ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

INTERNATIONAL WORKSHOP

**«Multiscale Biomechanics and Tribology
of Inorganic and Organic Systems»**

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

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

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ ОСНОВАНИЯ
ИНСТИТУТА ХИМИИ НЕФТИ**

«Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа»

DOI: 10.17223/9785946218412/120

РАСЧЕТЫ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В СПЛАВАХ Ti-Al:
ПЕРВОПРИНЦИПНЫЙ ПОДХОД

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

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

Сплавы на основе Ti-Al нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности, в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной и других. Эти сплавы обладают целым комплексом хороших механических свойств, таких как высокая прочность, пластичность, жаропрочность, а также имеют высокую температуру плавления и низкую плотность. В то же время основным недостатком сплавов с уменьшением содержания алюминия является недостаточная коррозионная стойкость при высоких температурах, что ограничивает их практическое применение [1]. Экспериментально было показано, что это может быть обусловлено ростом смешанных оксидных слоев титана и алюминия [1-4], поскольку оба элемента имеют высокое сродство к кислороду. В настоящее время до конца остается не ясным, чем определяется кинетика окисления сплавов Ti-Al. Формирование TiO₂ связано с окислением титана на поверхности оксида, тогда как окисление алюминия происходит на внутренней границе раздела оксид-сплав [3,4]. Поэтому, согласно одной из точек зрения, кинетика окисления определяется диффузией кислорода [4], тогда как в [5] утверждается, что именно поверхностные процессы играют определяющую роль при окислении Ti-Al сплавов. Таким образом, одним из возможных путей контроля процесса окисления Ti-Al сплавов является управление диффузионными свойствами кислорода. Настоящая работа посвящена сравнительному изучению диффузионных свойств кислорода в ряду сплавов Ti₃Al-TiAl-TiAl₃.

Расчеты атомной и электронной структуры бинарных сплавов Ti-Al проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плосковолновом базисе с использованием обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала. Оптимизация атомной структуры проводилась с использованием динамики Ньютона до достижения минимальных сил на атомах поверхностных слоев ~0.01 эВ/Å. Для сплавов TiAl₃, γ-TiAl и α₂-Ti₃Al использовалась суперячейки (2×2×1), (2×2×2) и (2×2×2) соответственно. Сетка k-точек 7×7×7, генерируемая по схеме Монхорста-Пака использовалась для двух первых сплавов, тогда как Γ-центрированная сетка 3×3×4 – в последнем случае. Напомним, что сплавы TiAl₃ и γ-TiAl имеют тетрагональную структуру с D₀₂₂ и L₁₀ симметрией (рис. 1а,б). Теоретические параметры решетки этих сплавов равны $a = 3.842$ Å, $c = 8.616$ Å и $a = 3.989$ Å, $c = 4.068$ Å, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями $a = 3.849$ Å, $c = 8.609$ Å [6] и $a = 3.984$ Å, $c = 4.060$ Å [6] соответственно. Сплав α₂-Ti₃Al имеет гексагональную D₀₁₉ структуру (рис. 1в), а его структурные параметры $a = 5.736$ Å и $c = 4.639$ Å также находятся в хорошем согласии с экспериментальными значениями $a = 5.736$ Å и $c = 4.639$ Å [7]. Для оценки энергетических барьеров диффузии кислорода в сплавах использовался метод подталкивающих упругих связей в модификации восходящих изображений (Climbing Image Nudged Elastic Band, CI-NEB) [8]. Задавалось начальное и конечное положение кислорода, а промежуточные положения рассчитывались методом линейной интерполяции. Эти конфигурации, называемые изображениями, считались связанными пружиной и релаксировались одновременно. Использование такого подхода позволяет определить конфигурацию с максимальной энергией, то есть седловую точку. Диффузионный барьер оценивался как разность между энергиями системы с кислородом в исходном равновесном состоянии и седловой точке. Температурный коэффициент диффузии кислорода рассчитывался как сумма парциальных коэффициентов по всем возможным путям диффузии. Учитывались вероятности нахождения кислорода в конкретных позициях, частоты перескоков между позициями, а также среднее время таких прыжков. Кроме того, в расчете коэффициента

Секция 3. Проблемы компьютерного конструирования материалов с иерархической структурой

диффузии учитывались значения энергетических барьеров вдоль разных путей и энергии абсорбции (E_{abs}) во всех рассмотренных позициях.

