

# ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ СВОЙСТВ КИСЛОРОДА В СПЛАВЕ $\gamma$ -TiAl

А. В. Бакулин<sup>a,b\*</sup>, С. С. Кульков<sup>b</sup>, С. Е. Кулькова<sup>a,b\*\*</sup>

<sup>a</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук  
634055, Томск, Россия

<sup>b</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 29 октября 2019 г.,  
после переработки 29 октября 2019 г.  
Принята к публикации 8 ноября 2019 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности рассчитаны энергии абсорбции и миграции кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl. В исходных и седловых позициях кислорода определены фононные частоты, необходимые для оценки средней скорости перескоков. В рамках двух моделей, различающихся позициями внедрения кислорода, и двух методов (статистического и Лэндмана) рассчитаны температурный коэффициент диффузии, значения энергии активации диффузии и предэкспоненциальных множителей  $D_0$  вдоль осей  $a$  и  $c$ . Установлены факторы, определяющие температурный коэффициент диффузии в модели Лэндмана. Показано, что в целом рассчитанные в рамках двух методов коэффициенты диффузии удовлетворительно согласуются, однако модель Лэндмана может завышать вклад путей с низкими барьерами.

DOI: 10.31857/S0044451020040124

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что интерметаллические сплавы на основе титана и алюминия являются перспективными материалами для технологических приложений, поскольку имеют хорошие механические свойства, такие как высокая температура плавления, низкая плотность, высокая удельная прочность и др. [1–4]. Среди алюминидов титана наибольшее внимание привлекает сплав  $\gamma$ -TiAl, однако недостаточная коррозионная стойкость при высоких температурах, обусловленная ростом смешанных оксидных слоев титана и алюминия [5, 6], ограничивает его практическое применение. Известно, что добавление легирующих элементов, таких как Nb, Mo, Si, Cr, Hf и др. [7–13], приводит к улучшению коррозионной стойкости сплава. Считается, что примеси могут способствовать замедлению диффузии кислорода, поскольку уменьшается скорость окисления  $\gamma$ -TiAl, что обусловлено повышением энергетика об-

разования кислородных вакансий в оксидных пленках, формирующихся на поверхности сплава [14]. В работе [15] улучшение коррозионной стойкости легированных Nb сплавов связывается с понижением концентрации дефектов в TiO<sub>2</sub>. Для лучшего понимания процесса окисления  $\gamma$ -TiAl и влияния примесей на его коррозионную стойкость необходима информация о миграционных барьерах и механизмах диффузии кислорода как в объеме сплава, так и с его поверхности.

В последние годы физико-химические и механические свойства алюминидов титана интенсивно изучаются методами теории функционала электронной плотности. Рассчитаны энергии сорбции кислорода в сплавах Ti–Al в зависимости от их состава и окончания поверхности [16–22], а также барьеры диффузии кислорода с использованием модельных подходов и методов *ab initio* [19–21, 23–25]. В то же время известна лишь одна работа [23], в которой представлены результаты измерений температурного коэффициента диффузии ( $D$ ) в сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. Было показано, что анизотропия диффузии кислорода в данном сплаве очень слабая, при этом значения энергии активации диффузии вдоль осей  $c$  и  $a$  равны соответственно 187 и 185 кДж/моль (1.94

\* E-mail: bakulin@ispms.tsc.ru

\*\* E-mail: kulkova@ms.tsc.ru

и 1.92 эВ). Модельные расчеты температурного коэффициента диффузии и энергии активации диффузии тех же авторов показали удовлетворительное согласие с собственным экспериментом. В работе [24] проводился расчет температурного коэффициента диффузии в том же сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al с барьерами миграции кислорода, рассчитанными методом *ab initio*. Оценка коэффициентов диффузии вдоль двух кристаллографических направлений показала незначительную анизотропию, при этом, как и в эксперименте [23], диффузия кислорода вдоль направления [0001] была немного быстрее, чем в перпендикулярном направлении. Рассчитанные значения энергии активации диффузии (1.99 и 1.97 эВ) также находятся в согласии с отмеченными выше экспериментальными данными [23]. Барьер, ограничивающий диффузию кислорода в сплаве  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, составляет 2.42 эВ и соответствует элементарному пути из октаэдрической в тетраэдрическую позицию (O1 → T1 согласно обозначениям [24]). Отметим, что миграционные барьеры кислорода в объеме сплава и с его поверхности рассчитывались также в  $\gamma$ -TiAl [19, 20, 25] и TiAl<sub>3</sub> [21]. В работе [25] впервые была рассмотрена диффузия кислорода с поверхности TiAl(111), а также изучалось влияние ниобия на барьеры диффузии. Было показано, что легирование ниобием приводит к повышению барьеров диффузии на 0.15–0.25 эВ. В объеме сплава разброс в изменении барьеров был существенней (0.1–0.4 эВ). Сравнительный расчет температурного коэффициента диффузии в трех сплавах Ti–Al в рамках статистической модели, предложенной в работе [26], обсуждался в работе [27]. Было продемонстрировано, что энергии абсорбции уменьшаются как с увеличением концентрации алюминия в ближайших соседях кислорода, так и с его содержанием в сплавах. Барьеры диффузии между октаэдрическими позициями, обогащенными титаном, также понижаются от 3.48 эВ в Ti<sub>3</sub>Al до 2.05 эВ в TiAl<sub>3</sub>. В целом было установлено, что с увеличением содержания алюминия в сплавах Ti–Al барьеры, ограничивающие диффузию кислорода, уменьшаются в ряду сплавов Ti<sub>3</sub>Al–TiAl–TiAl<sub>3</sub> (2.42–1.15–0.25 эВ). В отличие от Ti<sub>3</sub>Al, в двух других сплавах диффузия в плоскости, перпендикулярной оси *c*, была найдена более быстрой. Кроме того, анизотропия диффузии также была значительно больше: коэффициенты диффузии вдоль двух направлений различались на 1–2 порядка. Необходимо отметить, что наиболее подробное изучение диффузии кислорода было проведено в титане в работах [28, 29], при этом для расчета температурного коэффициента диффузии автор ис-

пользовал метод Лэндмана [30, 31]. Недавно [32] данный подход был успешно применен для изучения диффузии водорода в  $\gamma$ -TiAl. В то же время, теоретические работы, в которых рассчитываются коэффициенты диффузии примесей внедрения в титановых сплавах или соединениях, остаются единичными, тогда как данные о миграционных барьерах, которые могут быть получены с использованием метода подталкивающих упругих связей (Nudged Elastic Band method, NEB), встречаются значительно чаще. Практически нет работ, в которых проводились бы сравнительные расчеты температурных коэффициентов диффузии примесей внедрения в рамках нескольких подходов. Таким образом, проблема выбора адекватного метода для оценки температурного коэффициента диффузии является принципиально важной. Поскольку для улучшения механических свойств алюминидов титана используются легирующие добавки, необходимо корректно оценивать влияние примесей на диффузионные свойства кислорода в таких сплавах.

Целью настоящей работы является сравнительное изучение диффузионных свойств кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl с использованием метода Лэндмана [30, 31] и статистического подхода [26].

## 2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты электронной структуры TiAl проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [33, 34], реализованным программным кодом VASP [35, 36], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала в форме GGA–PBE [37]. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была равна 550 эВ. При расчете электронной структуры сплава интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки *k*-точек 7×7×7 [38] в случае суперячейки (2×2×2) и 5×5×5 в тестовых расчетах для суперячейки (3×3×3). Оптимизация электронной структуры проводилась до тех пор, пока разница в полных энергиях для двух последующих итераций не достигала 10<sup>−5</sup> эВ. Релаксация положений атомов проводилась с использованием метода сопряженных градиентов до достижения сил на атомах не более 0.01 эВ/Å, при этом объем и формы суперячейки сохранялись. В тестовых расчетах в рамках суперячейки (3×3×3) использовалась также полная релаксационная схема, когда наряду с релаксацией атомов оптимизировались объем и форма суперячейки.

