примесей в процессе формирования оксидных слоев.

Литература

1. Li Z., Gao W. High Temperature Corrosion of Intermetallics / Intermetallics research progress, eds. Y.N. Berdovsky // Nova Science Publishers, New York (2008). P. 1–64.
2. Shanabarger M.R. Comparative study of the initial oxidation behavior of a series of titanium–aluminum alloys // Applied Surface Science. 1998. № 134. P. 179–186.
3. Kresse G., Joubert J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Physical Review B. 1999. № 59. P. 1758–1775.
4. Henkelman G., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // The Journal of Chemical Physics. 2000. № 113. P. 9901–9904.
5. Ping F.P., Hu Q.M., Bakulin A.V., Kulkova S.E., Yang R. Alloying effects on properties of Al₂O₃ and TiO₂ in connection with oxidation resistance of TiAl // Intermetallics. 2016. № 68. P. 57–62.