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: 10.17223/9785946218412/121

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$

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

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

Интерметаллические сплавы на основе титана и алюминия являются перспективными материалами для высокотемпературных применений, поскольку обладают целым комплексом хороших механических свойств, таких как высокая удельная прочность, высокая пластичность и жаропрочность. Несмотря на интенсивные исследования на протяжении последних десятилетий, эти интерметаллические сплавы остаются в центре внимания как теоретических, так и экспериментальных работ. Известно, что недостаточная коррозионная стойкость сплавов Ti_3Al и TiAl значительно ограничивает область их применения. Экспериментально было показано, что низкая коррозионная стойкость сплавов с меньшим содержанием алюминия связана с ростом смешанных оксидных слоев, содержащих оксиды титана и алюминия [1]. Хотя внешняя оксидная пленка образована преимущественно диоксидом титана, на внутренней границе раздела формируется оксид алюминия [1]. Обоеднение интерфейсных слоев сплава алюминием на данной границе раздела приводит к формированию внутреннего интерфейса $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$, адгезионные свойства которого практически не изучались теоретическими методами. Целью настоящей работы является изучение атомной и электронной структуры границы раздела $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, а также влияния сегрегации примесей с ОЦК структурой на ее адгезионные свойства и адсорбцию кислорода на поверхности сплава.

Расчет атомной и электронной структуры границы раздела $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала. Для моделирования границы раздела использовался подход тонких пленок, разделенных промежуток вакуума толщиной ~ 15 Å. Суперячейка содержала один интерфейс, при этом использовались следующие поверхностные ячейки $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(2 \times 2)$, $\text{Me}(111)-(2 \times 2)$ и $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (рис. 1). Параметр поверхностных ячеек был равен 9.773 Å, что соответствует растяжению решетки оксида и сжатию решетки сплава на 1.6 %. В этом случае промежуточные слои металла растягивались в плоскости границы раздела на 4.0%. Адсорбция кислорода рассматривалась на одной стороне пленки сплава $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)$, тогда как вторая сторона фиксировалась при объемных значениях.

Рис. 1. Поверхностные ячейки $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_\text{O}$ (слева) и Ti_3Al (справа), используемые для моделирования границы раздела, а также положение атомов ОЦК примеси (Nb) интерфейсного (I) и второго от интерфейса (I+1) слоев на обеих поверхностях

Несколько слов необходимо сказать о влиянии ОЦК металлов на энергию адсорбции кислорода на поверхности $\text{Ti}_3\text{Al}(0001)$. Как показано в работе [2] границы раздела между этими металлами и оксидом алюминия демонстрируют наибольшую адгезию. В случае Nb и Mo на подрешетке титана наблюдается понижение энергии адсорбции (E_{ads}) кислорода в наиболее предпочтительной F1-позиции на 0.37-0.62 эВ по сравнению с чистой поверхностью, тогда как при замещении алюминия E_{ads} в F2-позиции, ближайшей к примеси, напротив, возрастает на 0.31-0.56 эВ. Если примесь находится во вторых соседях, то E_{ads} понижается на 0.28 эВ в случае Nb, тогда как Mo практически не влияет на энергетику связи кислорода на поверхности. Рассмотрение структурных и электронных характеристик позволило объяснить

Секция 3. Проблемы компьютерного конструирования материалов с иерархической структурой

влияние примесей на энергетику связи кислорода на поверхности сплава. В частности уменьшение E_{ads} при замещении титана объясняется понижением ионного вклада в механизм химической связи кислорода с поверхностью, тогда как увеличение E_{ads} при замещении алюминия в первых соседях обусловлено более сильной $O\ p - Me\ s,d$ гибридизацией по сравнению с $O\ p - Al\ s,p$. В случае сегрегации металлов на границу раздела Ti_3Al/Al_2O_3 наблюдается аналогичный эффект в изменении энергии адгезии: замещение титана ниобием приводит к уменьшению энергии адгезии на 0.11 Дж/м^2 (таблица 1), тогда как замещение алюминия – к ее увеличению на 0.14 Дж/м^2 . Отметим, что в первом случае замещался один из девяти атомов титана, а во втором – один из трех атомов алюминия в интерфейсном слое. Был рассмотрен также случай формирования промежуточной пленки металла на интерфейсе, при этом на обеих границах раздела Al_2O_3/Nb и Nb/Ti_3Al моделировались наиболее энергетически предпочтительные конфигурации (рис. 1).