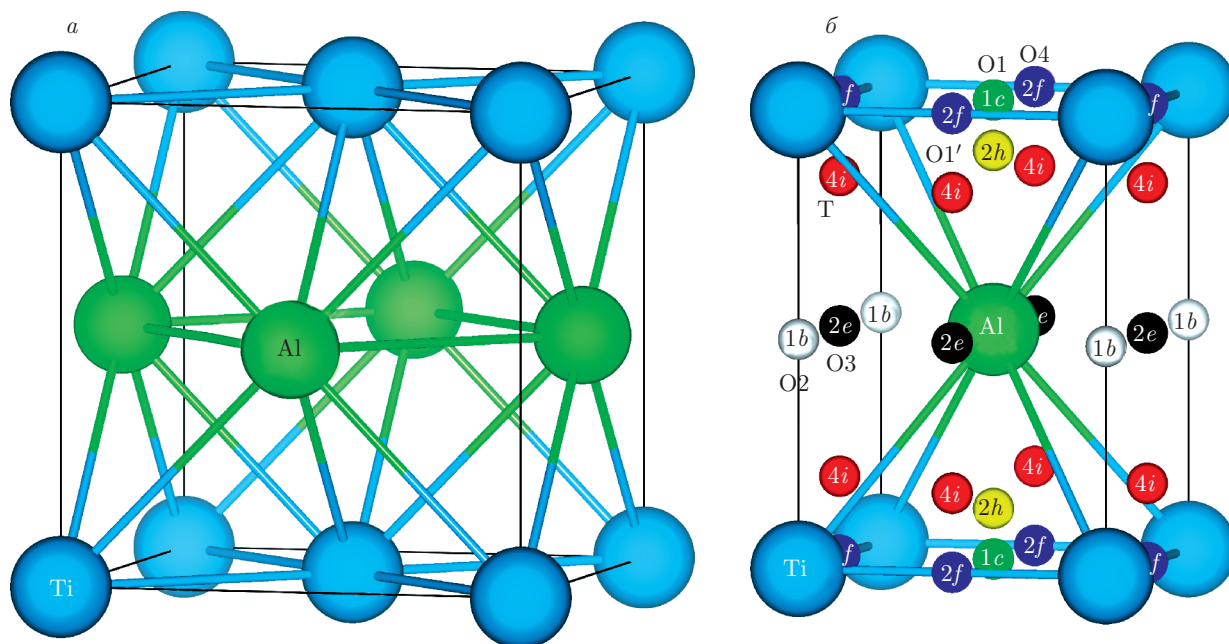


Рис. 1. (В цвете онлайн) Атомная структура сплава  $\gamma$ -TiAl: а) условная ячейка, б) примитивная ячейка с указанием позиций сорбции кислорода

Для оценки диффузионных барьеров кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl применялся метод подталкивающих упругих связей с восходящими изображениями (CINEB) [39]. Начальное положение пяти изображений вдоль диффузионного пути задавалось путем линейной интерполяции между начальным и конечным положениями диффундирующего атома. При последующей одновременной релаксации всех пяти изображений каждый атом считался упруго связанным с таким же атомом в соседних изображениях. Для нахождения седловой точки применялся алгоритм сопряженных градиентов, при этом учитывались дополнительные подталкивающие силы, ориентированные вдоль пути диффузии. Необходимым критерием нахождения седловой точки является обращение в нуль касательных сил, действующих на диффундирующий атом в этой точке. Считалось, что седловая точка обнаружена, если эта сила не превышала  $10^{-3}$  эВ/Å. Тестовые расчеты показали, что миграционные барьеры практически не изменяются при увеличении энергии обрезания плоских волн от 550 до 650 эВ.

Для оценки частоты нулевых колебаний атома кислорода в позициях абсорбции и в седловых точках использовался метод конечных смещений, при этом атом сдвигался на 0.005 Å.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Сорбция и миграция кислорода в сплаве $\gamma$ -TiAl

Условная и примитивная ячейки сплава  $\gamma$ -TiAl, который имеет структуру  $L1_0$  (пространственная группа 123, симметрия  $P4/mmm$ ), приведены на рис. 1. Условная ячейка имеет тетрагональную структуру с параметрами  $a = 3.975\text{--}4.000$  Å и  $c = 4.068\text{--}4.075$  Å [40, 41]. Отметим, что теоретические параметры решетки равны  $a_0 = 3.977$  Å и  $c_0 = 4.081$  Å. Примитивная решетка имеет также тетрагональную структуру, в которой атомы титана и алюминия занимают соответственно позиции Вайкоффа  $1a$  и  $1d$  (Wyckoff positions) [42].

В качестве позиций внедрения кислорода были рассмотрены все остальные позиции Вайкоффа для данной пространственной группы. Расчеты показали, что кислород может внедряться только в шесть из рассмотренных позиций:  $1b$ ,  $1c$ ,  $2e$ ,  $2f$ ,  $2h$  и  $4i$  (рис. 1б). Полученные энергии абсорбции приведены на рис. 2а. Расчет фононных частот показал, что лишь четыре позиции ( $1b$ ,  $2e$ ,  $2h$  и  $4i$ ) являются стабильными, поскольку все три частоты атома кислорода в них вещественные (рис. 2б). Согласно нашей терминологии [19] для обозначения позиций этими позициями являются: O2 — в центре октаэдра

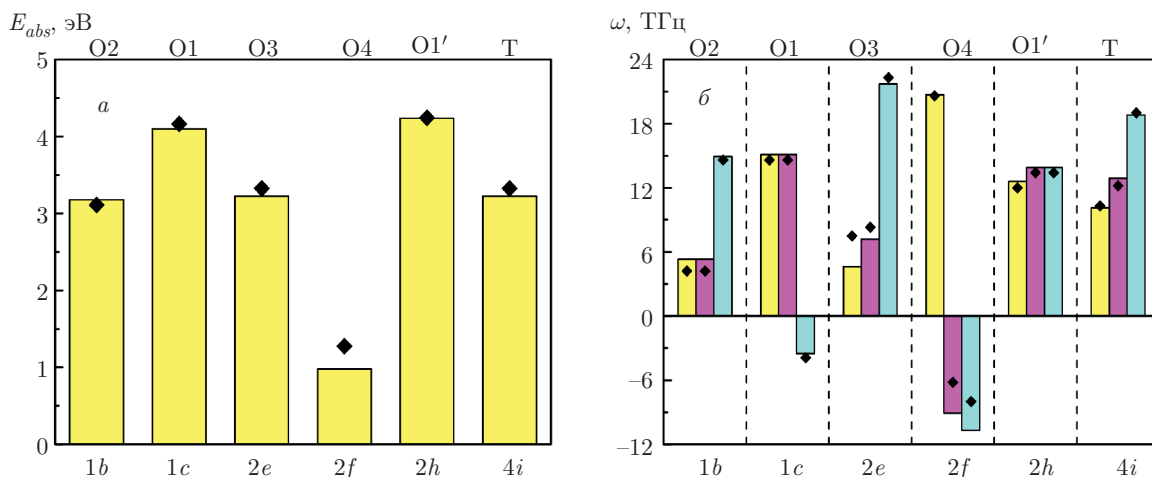


Рис. 2. (В цвете онлайн) Энергии абсорбции кислорода в шести позициях (а) и частоты нулевых колебаний в этих позициях (б) (отрицательные значения соответствуют мнимым частотам). Ромбами показаны значения, полученные для суперячейки (3 × 3 × 3) с полной релаксационной схемой

Таблица 1. Энергии миграции (в эВ) вдоль путей  $x \rightarrow y$  с переходными состояниями первого (жирным) и второго порядков

$y \backslash x$	O1' (2h)	O2 (1b)	O3 (2e)	T (4i)
O1' (2h)	<b>0.14</b>	0.73 0.69 [19]	<b>0.31</b>	<b>0.31</b> 0.30 [19]
O2 (1b)	1.79 1.79 [19] 1.75 [25]	—	0.16	<b>0.18</b> 0.19 [19]
O3 (2e)	<b>1.33</b>	0.11 0.10 [19]	0.16	0.05 0.08 [19]
T (4i)	<b>1.33</b> 1.30 [19] 1.30 [25]	<b>0.13</b> 0.09 [19]	0.04	2.25 <sub>z</sub> , 2.17 [19] 0.32 <sub>x</sub> , 0.81 [19]

с локальным окружением  $Ti_2Al_4$ , O3 — искаженная октаэдрическая позиция  $Ti_4Al_2$ , O1' — смещенная из O1-позиции на 0.43 Å в направлении  $z$  с окружением  $Ti_4Al_2$  (впервые данная позиция упоминается в работе [25]) и T — в центре тетраэдра  $Ti_2Al_2$  (рис. 1б). На рис. 2а видно, что наибольшая энергия абсорбции получена в O1'-позиции, однако отличие от энергии в O1 незначительное. Заметим, что в нашей ранней работе [19] данная позиция была обнаружена при расчете диффузии кислорода вдоль пути O1 → T.

В настоящей работе были рассчитаны барьеры миграции кислорода вдоль всех возможных путей между стабильными позициями. Кроме того, для седловых точек проводился расчет фононных час-

тот атома кислорода с использованием точки Г. Рассмотренные пути диффузии кислорода и фононные частоты, соответствующие седловым позициям, показаны на рис. 3. В табл. 1 приведены рассчитанные энергии миграции кислорода. Значения энергетических барьеров вдоль путей с седловыми позициями, которые являются переходными состояниями первого порядка, показаны жирным шрифтом. Напомним, что эти состояния характеризуются наличием только одной мнимой частоты. Как было показано в работе [43], учет только таких состояний в металлических системах с ГЦК-структурой не приводит к существенным ошибкам в оценке коэффициента диффузии. Учет переходных состояний высших порядков требует расчета плотности фононных состояний, что сопряжено со значительными вычислительными затратами. Отметим, что в работе [25] рассматривалась миграция кислорода в плоскости (001) между смещенными O1'-позициями в соседних ячейках, которая согласно рис. 4 [25] имеет локальный минимум, соответствующий T-позиции, хотя сами T-позиции в работе не рассматривались. Как следует из табл. 1, наблюдается хорошее согласие рассчитанных барьеров вдоль путей O1' → T и O1' → O2 с результатами работы [25]. В то же время другие пути, кроме упомянутых выше, в работе [25] не рассматривались. Кроме того, настоящие результаты находятся в согласии с данными, полученными методом псевдопотенциала в работе [19], однако коэффициент диффузии кислорода в ней не рассчитывался.

