ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Физическая мезомеханика.

**Материалы с многоуровневой иерархически
организованной структурой и интеллектуальные
производственные технологии»,**

**посвященная 90-летию со дня рождения
основателя и первого директора ИФПМ СО РАН
академика Виктора Евгеньевича Панина**

в рамках

**Международного междисциплинарного симпозиума
«Иерархические материалы: разработка и приложения
для новых технологий и надежных конструкций»**

**5–9 октября 2020 года
Томск, Россия**

Томск
Издательство ТГУ
2020

DOI: 10.17223/9785946219242/295

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ДИФФУЗИЮ КИСЛОРОДА В TiO_2

^{1,2}Бакулин А.В., ²Елфимов Б.М., ²Матыскина Е.В. ^{1,2}Кулькова С.Е.

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

²*НИ Томский государственный университет, Томск*

Известно, что при взаимодействии кислорода с чистым титаном на его поверхности образуется двойной оксидный слой со структурой рутила [1]. Считается, что формирование компактного внутреннего оксидного слоя с разноосными зернами является эффективным барьером для диффузии кислорода вглубь материала. Процесс окисления бинарных сплавов титана становится более сложным, особенно если оба компонента сплава, как в случае алюминидов титана, имеют средство к кислороду. В этом случае формируется смешанная шкала оксидов. Так как химическая активность алюминия снижается с увеличением содержания титана [1-3], то в сочетании с термодинамическими характеристиками оксидов большую стабильность имеют интерфейсы с TiO и TiO_2 , чем с Al_2O_3 . Экспериментально на поверхности сплавов Ti_3Al и TiAl обнаружен рост смешанных оксидных слоев [1,4-6], при этом наблюдается частичное осыпание верхних слоев оксидных пленок, которые не контактируют со сплавом. Для понимания механизма окисления Ti-Al сплавов, нами было проведено изучение адсорбции кислорода на низко-индексных поверхностях [7,8], а также его диффузии как в объеме сплавов, так и с их поверхности [9-11]. Известно, что низкая скорость диффузии и высокие активационные энергии благоприятны для высокотемпературных структурных материалов. Поскольку для улучшения коррозионной стойкости Ti-Al сплавов используются легирующие добавки, то представлялось интересным изучить влияние примесей на диффузию кислорода в формирующихся оксидах. Как отмечалось ранее в [12], примеси могут повышать энергию образования кислородных вакансий. Целью настоящей работы является изучение влияния ряда примесей простых и переходных металлов на диффузию кислорода в TiO_2 со структурой рутила.

Расчеты атомной и электронной структуры TiO_2 проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе с использованием обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала. Для оценки миграционных барьеров кислорода в оксиде использовался метод подталкивающих упругих связей в модификации восходящих изображений (Climbing Image Nudged Elastic Band, CI-NEB) [13]. Задавалось начальное и конечное положение атома кислорода, а промежуточные положения находились методом линейной интерполяции. Все полученные изображения релаксировались одновременно. Диффузионный барьер оценивался как разность между энергиями системы с кислородом в начальной позиции и седловой точке. Коэффициент диффузии кислорода рассчитывался как сумма парциальных коэффициентов по рассматриваемым путям диффузии. Учитывались вероятности нахождения кислорода в конкретных позициях, частоты перескоков между позициями, а также среднее время таких прыжков. Кроме того, в расчете коэффициента диффузии учитывались значения миграционных барьеров кислорода вдоль разных путей и энергия образования кислородной вакансии. Расчеты диффузии кислорода проводились в ячейке $\text{TiO}_2(2 \times 2 \times 3)$. Тестовые расчеты показали, что последующее увеличение расчетных ячеек приводит к незначительному $\sim 0.05\text{--}0.10$ эВ изменению энергетических барьеров. Примесь, замещающая атом титана, находилась в позиции вблизи кислорода. Оптимизация атомной структуры проводилась с использованием динамики Ньютона до достижения минимальных сил на атомах ~ 0.01 эВ/Å.