Таблица 1. Энергия адгезии на интерфейсе $Al_2O_3(0001)_O/Nb(111)/Ti_3Al(0001)$ в зависимости от числа слоев ниобия и положения плоскости разрыва.

Интерфейс	Плоскость разрыва	$W_{\text{sep}}, \text{ Дж/м}^2$
Al_2O_3/Ti_3Al	$Al-Al-O \parallel Ti_3Al-Ti_3Al$	11.02
	$Al-Al-O \parallel Ti(Nb)_3Al-Ti_3Al$	10.91
	$Al-Al-O \parallel Ti_3Al(Nb)-Ti_3Al$	11.16
$Al_2O_3/Nb-1/Ti_3Al$	$Al-Al-O \parallel Nb-Ti_3Al-Ti_3Al$	10.34, 10.8 [3], 12.5 [4]
	$Al-Al-O-Nb \parallel Ti_3Al-Ti_3Al$	2.23
$Al_2O_3/Nb-2/Ti_3Al$	$Al-Al-O \parallel Nb-Nb-Ti_3Al-Ti_3Al$	10.37
	$Al-Al-O-Nb \parallel Nb-Ti_3Al-Ti_3Al$	4.12, 3.8 [3], 4.0 [4]
	$Al-Al-O-Nb-Nb \parallel Ti_3Al-Ti_3Al$	4.29
$Al_2O_3/Nb-3/Ti_3Al$	$Al-Al-O \parallel Nb-Nb-Nb-Ti_3Al-Ti_3Al$	10.39, 9.81 [3], 9.91 [4]
	$Al-Al-O-Nb \parallel Nb-Nb-Ti_3Al-Ti_3Al$	4.72
	$Al-Al-O-Nb-Nb \parallel Nb-Ti_3Al-Ti_3Al$	6.75
	$Al-Al-O-Nb-Nb-Nb \parallel Ti_3Al-Ti_3Al$	4.75

Из таблицы 1 видно, что в случае трехслойной пленки Nb энергия адгезии на границе $Al_2O_3/Nb-Nb-Nb-Ti_3Al$ незначительно больше, чем на интерфейсе с пленкой ниобия, тогда как, напротив, она меньше на интерфейсе $Al_2O_3/Nb-Ti_3Al$, чем в случае отрыва монослоя ниобия от оксида. Последнее объясняется сильной ионной составляющей в механизме связи монослоя металла с оксидом. Большая W_{sep} на интерфейсе Al_2O_3/Ti_3Al по сравнению с Al_2O_3/Nb обусловлена также большей ионной составляющей, поскольку перенос заряда от Ti к кислороду выше, чем от ниобия. В то же время на границе раздела Al_2O_3-Nb/Ti_3Al наблюдается существенное падение энергии адгезии по сравнению с интерфейсом Al_2O_3/Ti_3Al . Видно, что работа отрыва, когда плоскость разрыва проходит между ниобием и сплавом увеличивается с ростом числа атомных слоев ниобия ($2.23-4.29-4.61\text{ Дж/м}^2$), что обусловлено структурными факторами: растяжение пленки металла в плоскости границы раздела приводит к уменьшению межплоскостных расстояний, что позволяет атомам второго и третьего слоев металла взаимодействовать с поверхностными атомами сплава. Проводится детальный анализ локальных плотностей электронных состояний, переноса заряда через интерфейс, заселенности перекрывания орбиталей и др. Обсуждаются микроскопические механизмы, ответственные за изменение работы отрыва на границах раздела оксид-сплав с металлическими слоями с ОЦК структурой.

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.

1. Maurice V., Despert G., Zanna S. et al. XPS study of the initial stages of oxidation of α_2-Ti_3Al and $\gamma-TiAl$ intermetallic alloys // Acta Mater. 2007. V. 55. P. 3315–3325.
2. Мельников В.В., Кулькова С.Е. Адгезия на границах раздела между ОЦК металлами и $\alpha-Al_2O_3$ // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. № 2. С. 345–354.
3. Batirev I.G., Alavi A., Finnis M.W. et al. First-principles calculations of the ideal cleavage energy of bulk niobium(111) α -alumina(0001) interfaces // Phys. Rev. B. 1999. V. 82. № 7. P. 1510–1513.
4. Ereemeev S., Schmauder S., Hocker S., Kulkova S. Investigation of the electronic structure of $Me/Al_2O_3(0001)$ interfaces // Physica B. 2009. V. 404. P. 2065–2071.