Необходимо отметить, что миграция кислорода вдоль путей  $2h \leftrightarrow 2e$  (O1' ↔ O3) и  $2h \leftrightarrow 4i$  (O1' ↔

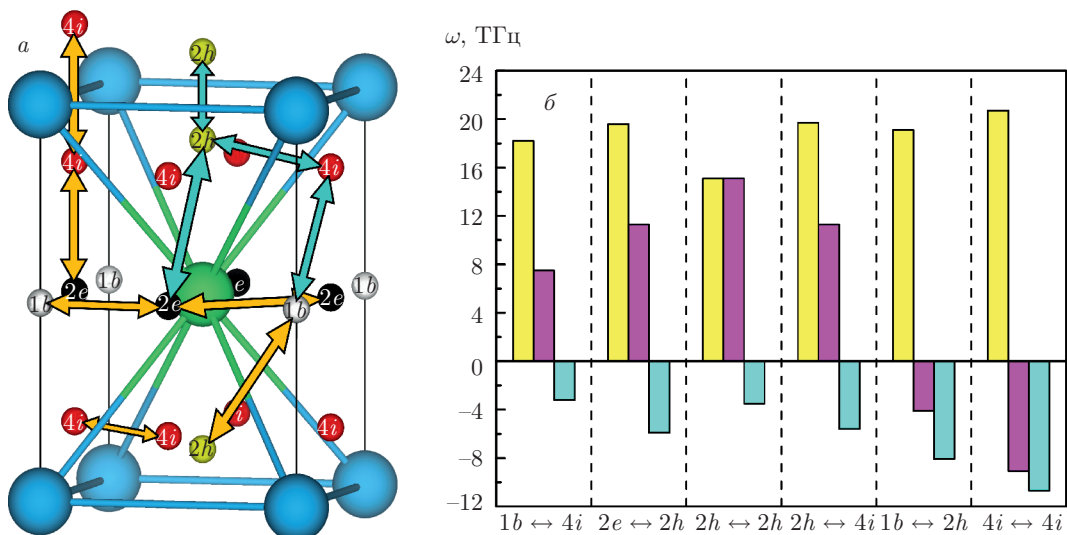


Рис. 3. (В цвете онлайн) Возможные пути миграции атома кислорода между стабильными позициями сорбции (а) (синими стрелками показаны пути с переходными состояниями первого порядка) и частоты нулевых колебаний в седловых точках (б) (отрицательные значения соответствуют мнимым частотам)

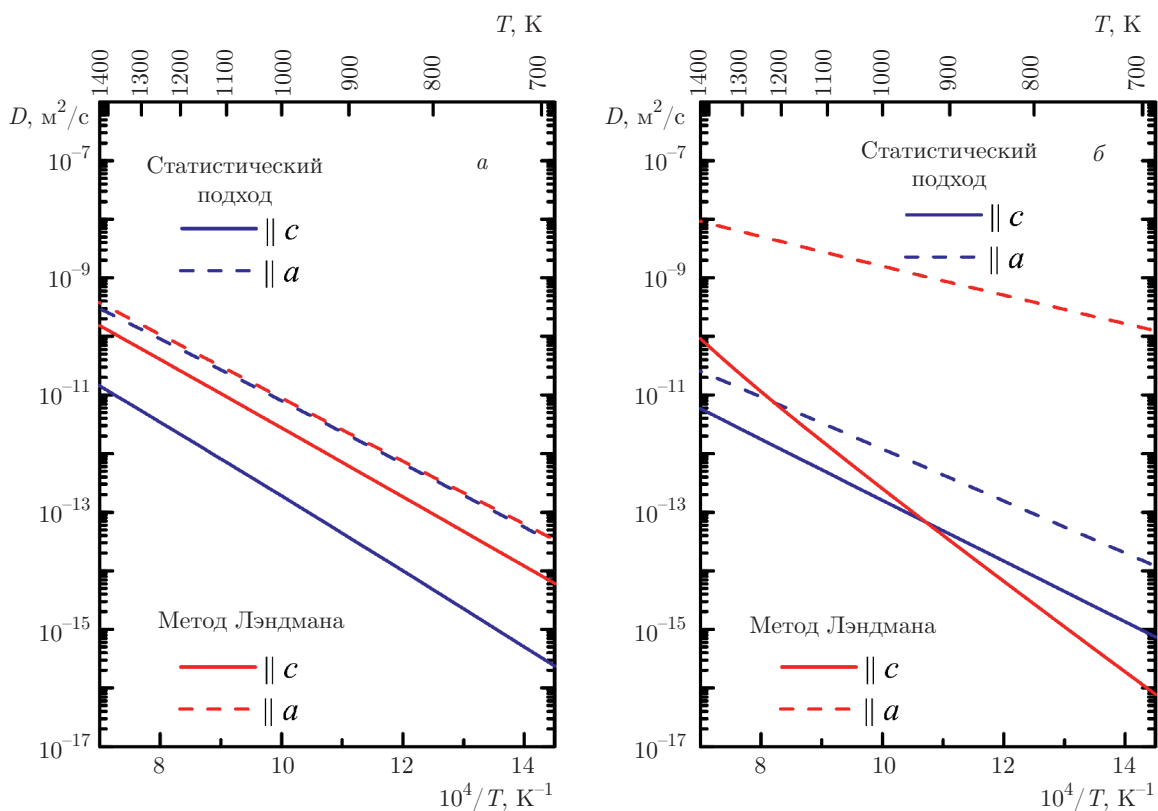


Рис. 4. (В цвете онлайн) Теоретические коэффициенты диффузии кислорода вдоль осей *c* и *a*, рассчитанные с использованием статистической модели и метода Лэндмана: *a* — модель 1, *б* — модель 2



**Таблица 2.** Множитель  $\nu$  (в ТГц) для путей  $x \rightarrow y$  с переходными состояниями первого порядка, рассчитанные по формуле (1). В скобках приведены значения, полученные по формуле (2)

$y \backslash x$	O1' (2h)	O2 (1b)	O3 (2e)	T (4i)
O1' (2h)	10.725 (7.204)	—	3.250 (4.571)	10.977 (6.778)
O2 (1b)	—	—	—	17.942 (3.743)
O3 (2e)	10.924 (9.396)	—	—	—
T (4i)	10.907 (13.914)	3.090 (3.196)	—	—

$\leftrightarrow$  T) проходит через одну и ту же седловую точку (рис. 3a), которая располагается в центре треугольника, образованного двумя атомами титана и одним атомом алюминия. Поскольку энергии сорбции кислорода в позициях O3 и T практически одинаковые (рис. 2a), энергии миграции (табл. 1) для этих путей одинаковые. Кроме того, в случае диффузии кислорода вдоль путей  $2e \rightarrow 2e$  (O3  $\rightarrow$  O3) и  $4i \rightarrow 4i$  (T  $\rightarrow$  T) в плоскости (001) центральное изображение после релаксации соответствует позициям 1b (O2) и 2h (O1'). По этой причине значения барьеров в табл. 1 для путей  $2e \rightarrow 2e$  и  $2e \rightarrow 1b$ , а также  $4i \rightarrow 4i$  и  $4i \rightarrow 2h$  попарно равны. Последнее замечание касается путей  $1b \leftrightarrow 2e$  (O2  $\leftrightarrow$  O3) и  $2e \leftrightarrow 4i$  (O3  $\leftrightarrow$  T), которые демонстрируют достаточно низкие барьеры миграции кислорода. Разница в полных энергиях системы с атомом кислорода в седловой точке и двух соседних изображениях составляет менее 0.01 эВ, что говорит об очень пологом максимуме в этом случае. Поскольку частоты нулевых колебаний рассчитываются с помощью малых смещений атома кислорода из седловой точки, получаемая разница в полных энергиях около  $10^{-4}$  эВ для системы, содержащей 33 атома, не может рассматриваться как значимая [44]. Поэтому пути  $1b \rightarrow 2e$  и  $2e \rightarrow 4i$  были исключены нами из рассмотрения при оценке коэффициента диффузии кислорода методом Лэндмана. Таким образом, как следует из табл. 1, наибольший миграционный барьер соответствует пути O1'–O2, однако соответствующая этому пути седловая позиция не является переходным состоянием первого порядка. Максимальные барьеры, соответствующие переходным состояниям первого порядка, достигают 1.33 эВ (табл. 1).