Рис. 1. Позиции абсорбции кислорода в сплавах Ti_3Al (а), $TiAl$ (б), $TiAl_3$ (в), а также рассчитанные энергии абсорбции в октаэдрических (О) и тетраэдрических (Т) позициях (г, д)

Рассчитанные энергии абсорбции кислорода в ряде октаэдрических и тетраэдрических позициях представлены на рис. 1г,д. Видно, что в целом увеличение E_{abs} коррелирует с увеличением содержания титана в локальном окружении кислорода. Наибольшие энергии миграции кислорода получены для путей между позициями, обогащенными титаном. Например, в сплаве Ti_3Al энергетический барьер между О1-позициями вдоль $[0001]$ направления равен 3.48 эВ [9], что выше, чем барьер между $O2 \rightarrow O2$ в сплаве $TiAl$ (3.02 эВ) [10]. Показано, что миграционные барьеры кислорода в $Ti-Al$ сплавах понижаются с уменьшением титана в локальном окружении кислорода и, в целом, в сплаве. Рассчитанные температурные коэффициенты диффузии по двум направлениям в кристаллической решетке Ti_3Al и энергии активации диффузии находятся в хорошем согласии с экспериментом [11]. В то же время коэффициенты диффузии в сплавах $TiAl$ и $TiAl_3$ выше на пять–семь порядков, чем в Ti_3Al , при этом анизотропия диффузии с увеличением содержания алюминия в сплавах возрастает. Обсуждается также проблема расчета коэффициента диффузии кислорода в легированных сплавах. Показано, что ниобий и тантал способствуют повышению энергии активации диффузии, если занимают наиболее предпочтительную титановую подрешетку.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (N 18-03-00064_a), а также в рамках проекта III.23.2.8. ИФПМ СО РАН. Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете и Lomonosov-1 в Московском государственном университете.

1. Li Z., Gao W. High temperature corrosion of intermetallics, in *Intermetallics Research Progress*. Ed. by Berdovsky Y.N. (Nova Sci., New York, 2008). P. 1–64.
2. Umakoshi Y., Yamaguchi M., Sakagami T., Yamane T. Oxidation resistance of intermetallic compounds Al_3Ti and $TiAl$ // *Journal of materials science*. 1989. № 24. P. 1599–1603.
3. Schmitz-Niederer M., Schütze M. The oxidation behavior of several $Ti-Al$ alloys at 900°C in air // *Oxidation of Metals*. 1999. № 52. P. 225–240.
4. Maurice V., Despert G., Zanna S., Josso P., Bacos M.-P., Marcus P. XPS study of the initial stages of oxidation of α_2-Ti_3Al and $\gamma-TiAl$ intermetallic alloys // *Acta Materialia*. 2007. № 55. P. 3315–3325.
5. Ramachran M., Mantha D., Williams C., Reddy R.G. Oxidation and diffusion in $Ti-Al-(Mo, Nb)$ intermetallics // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011. № 42. P. 202–210.
6. Braun J., Ellner M. Phase equilibria investigations on the aluminum-rich part of the binary system $Ti-Al$ // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2001. № 32. P. 1037–.
7. Villars P., Calvert L.D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed. (ASM Int., Materials Park, OH, 1991).
8. Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // *Journal of Chemical Physics*. 2000. № 113. P. 9901–9904.
9. Бакулин А.В., Латышев А.М., Кулькова С.Е. Адсорбция и диффузия кислорода в сплаве Ti_3Al // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2017. № 152. С. 164–176.
10. Бакулин А.В., Кулькова С.Е., Ху Ц.М., Янг Р. Теоретическое изучение сорбции и диффузии кислорода в объеме и на поверхности сплава $\gamma-TiAl$. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2015. № 147 (2). С. 292–304.
11. Koizumi Y., Kishimoto M., Minamino Y., Nakajima H. Oxygen diffusion in Ti_3Al single crystals // *Philosophical Magazine*. 2008. № 88. P. 2991–3010.