Атомная структура диоксида титана, позиция примесного атома, а также пути миграции кислорода показаны на рис. 1. Полученные значения миграционных барьеров для путей А и С равны 1.17 и 2.12 эВ, что согласуется с результатами ранних расчетов 1.20 и 2.10 эВ [14] соответственно. В то же время разница для пути В достигает 0.30 эВ (1.20 эВ и 0.90 эВ [14]). Установлено, что заряд вакансии влияет незначительно на барьеры миграции,

однако сходимость по энергии существенно замедляется, что ведет к возрастанию вычислительных затрат. Миграционные барьеры в случае вакансии с зарядом $+2e$ вдоль путей А, В и С равны 1.12, 1.27 и 2.19 эВ соответственно, т.е. отличие значений барьеров для заряженной и нейтральной вакансии составляет менее 6%. Изменения барьеров миграции в случае нейтральной вакансии для ряда примесей приведены на рис. 2. Видно, что одна и та же примесь может приводить к противоположным изменениям барьеров миграции вдоль различных путей диффузии, что указывает на сложный характер влияния примесей на диффузию кислорода.

Рис. 1. Атомная структура TiO_2 : пути миграции кислорода – стрелки, позиция примеси – крест

Рис. 2. Изменение миграционных барьеров кислорода и энергии образования кислородной вакансии в легированном оксиде

Известно, что примеси влияют также на энергию образования кислородной вакансии. Для наглядности эти изменения также показаны на рис. 2 в виде диаграммы. Видно, что прямая корреляция между изменениями барьеров миграции и энергией образования вакансии отсутствует. Проведен детальный анализ структурных и электронных характеристик легированного оксида с рядом примесей вблизи начальной и седловой позиций кислорода, что позволило установить механизмы их влияния на характеристики диффузии. Рассчитан коэффициент диффузии кислорода в чистом и легированном диоксиде титана.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 18-03-00064_a), а также в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект III.23.2.8. Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете и Ломоносов-1 в Московском государственном университете.

1. Li Z., Gao W. High Temperature Corrosion of Intermetallics, in: *Intermetallics Research Progress*. Ed. by N. Berdovsky. Nova Science, New York, 2008, p. 1–64.
2. Rahmel A., Spencer P.J. Thermodynamic aspects of TiAl and TiSi_2 oxidation: The Al-Ti-O and Si-Ti-O phase diagrams // *Oxid. Met.* 1991. V. 35. P. 53–68.
3. Luthra K.L. Stability of protective oxide films on Ti-base alloys // *Oxid. Met.* 1991. V. 36. P. 475–490.
4. Kofstad P. *High Temperature Corrosion*, Elsevier Science, London, 1988.
5. Аванесян Т.Г. Дисс. ... канд. хим. наук, НИТУ «МИСИС», Москва, 2014.
6. Maurice V., Despert G., Zanna S. et al. XPS study of the initial stages of oxidation of $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ and $\gamma\text{-TiAl}$ intermetallic alloys // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 3315–3325.
7. Kulkova S.E., Bakulin A.V., Kulkov S.S. Oxygen adsorption on the doped TiAl(100) surface // *Comput. Mater. Sci.* 2019. V. 170. P. 109136–1–9.
8. Латышев А.М., Бакулин А.В., Кулькова С.Е. и др. Адсорбция кислорода на поверхностях с низкими индексами сплава TiAl_3 // *ЖЭТФ*. 2016. Т. 150, № 6(12). С. 1140–1159.
9. Бакулин А.В., Кулькова С.Е., Ху Ц.М. и др. Теоретическое изучение сорбции и диффузии кислорода в объеме и на поверхности сплава $\gamma\text{-TiAl}$ // *ЖЭТФ*. 2015. Т. 147, № 2. С. 292–304.
10. Бакулин А.В., Латышев А.М., Кулькова С.Е. Абсорбция и диффузия кислорода в сплаве Ti_3Al // *ЖЭТФ*. 2017. Т. 152, № 1(7). С. 164–176.
11. Kulkova S.E., Bakulin A.V., Kulkov S.S. First-principles calculations of oxygen diffusion in Ti-Al alloys // *Latvian J. Phys. Tech. Sci.* 2018. V. 6. P. 20–29.

Секция 8. Электронная структура и свойства функциональных 2D и 3D материалов, композитов и покрытий

12. 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.
13. 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.
14. Zhu L., Hu Q.M., Yang R. et al. Atomic-scale modeling of the dynamics of titanium oxidation // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 24201–24205.