Если ограничиваться рассмотрением переходных состояний первого порядка, то для расчета множителя  $\nu$  в выражении для средней скорости перескоков (the jump rate)  $\Gamma$  может использоваться формула из классической гармонической теории переходного состояния:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{i=1}^3 \omega_i}{\prod_{i=1}^2 \omega_i^*}, \quad (1)$$

где  $\omega_i$  и  $\omega_i^*$  — частоты нулевых колебаний соответственно в начальной и седловой точках. В табл. 2 приведены значения  $\nu$  для рассмотренных путей. Для сравнения в табл. 2 даются также значения, рассчитанные с использованием приближенной формулы из работы [45]:

$$\nu = \sqrt{\frac{E_m}{2md^2}}, \quad (2)$$

где  $E_m$  — энергия миграции,  $m$  — масса атома кислорода,  $2.66 \cdot 10^{-26}$  кг,  $d$  — расстояние между начальной и конечной точками. Отметим, что формула (2) использовалась нами в работе [24] при оценке температурного коэффициента диффузии кислорода в Ti<sub>3</sub>Al. Как следует из табл. 2, в целом классическое приближение для атомных частот дает адекватные значения для множителя  $\nu$ , исключение составляет значение для пути T  $\rightarrow$  O2. В этом случае значения различаются практически в 5 раз. Таким образом, в расчетах  $\nu$  можно использовать любую из приведенных выше формул. Отметим, что в статистическом подходе в работах [23, 24] использовалась формула (2).

### 3.2. Температурный коэффициент диффузии: статистический подход

Напомним, что статистический подход для расчета температурного коэффициента диффузии первоначально был предложен в работе [26] для описания диффузии кислорода в  $\alpha$ -Ti. Поскольку в [26] использовались значения энергий сорбции и миграции кислорода, полученные на основе анализа структурных характеристик позиций внедрения, авторы, прежде всего, оценили анизотропию диффузии, при этом сами коэффициенты диффузии по направлениям не рассчитывались. В частности, они нашли, что отношение коэффициентов диффузии вдоль осей  $c$  и  $a$  находится в интервале  $1.32 \leq D_{\parallel c}/D_{\parallel a} \leq 1.53$  при температурах 700–1100 К и

соответствует примерно отношению частот перескоков. Как упоминалось ранее, этот же метод использовался в работе [23] для оценки температурного коэффициента диффузии в сплаве  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ . Авторы работы [23] использовали три модели, в каждой из которых разница в энергиях сорбции в октаэдрических позициях являлась подгоночным параметром, позволяющим достичь хорошего согласия с экспериментом. В нашей работе [24] для оценки температурного коэффициента диффузии кислорода в сплаве  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  использовались значения энергий сорбции и миграции, полученные с помощью расчетов *ab initio*. Отличие теоретических значений коэффициентов диффузии [24] от экспериментальных [23] составило менее одного порядка. Рассчитанные значения предэкспоненциального множителя  $D_{0a}$  и  $D_{0c}$  были равны соответственно  $3.2 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $4.7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [23]) и  $5.9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $7.3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [23]). Детальное описание статистического подхода приведено в работе [24]. Заметим, что статистический подход не требует разделения седловых точек на разные категории, при этом нет необходимости подтверждать стабильность позиций внедрения, поскольку все вероятности оцениваются только на основе энергий абсорбции и миграции кислорода. Необходимо, чтобы кислород мог абсорбироваться в начальной и конечной позициях, а также чтобы между ними существовал барьер. В этой связи позиция O4 (рис. 1б) не может рассматриваться как

начальная или конечная, поскольку любая миграция из нее идет безбарьерно. Кроме того, в случае кислорода можно также не рассчитывать энергии фононов и ограничиться формулой (2). Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода, при расчете которых использовались только «обычные» позиции сорбции, такие как O1, O2 и T, приведены на рис. 4а. Далее для удобства такой подход будем называть модель 1. Видно, что кислород диффундирует вдоль оси *a* примерно на два порядка быстрее, чем вдоль оси *c*, при этом анизотропия диффузии уменьшается с повышением температуры. Отметим, что в случае диффузии водорода в  $\gamma\text{-TiAl}$  [32] было сделано аналогичное заключение, но анизотропия диффузии водорода была более выраженной.

### 3.3. Температурный коэффициент диффузии: метод Лэндмана

Альтернативный метод для оценки температурного коэффициента диффузии был предложен в работах Лэндмана [30, 31]. В рамках данного подхода для расчета *D* необходимо составить две матрицы: первая — результат преобразования Лапласа матрицы плотности времени ожидания (the waiting time density matrix),  $\tilde{\psi}(u)$ , вторая — фурье-образ матрицы смещений,  $\tilde{p}(\mathbf{k})$ . При использовании модели 1, т. е. позиций внедрения кислорода O1, O2 и T, первая матрица имеет следующий вид:

$$\tilde{\psi}(u) = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1b & 1c & 4i_1 & 4i_2 & 4i_3 & 4i_4 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1b \\ 1c \\ 4i_1 \\ 4i_2 \\ 4i_3 \\ 4i_4 \end{matrix} & \left[ \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow b}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow b}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow b}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow b}}{K_i} \\ 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow c}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow c}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow c}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow c}}{K_i} \\ \frac{2\Gamma_{b \rightarrow i}}{K_b} & \frac{2\Gamma_{c \rightarrow i}}{K_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2\Gamma_{b \rightarrow i}}{K_b} & \frac{2\Gamma_{c \rightarrow i}}{K_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2\Gamma_{b \rightarrow i}}{K_b} & \frac{2\Gamma_{c \rightarrow i}}{K_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2\Gamma_{b \rightarrow i}}{K_b} & \frac{2\Gamma_{c \rightarrow i}}{K_c} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right], \end{matrix} \quad (3)$$

где  $K_b = 8\Gamma_{b \rightarrow i} + u$ ,  $K_c = 8\Gamma_{c \rightarrow i} + u$ ,  $K_i = 2\Gamma_{i \rightarrow b} + 2\Gamma_{i \rightarrow c} + u$ .

Матрица  $\tilde{p}(\mathbf{k})$  задается следующим образом:

$$\tilde{p}(\mathbf{k}) = \begin{matrix} & 1b & 1c & 4i_1 & 4i_2 & 4i_3 & 4i_4 \\ \begin{matrix} 1b \\ 1c \\ 4i_1 \\ 4i_2 \\ 4i_3 \\ 4i_4 \end{matrix} & \left[ \begin{array}{cccccc} 0 & 0 & A_{i_1 \rightarrow b} & A_{i_2 \rightarrow b} & A_{i_3 \rightarrow b} & A_{i_4 \rightarrow b} \\ 0 & 0 & A_{i_1 \rightarrow c} & A_{i_2 \rightarrow c} & A_{i_3 \rightarrow c} & A_{i_4 \rightarrow c} \\ A_{b \rightarrow i_1} & A_{c \rightarrow i_1} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_{b \rightarrow i_2} & A_{c \rightarrow i_2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_{b \rightarrow i_3} & A_{c \rightarrow i_3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_{b \rightarrow i_4} & A_{c \rightarrow i_4} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \end{matrix}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} A_{b \rightarrow i_1} &= \frac{1 + e^{-il_2 k_2}}{2}, & A_{b \rightarrow i_2} &= \frac{1 + e^{-il_1 k_1}}{2}, \\ A_{b \rightarrow i_3} &= \frac{1 + e^{-il_2 k_2}}{2}, & A_{b \rightarrow i_4} &= \frac{1 + e^{-il_1 k_1}}{2}, \\ A_{c \rightarrow i_1} &= e^{-il_3 k_3} \frac{1 + e^{il_1 k_1}}{2}, & A_{c \rightarrow i_2} &= e^{-il_3 k_3} \frac{1 + e^{il_2 k_2}}{2}, \\ A_{c \rightarrow i_3} &= \frac{1 + e^{il_1 k_1}}{2}, & A_{c \rightarrow i_4} &= \frac{1 + e^{il_2 k_2}}{2}, \end{aligned}$$

$k_1, k_2, k_3$  — компоненты вектора  $\mathbf{k}$ , а  $l_1 = l_2 = a_0\sqrt{2}/2$  и  $l_3 = c_0$ . Остальные элементы матрицы  $\tilde{p}(\mathbf{k})$  могут быть найдены по формуле  $\tilde{p}_{ij}(\mathbf{k}) = \tilde{p}_{ji}^*(\mathbf{k})$ , где звездочка означает комплексное сопряжение.

Матрица-пропагатор  $R(\mathbf{k}, u)$  строится по следующей формуле:

$$R(\mathbf{k}, u) = E - \tilde{p}(\mathbf{k}) \circ \tilde{\psi}(u), \quad (5)$$

где выполняется поэлементное умножение матриц, а  $E$  — единичная матрица.

Среднеквадратичное смещение вдоль вектора  $\mathbf{k}_r$ ,  $\langle \sigma^2 \rangle_r$ , рассчитывается по формуле

$$\langle \sigma^2 \rangle_r = \lim_{t \rightarrow 0} t \frac{\delta^2 \Delta}{\Delta_0 \delta k_r^2}, \quad (6)$$

где  $t$  — время,  $\Delta = \det R$  и  $\Delta_0 = \partial \Delta / \partial u|_{u=0}$ . В соответствии с соотношением Эйнштейна — Смолуховского коэффициент диффузии  $D$  в направлении  $\mathbf{k}_r$  может быть определен как

$$D_r = \frac{\langle \sigma^2 \rangle_r}{2t}. \quad (7)$$

В результате для коэффициентов диффузии были получены следующие выражения:

$$D_a = \frac{a_0^2}{2} \frac{\Gamma_{b \rightarrow i} \Gamma_{c \rightarrow i} (\Gamma_{i \rightarrow b} + \Gamma_{i \rightarrow c})}{\Gamma_{b \rightarrow i} \Gamma_{i \rightarrow c} + 4\Gamma_{b \rightarrow i} \Gamma_{c \rightarrow i} + \Gamma_{c \rightarrow i} \Gamma_{i \rightarrow b}}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} D_c &= 2c_0^2 \times \\ &\times \frac{\Gamma_{b \rightarrow i} \Gamma_{c \rightarrow i} \Gamma_{i \rightarrow b} \Gamma_{i \rightarrow c}}{(\Gamma_{b \rightarrow i} \Gamma_{i \rightarrow c} + 4\Gamma_{b \rightarrow i} \Gamma_{c \rightarrow i} + \Gamma_{c \rightarrow i} \Gamma_{i \rightarrow b}) (\Gamma_{i \rightarrow b} + \Gamma_{i \rightarrow c})}. \end{aligned} \quad (9)$$

Рассчитанные по формулам (8), (9) значения коэффициентов диффузии кислорода вдоль осей  $a$  и  $c$  представлены на рис. 4а. Видно, что для  $D_a$  наблюдается хорошее согласие с результатами статистического подхода, тогда как разница в значениях  $D_c$  для двух методов достигает одного порядка. Заметим, что различие экспериментальных значений коэффициентов диффузии, приведенных в работах [23, 28, 32] для кислорода и водорода, составляет также 1–2 порядка. В указанных выше работах систематизированы экспериментальные результаты и приведены соответствующие ссылки. Уменьшение анизотропии диффузии может быть обусловлено тем фактом, что кислород может находиться в позициях внедрения с разной вероятностью, которая не учитывается в последнем методе. Отметим, что энергия активации диффузии кислорода вдоль оси  $a$  ( $Q_a$ ) равна 1.07 эВ и совпадает в двух подходах, тогда как вдоль оси  $c$  ( $Q_c$ ) различается на 0.11 эВ (1.28 эВ и 1.17 эВ соответственно в статистическом подходе и методе Лэндмана). Таким образом, расчеты показали, что в рамках модели 1 оба подхода дают значения коэффициентов диффузии и энергии активации диффузии, удовлетворительно согласующиеся между собой.



### 3.4. Температурный коэффициент диффузии: модель 2

Несмотря на удовлетворительное описание температурного коэффициента диффузии кислорода в TiAl, в модели 1 не учитывается нестабильность O1-позиции и возможность внедрения кислорода в смещенную O1'-позицию и искаженную октаэдрическую O3-позицию с локальным окружением Ti<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>. Наличие данных позиций внедрения приводит к усложнению путей миграции кислорода, а также к необходимости учета большего числа путей с низкими барьерами. В целом это способствует повышению температурного коэффициента диффузии вдоль осей *a* и *c* (рис. 4б) и уменьшению энергии активации диффузии. Кроме того, в модели 2 в рамках статистического подхода наблюдается уменьшение анизотропии диффузии, но ее характер не меняется,  $D_a > D_c$ .

В случае статистического подхода основной вклад в диффузию кислорода вдоль оси *a* вносят пять путей: O2 → O3, O2 → T, T → O2, T → T и T → O2 → T (рис. 5а). Видно, что при низких температурах наибольшую роль играет миграция кислорода вдоль пути O2 → O3, тогда как с увеличением температуры происходит в некотором роде выравнивание влияния всех отмеченных выше путей, а также увеличение доли всех остальных путей миграции

кислорода. Поскольку упомянутые выше перескоки характеризуются низкими энергетическими барьерами (табл. 1), энергия активации диффузии  $Q_a$  получается достаточно низкой (0.88 эВ). Интересно, что вклады основных диффузионных путей вдоль оси *c* слабо изменяются с температурой (рис. 5б). Наибольший вклад в  $D_c$  обеспечивается миграцией кислорода вдоль путей T → O1' и O3 → T, которых не было в модели 1. Поскольку первый путь характеризуется наибольшим миграционным барьером из T-позиции, это приводит к несколько большей энергии активации диффузии (1.03 эВ), чем в предыдущем случае.

В методе Лэндмана при использовании модели 2 разница в значениях коэффициента диффузии в двух направлениях более выражена и достигает 2–6 порядков в зависимости от температуры, как и для водорода в работе [32]. Более того, коэффициенты диффузии вдоль двух направлений становятся равными при температуре близкой к температуре плавления. Поэтому остановимся детальней на возможных причинах такого катастрофического изменения коэффициентов диффузии.

Учет всех перескоков с переходными состояниями первого порядка, описанных в разд. 3.1, в методе Лэндмана приводит к тому, что матрицы  $\tilde{\psi}(u)$  и  $\tilde{p}(\mathbf{k})$  имеют размерность  $9 \times 9$  и принимают следующий вид:

$$\tilde{\psi}(u) = \begin{matrix} & 1b & 2e_1 & 2e_2 & 2h_1 & 2h_2 & 4i_1 & 4i_2 & 4i_3 & 4i_4 \\ \begin{matrix} 1b \\ 2e_1 \\ 2e_2 \\ 2h_1 \\ 2h_2 \\ 4i_1 \\ 4i_2 \\ 4i_3 \\ 4i_4 \end{matrix} & \left[ \begin{array}{cccccccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow b}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow b}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow b}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow b}}{K_i} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{h \rightarrow e}}{K_h} & \frac{2\Gamma_{h \rightarrow e}}{K_h} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{h \rightarrow e}}{K_h} & \frac{2\Gamma_{h \rightarrow e}}{K_h} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\Gamma_{e \rightarrow h}}{K_e} & \frac{2\Gamma_{e \rightarrow h}}{K_e} & 0 & \frac{\Gamma_{h \rightarrow h}}{K_h} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow h}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow h}}{K_i} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\Gamma_{e \rightarrow h}}{K_e} & \frac{2\Gamma_{e \rightarrow h}}{K_e} & \frac{\Gamma_{h \rightarrow h}}{K_h} & 0 & 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow h}}{K_i} & \frac{2\Gamma_{i \rightarrow h}}{K_i} \\ \frac{2\Gamma_{b \rightarrow i}}{K_b} & 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{h \rightarrow i}}{K_h} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2\Gamma_{b \rightarrow i}}{K_b} & 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{h \rightarrow i}}{K_h} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2\Gamma_{b \rightarrow i}}{K_b} & 0 & 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{h \rightarrow i}}{K_h} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{2\Gamma_{b \rightarrow i}}{K_b} & 0 & 0 & 0 & \frac{2\Gamma_{h \rightarrow i}}{K_h} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \end{matrix}, \quad (10)$$

$$\tilde{p}(\mathbf{k}) = \begin{matrix} & 1b & 2e_1 & 2e_2 & 2h_1 & 2h_2 & 4i_1 & 4i_2 & 4i_3 & 4i_4 \\ \begin{matrix} 1b \\ 2e_1 \\ 2e_2 \\ 2h_1 \\ 2h_2 \\ 4i_1 \\ 4i_2 \\ 4i_3 \\ 4i_4 \end{matrix} & \left[ \begin{array}{cccccccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{i_1 \rightarrow b} & A_{i_2 \rightarrow b} & A_{i_3 \rightarrow b} & A_{i_4 \rightarrow b} \\ 0 & 0 & 0 & A_{h_1 \rightarrow e_1} & A_{h_2 \rightarrow e_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & A_{h_1 \rightarrow e_2} & A_{h_2 \rightarrow e_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{e_1 \rightarrow h_1} & A_{e_2 \rightarrow h_1} & 0 & A_{h_2 \rightarrow h_1} & A_{i_1 \rightarrow h_1} & A_{i_2 \rightarrow h_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_{e_1 \rightarrow h_2} & A_{e_2 \rightarrow h_2} & A_{h_1 \rightarrow h_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & A_{i_3 \rightarrow h_2} & A_{i_4 \rightarrow h_2} \\ A_{b \rightarrow i_1} & 0 & 0 & A_{h_1 \rightarrow i_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_{b \rightarrow i_2} & 0 & 0 & A_{h_1 \rightarrow i_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_{b \rightarrow i_3} & 0 & 0 & 0 & A_{h_2 \rightarrow i_3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ A_{b \rightarrow i_4} & 0 & 0 & 0 & A_{h_2 \rightarrow i_4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right], \end{matrix} \quad (11)$$

где

$$K_b = 8\Gamma_{b \rightarrow i} + u, \quad K_e = 4\Gamma_{e \rightarrow h} + u,$$

$$K_i = 2\Gamma_{i \rightarrow b} + 2\Gamma_{i \rightarrow h} + u,$$

$$K_h = 4\Gamma_{h \rightarrow e} + \Gamma_{h \rightarrow h} + 4\Gamma_{h \rightarrow i} + u$$

и

$$A_{b \rightarrow i_1} = \frac{1 + e^{-il_2 k_2}}{2}, \quad A_{b \rightarrow i_2} = \frac{1 + e^{-il_1 k_1}}{2},$$

$$A_{b \rightarrow i_3} = \frac{1 + e^{-il_2 k_2}}{2}, \quad A_{b \rightarrow i_4} = \frac{1 + e^{-il_1 k_1}}{2},$$

$$A_{e_1 \rightarrow h_1} = \frac{1 + e^{-il_1 k_1}}{2}, \quad A_{e_1 \rightarrow h_2} = \frac{1 + e^{-il_1 k_1}}{2},$$

$$A_{e_2 \rightarrow h_1} = \frac{1 + e^{-il_2 k_2}}{2}, \quad A_{e_2 \rightarrow h_2} = \frac{1 + e^{-il_2 k_2}}{2},$$

$$A_{h_1 \rightarrow h_2} = e^{il_3 k_3}, \quad A_{h_1 \rightarrow i_1} = \frac{1 + e^{il_1 k_1}}{2},$$

$$A_{h_1 \rightarrow i_2} = \frac{1 + e^{il_2 k_2}}{2}, \quad A_{h_2 \rightarrow i_3} = \frac{1 + e^{il_1 k_1}}{2},$$

$$A_{h_2 \rightarrow i_4} = \frac{1 + e^{il_2 k_2}}{2}.$$

Конечные выражения для коэффициентов диффузии в этом случае получаются слишком громоздкими, чтобы их можно было привести в настоящей

статье, однако они могут быть существенно упрощены. Поскольку позиция  $O1'$  ( $2h$ ) является наиболее предпочтительной для абсорбции кислорода, миграционные барьеры из этой позиции достаточно большие. В этой связи значения средней скорости перескоков  $\Gamma_{h \rightarrow i}$  и  $\Gamma_{h \rightarrow e}$  при температурах вплоть до температуры плавления  $\gamma$ -TiAl (1720 K [46]) на 2–3 порядка меньше, чем  $\Gamma_{h \rightarrow h}$ ,  $\Gamma_{e \rightarrow h}$ ,  $\Gamma_{i \rightarrow h}$ ,  $\Gamma_{b \rightarrow i}$  и  $\Gamma_{i \rightarrow b}$ . Это позволяет разложить выражения для  $D_a$  и  $D_c$  в ряд Тейлора в окрестности нуля и ограничиться соответственно нулевым и первым членами разложения. В результате, формулы для приближенных значений  $D'_a$  и  $D'_c$  имеют вид

$$D'_a = \frac{a_0^2}{2} (A_1 + A_2 + A_3)^{-1}, \quad (12)$$

$$D'_c = c_0^2 (B_1 + B_2)^{-1},$$

где

$$A_1 = \frac{1}{\Gamma_{b \rightarrow i}}, \quad A_2 = \frac{4}{\Gamma_{i \rightarrow b} + \Gamma_{i \rightarrow h}}, \quad (13)$$

$$A_3 = -\frac{64\Gamma_{i \rightarrow h}}{3\Gamma_{i \rightarrow b}\Gamma_{h \rightarrow h}},$$

$$B_1 = \frac{3\Gamma_{h \rightarrow h}\Gamma_{i \rightarrow b}(\Gamma_{i \rightarrow b} + \Gamma_{i \rightarrow h} + 4\Gamma_{b \rightarrow i})}{32\Gamma_{b \rightarrow i}\Gamma_{i \rightarrow h}(\Gamma_{i \rightarrow b}\Gamma_{h \rightarrow e} + \Gamma_{i \rightarrow b}\Gamma_{h \rightarrow i} + \Gamma_{i \rightarrow h}\Gamma_{h \rightarrow e})}, \quad (14)$$

$$B_2 = -2\frac{\Gamma_{i \rightarrow b} + \Gamma_{i \rightarrow h}}{\Gamma_{i \rightarrow b}\Gamma_{h \rightarrow e} + \Gamma_{i \rightarrow b}\Gamma_{h \rightarrow i} + \Gamma_{i \rightarrow h}\Gamma_{h \rightarrow e}}.$$

Отметим, что относительная погрешность в оценке  $D_a$  и  $D_c$  при таком упрощении не превышает соответственно 0.7% и 0.8%. Кроме того, такая форма записи позволяет оценить вклады конкретных перескоков в коэффициент диффузии, как и в статистическом методе выше. На рис. 6 приведены значения слагаемых  $A_i$  и  $B_i$  (13), (14) относительно  $a_0^2/2D'_a$  и  $c_0^2/2D'_c$ . Видно, что при температурах ниже 900 К наиболее значимым оказывается вклад  $A_2$ . Таким образом, диффузия кислорода в плоскости (001) определяется, главным образом, его миграцией из позиций Т. Поскольку соответствующие миграционные барьеры достаточно малы ( $T \rightarrow O1' - 0.31$  эВ и  $T \rightarrow O2 - 0.18$  эВ), то кривая  $\ln D_a(T^{-1})$  имеет слабый наклон. Кроме того, она располагается существенно выше кривой  $\ln D_c(T^{-1})$  на рис. 4б. При высоких температурах вклад всех трех слагаемых становится сравнимым, что говорит об активном вовлечении всех перескоков в процесс диффузии кислорода. Необходимо отметить, что в отличие от ранее рассмотренного статистического метода, здесь не принимается во внимание вероятность абсорбции кислорода в Т-позиции, поэтому энергия активации получается значительно ниже (0.24 эВ), чем в предыдущем случае.

Вследствие особенности абсорбции кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl, а именно, отсутствия стабильной позиции внедрения в плоскости (001), проходящей через атомы Ti, слагаемые в выражении для  $D'_c$  имеют более сложный вид (14). Невозможность исключить наиболее медленные перескоки  $h \rightarrow i$  и  $h \rightarrow e$  (рис. 3а) из конечного выражения для  $D'_c$  приводит к тому, что кислород диффундирует вдоль оси  $c$  существенно медленнее, чем вдоль  $a$ . На рис. 6б видно, что слагаемое  $B_1$  играет доминирующую роль в диффузии кислорода в случае температуры ниже примерно 1200 К. При этом в выражение для  $B_1$  входят практически все перескоки, в том числе с большими барьерами. При очень высоких температурах повышается роль слагаемого  $B_2$ , которое также имеет достаточно сложную структуру (14). Все эти факторы способствуют повышению энергии активации вдоль оси  $c$ , которая достигает 1.60 эВ.

Представлялось интересным оценить коэффициенты диффузии в сплаве  $\gamma$ -TiAl, когда наиболее быстрые перескоки через тетраэдрические позиции исключены из рассмотрения. В этом случае формулы для расчета коэффициентов диффузии имеют следующий вид:

$$D_a = \frac{a_0^2}{4} \frac{\Gamma_{e \rightarrow h} \Gamma_{h \rightarrow e} (4\Gamma_{h \rightarrow e} + 3\Gamma_{h \rightarrow h}) (4\Gamma_{h \rightarrow e} + \Gamma_{h \rightarrow h})}{16\Gamma_{h \rightarrow e}^2 (\Gamma_{h \rightarrow h} + \Gamma_{e \rightarrow h}) + \Gamma_{h \rightarrow h}^2 (3\Gamma_{h \rightarrow e} + 8\Gamma_{e \rightarrow h}) + 20\Gamma_{h \rightarrow e} \Gamma_{h \rightarrow h} \Gamma_{e \rightarrow h}}, \tag{15}$$

$$D_c = 4c_0^2 \frac{\Gamma_{e \rightarrow h} \Gamma_{h \rightarrow h} \Gamma_{h \rightarrow e} (4\Gamma_{h \rightarrow e} + \Gamma_{h \rightarrow h})}{16\Gamma_{h \rightarrow e}^2 (\Gamma_{h \rightarrow h} + \Gamma_{e \rightarrow h}) + \Gamma_{h \rightarrow h}^2 (3\Gamma_{h \rightarrow e} + 8\Gamma_{e \rightarrow h}) + 20\Gamma_{h \rightarrow e} \Gamma_{h \rightarrow h} \Gamma_{e \rightarrow h}}.$$

Рассчитанные коэффициенты диффузии по формулам (15) представлены на рис. 7. Видно, что имеет место значительное уменьшение  $D_a$ , хотя кислород по-прежнему диффундирует быстрее вдоль оси  $a$ , чем вдоль  $c$ . Отметим, что коэффициент диффузии  $D_c$  изменяется не столь существенно по сравнению с предыдущим случаем. Таким образом, исключение позиций Т приводит как к резкому понижению как коэффициента диффузии вдоль оси  $a$ , так и к анизотропии диффузии, при этом энергия активации вдоль обоих направлений равна 1.33 эВ, что на 0.30–0.45 эВ выше, чем в статистическом подходе. Полученные значения предэкспоненциального множителя по двум осям  $a$  и  $c$  равны соответственно  $1.6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с и  $0.9 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с. На рис. 8а,б суммируется вся информация о диффузионных характеристиках кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl, полученная в рамках разных подходов и моделей диффузии. Поскольку в поликристаллических образцах наблюдается изотропная диффузия с эффективным коэф-

фициентом, соответствующие значения энергии активации и предэкспоненциального множителя также приведены на рис. 8в.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты расчетов энергии абсорбции и миграции кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl, полученные методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала плотности. Подтверждена нестабильность позиции O1 в центре октаэдра с локальным окружением Ti<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>. Расчет фононных частот в данной позиции показал наличие одной мнимой частоты. Показано, что энергия абсорбции кислорода в искаженной октаэдрической позиции O3 с локальным окружением Ti<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> на 0.05 эВ выше, чем в позиции O2, обогащенной алюминием. Наименьшая энергия абсорбции получена в искаженной октаэдрической позиции O4 с локальным окружением Ti<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>, при этом расчет показал наличие двух мнимых фононных частот.

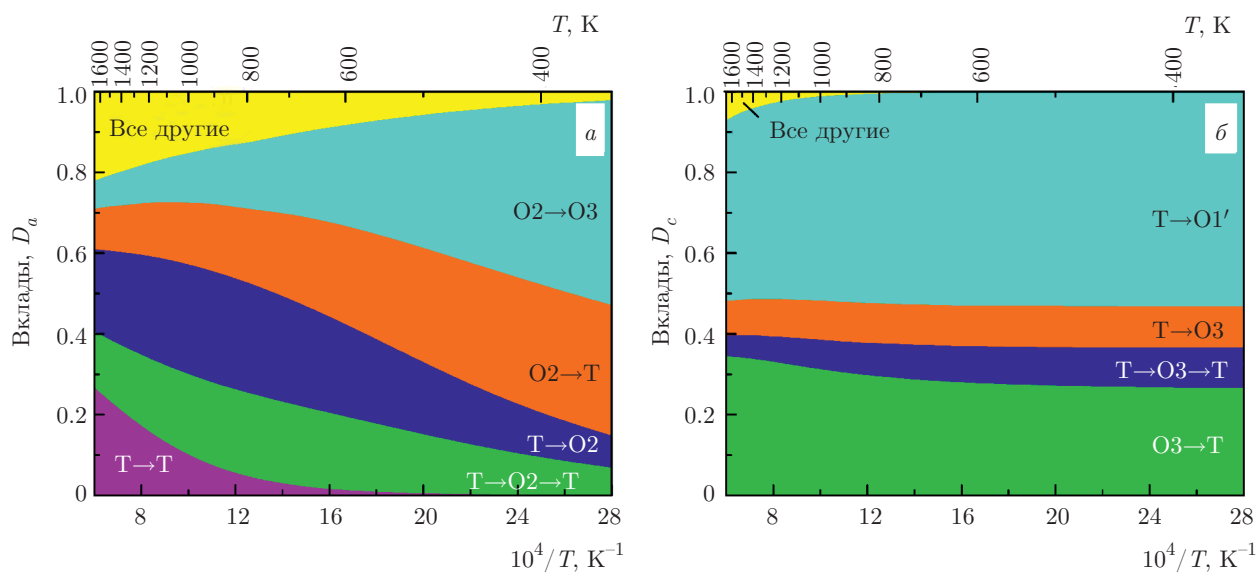


Рис. 5. (В цвете онлайн) Вклады отдельных миграционных путей в коэффициенты диффузии кислорода вдоль осей *a* (а) и *c* (б) в рамках статистического подхода

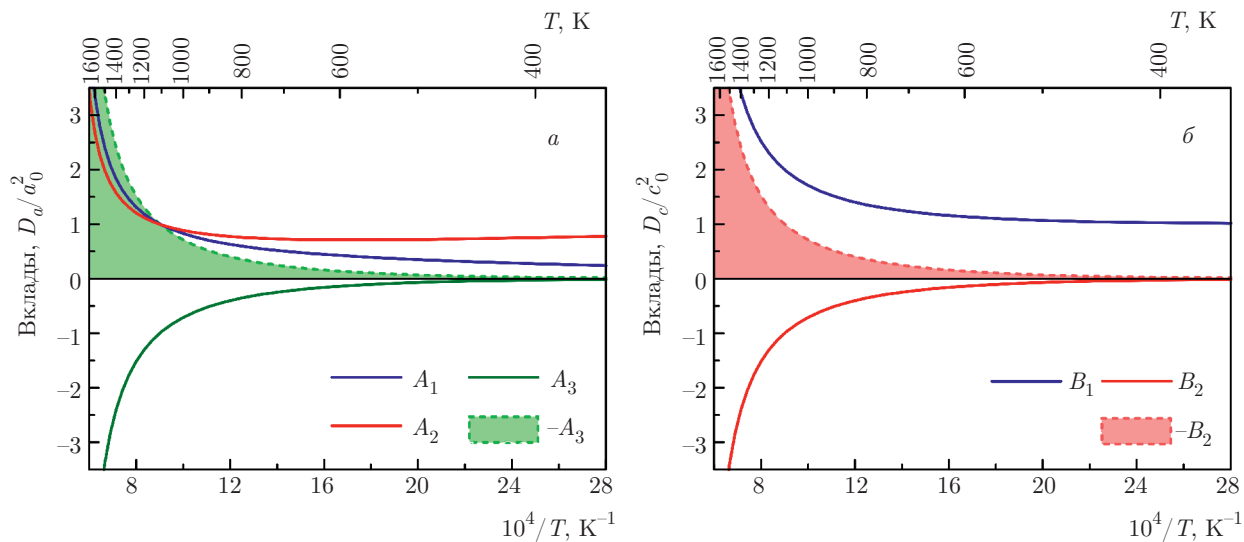


Рис. 6. (В цвете онлайн) Вклады отдельных слагаемых из формулы (12) в коэффициенты диффузии кислорода вдоль осей *a* (а) и *c* (б) в рамках подхода Лэндмана

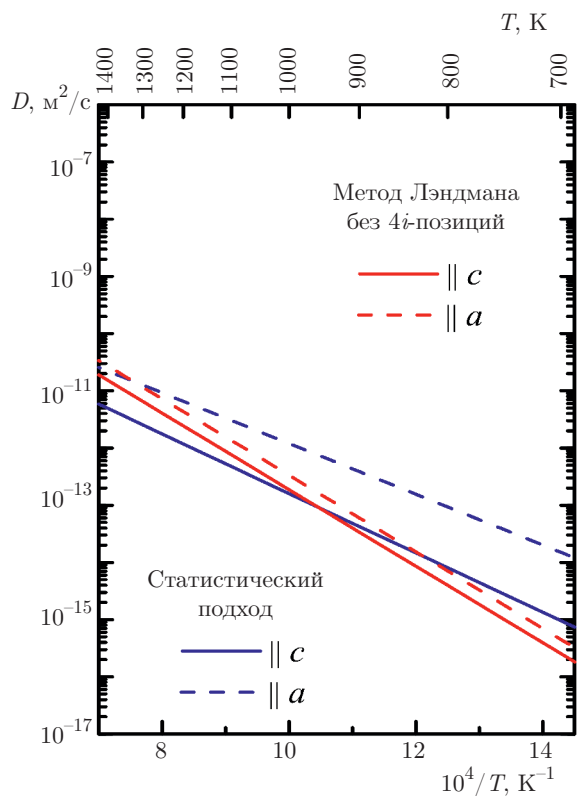


Рис. 7. (В цвете онлайн) Теоретические коэффициенты диффузии вдоль осей *c* и *a*, рассчитанные с использованием статистического подхода (красные линии) и метода Лэндмана после исключения позиций  $T(4i)$  (черные линии)

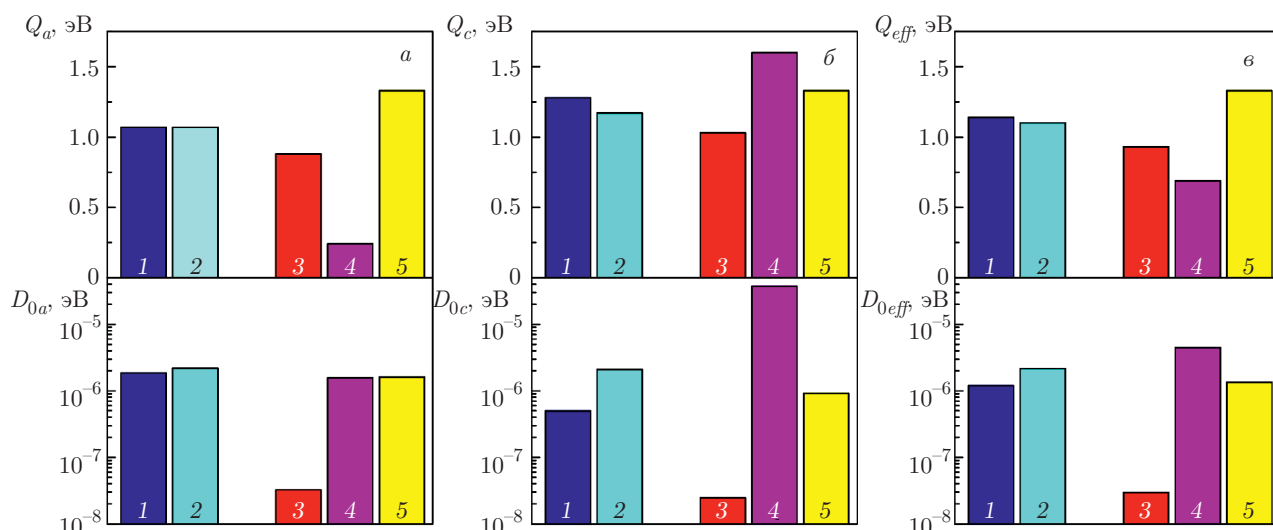
Проведена оценка температурного коэффициента диффузии кислорода в  $\gamma$ -TiAl с использованием двух подходов — статистического [26] и метода Лэндмана [30,31]. В рамках последнего метода получены аналитические выражения для температурного коэффициента диффузии вдоль двух кристаллографических направлений. Показано, что в рамках модели 1, если не учитывается незначительное смещение кислорода из позиции O1 в O1', оба метода дают подобные результаты, хотя анизотропия диффузии более выражена в статистическом подходе. В модели 2, когда рассматривается полный набор позиций внедрения кислорода, включающий O1' и O3, метод Лэндмана приводит к значительному повышению температурного коэффициента диффузии вдоль оси *a* и меньшему значению энергии активации  $Q_a$  по сравнению со статистическим подходом. Проведенный анализ показал, что такое поведение  $D_a$  обусловлено низкими барьерами миграции кис-

лорода из позиций T. Диффузия кислорода вдоль оси *c* характеризуется более высокой энергией активации, поскольку в модели 2 существенным является вклад медленных перескоков из позиции O1'. В то же время вклад медленных перескоков в меньшей степени влияет на диффузию кислорода вдоль оси *a*. Показано, что в статистическом подходе влияние моделей диффузии не столь существенно, что может быть связано с учетом вероятности занятости рассмотренных позиций внедрения. Установлено, что исключение из рассмотрения позиций T в методе Лэндмана, способствующее ограничению вклада в диффузию путей с низкими барьерами, позволяет получить результаты, удовлетворительно согласующиеся с данными статистического подхода.

К сожалению, в настоящее время нет экспериментальных данных по диффузии кислорода в сплаве  $\gamma$ -TiAl. Это обусловлено следующими факторами. Во-первых, измерения коэффициента диффузии должны проводиться на чистых образцах, однако в сплавах всегда присутствуют примеси. Во-вторых, хотя растворимость кислорода в  $\gamma$ -TiAl низкая, но даже небольшое его количество приводит к формированию включений оксидов титана и алюминия [47]. В этой связи необходимо контролировать концентрацию кислорода в сплаве, что представляется крайне сложным, когда речь идет о переходе кислорода из газовой фазы. В этой связи методы на основе функционала электронной плотности являются полезным инструментом для решения задач, связанных с диффузией примесей внедрения.

**Финансирование.** Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-03-00064\_а), а также в рамках проекта П.23.2.8 Института физики прочности и материаловедения СО РАН и программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета. Численные расчеты проводились на суперкомпьютерах SKIF-Cyberia в Томском государственном университете и Lomonosov в Московском государственном университете [48].





**Рис. 8.** (В цвете онлайн) Энергии активации (верхняя панель) и предэкспоненциальные множители (нижняя панель) для диффузии вдоль осей  $a$  ( $a$ ) и  $c$  ( $б$ ), а также их эффективные значения ( $в$ ), полученные в рамках двух подходов и моделей диффузии: 1 — статистический подход (модель 1), 2 — метод Лэндмана (модель 1), 3 — статистический подход (модель 2), 4 — метод Лэндмана (модель 2), 5 — то же, что 4, но без позиций Т

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Yamaguchi and Y. Umakoshi, *Progr. Mater. Sci.* **34**, 1 (1990).
2. Y. W. Kim, *JOM* **46**, 30 (1994).
3. M. Yamaguchi, H. Inui, and K. Ito, *Acta Mater.* **48**, 307 (2000).
4. E. A. Loria, *Intermetallics* **9**, 997 (2001).
5. S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr et al., *Oxid. Met.* **38**, 425 (1992).
6. M. Schmitz-Niederau and M. Schütze, *Oxid. Met.* **52**, 225 (1999).
7. S. Taniguchi, H. Juso, and T. Shibata, *Oxid. Met.* **49**, 325 (1998).
8. T. Narita, T. Izumi, M. Yatagai et al., *Intermetallics* **8**, 371 (2000).
9. S. Taniguchi, Y. C. Zhu, K. Fujita et al., *Oxid. Met.* **58**, 375 (2002).
10. P. Pérez, J. A. Jiménez, G. Frommeyer et al., *Mater. Sci. Eng. A* **284**, 138 (2000).
11. K. Maki, M. Shioda, M. Sayashi et al., *Mater. Sci. Eng. A* **153**, 591 (1992).
12. B. G. Kim, G. M. Kim, and C. J. Kim, *Scripta Metall. Mater.* **33**, 1117 (1995).
13. J. C. Woo, S. K. Varma, and R. N. Mahapatra, *Metall. Mater. Trans. A* **34A**, 2263 (2003).
14. F. P. Ping, Q. M. Hu, A. V. Bakulin et al., *Intermetallics* **68**, 57 (2016).
15. T. K. Roy, R. Balasubramaniam, and A. Ghosh, *Metall. Mater. Trans. A* **27A**, 3993 (1996).
16. S. Y. Liu, J. X. Shang, F. H. Wang et al., *Phys. Rev. B* **79**, 075419 (2009).
17. H. Li, S. Wang, and H. Ye, *J. Mater. Sci. Technol.* **25**, 569 (2009).
18. Y. Song, J. H. Dai, and R. Yang, *Surf. Sci.* **606**, 852 (2012).
19. А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, Ц. М. Ху и др., *ЖЭТФ* **147**, 292 (2015).
20. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, Q. M. Hu et al., *Comput. Mater. Sci.* **97**, 55 (2015).
21. А. М. Латышев, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова и др., *ЖЭТФ* **150**, 1140 (2016).
22. А. М. Латышев, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, *ФТТ* **59**, 1828 (2017).
23. Y. Koizumi, M. Kishimoto, Y. Minamino et al., *Phil. Mag.* **88**, 2991 (2008).
24. А. В. Бакулин, А. М. Латышев, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **152**, 164 (2017).

25. C. Y. Zhao, X. Wang, and F. H. Wang, *Adv. Mater. Res.* **304**, 148 (2011).
26. Y. A. Bertin, J. Parisot, and J. L. Gacougnolle, *J. Less Common Met.* **69**, 121 (1980).
27. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, and S. S. Kulkov, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* **6**, 20 (2018).
28. H. H. Wu and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 045504 (2011).
29. H. Wu, *Oxygen Diffusion Through Titanium and Other HCP Metals*, University of Illinois, Urbana, Illinois (2013).
30. U. Landman and M. F. Shlesinger, *Phys. Rev. B* **19**, 6207 (1979).
31. U. Landman and M. F. Shlesinger, *Phys. Rev. B* **19**, 6220 (1979).
32. D. Connétable, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 12215 (2019).
33. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
34. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
35. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
36. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
37. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
38. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
39. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
40. K. Tanaka, *Philos. Mag. Lett.* **73**, 71 (1996).
41. J. Braun and M. Ellner, *Metall Mater Trans. A* **32A**, 1037 (2001).
42. Bilbao Crystallographic Server, Bilbao: University of the Basque Country. URL: [http://www.cryst.ehu.es/cryst/get\\_wp.html](http://www.cryst.ehu.es/cryst/get_wp.html) (дата обращения 23.10.2019).
43. D. Connétable and M. David, *J. Alloys Comp.* **772**, 280 (2019).
44. K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Björkman et al., *Science* **351**, aad3000 (2016).
45. T. Heumann, *Diffusion in Metallen: Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinmetallen und Legierungen*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
46. V. V. Kurbatkina, in *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products*, ed. by I. P. Borovinskaya, A. A. Gromov, E. A. Levashov et al., Elsevier, Amsterdam (2017), p. 392.
47. H. J. Seifert, A. Kussmaul, and F. Aldinger, *J. Alloys Comp.* **317–318**, 19 (2001).
48. Вл. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. И. Соболев и др., *Открытые системы* **7**, 36 (2012).