

## АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$

*Л. С. Чумакова*<sup>а, 1</sup>, *А. В. Бакулин*<sup>б</sup>, *С. Е. Кулькова*<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

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

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности впервые рассчитана атомная и электронная структура границы раздела  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Определены значения энергии адгезии в зависимости от плоскости разрыва. Показано, что работа отрыва по ближайшему к интерфейсу межплоскостному промежутку в силициде титана существенно меньше, чем работа отрыва на интерфейсе.

The atomic and electronic structure of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$  interface was calculated for the first time by the method of projected augmented waves within the electron density functional theory. The values of the adhesion energy are determined depending on cleavage plane. It is shown that the work of separation obtained for the plane passing through the interplanar distance closest to the interface in titanium silicide is significantly less than that at the interface.

PACS: 68.35.-p; 71.15.Nc; 82.33.Pt

### ВВЕДЕНИЕ

Современные жаропрочные сплавы, основанные на твердорастворном и дисперсионном упрочнении, уже не могут в полной мере удовлетворить требованиям, предъявляемым к изделиям авиакосмической техники ответственного назначения, например, к лопаткам газотурбинных двигателей. В этой связи актуальной задачей является разработка жаропрочных материалов нового поколения с более высокой рабочей температурой. Интерметаллические сплавы на основе титана и алюминия на протяжении многих лет привлекают внимание как экспериментаторов, так и теоретиков, поскольку они являются перспективными для высокотемпературных приложений, так как обладают хорошим соотношением прочности и веса [1, 2]. Основным недостатком сплавов Ti–Al остается недостаточная коррозионная стойкость при высоких температурах. Известно, что на поверхности сплава  $\gamma$ -TiAl формирующаяся оксидная шкала имеет многослойную структуру и, как правило, состоит из обогащенных слоев  $\text{TiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также смешанных слоев, при этом оба оксида формируются практически одновременно и растут вдоль своих оптимальных направлений роста [2, 3]. Формирование плотного оксидного слоя  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  со структурой корунда обеспечивает эффективный барьер для диффузии кислорода к подложке алюминия. Поскольку

---

<sup>1</sup>E-mail: chumakova.lora@mail.ru

с увеличением концентрации титана в сплаве Ti–Al химическая активность алюминия снижается, то интерфейсы с оксидами титана имеют большую стабильность [2]. В эксперименте наблюдается отслаивание и частичное осыпание внешних слоев оксидной пленки. Изучение влияния кремния на коррозионную стойкость сплава  $\gamma$ -TiAl показало, что образование пленки силицида титана состава  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и наличие обогащенных алюминием слоев приводит к образованию  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который подавляет дальнейшее окисление и способствует значительному повышению коррозионной стойкости сплава [4, 5]. Другие авторы считают, что кремний оказывает негативное влияние, поскольку соединение  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  является хрупким [6], что может приводить к растрескиванию и отслаиванию оксидной пленки. В то же время совместное легирование Nb и Si улучшает стойкость  $\gamma$ -TiAl к окислению. Кроме того, добавление кремния в Al-обогащенные покрытия также демонстрирует повышение стойкости сплава TiAl к окислению [7, 8].

Представляется достаточно сложным экспериментально установить ключевые факторы, которые можно связать с улучшением коррозионной стойкости сплавов Ti–Al. Однако одной из таких характеристик является прочность образующихся при окислении границ раздела. Недавно в наших работах [9, 10] рассматривались интерфейсы TiAl/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , и было установлено, что на кислородном окончании оксида адгезия достигает 10–11 Дж/м<sup>2</sup>. Поскольку  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  формируется на внутреннем интерфейсе оксид/сплав, то представляется интересным изучить адгезионные свойства образующихся границ раздела с силицидом титана. В этой связи целью данной работы является изучение атомной структуры и адгезионных свойств границ раздела  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$  в зависимости от конфигурации контакта.

## ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Расчеты атомной и электронной структуры границы раздела  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$  проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плосковолновом базисе [11, 12]. На интерфейсе поверхностная ячейка  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(3 \times 3)$  с параметром 14,298 Å совмещалась с ячейкой  $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)-(2 \times 2)$ , параметр которой равен 14,933 Å (рис. 1). Поскольку модуль Юнга оксида в 1,5 раза больше, чем силицида, то параметры интерфейса соответствовали параметрам оксида. В этом случае пленка силицида титана оказывается сжатой в плоскости интерфейса на 4,3%. Энергия

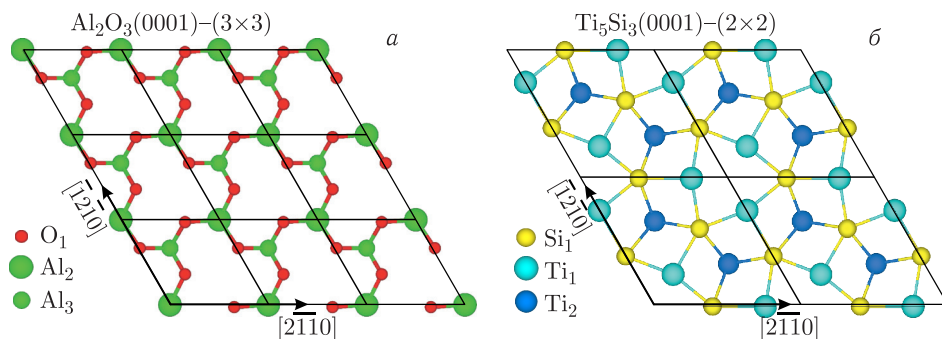


Рис. 1. Атомная структура поверхностей  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(3 \times 3)$  (а) и  $\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)-(2 \times 2)$  (б)

обрезания была равна 550 эВ. В расчетах использовалась  $\Gamma$ -центрированная сетка  $k$ -точек  $2 \times 2 \times 1$ .

Энергия отрыва рассчитывалась по формуле

$$W_{\text{sep}} = (E(\text{Al}_2\text{O}_3) + E(\text{Ti}_5\text{Si}_3) - E(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3))/S, \quad (1)$$

где  $E(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3)$  — полная энергия суперячейки, содержащей пленки оксида и силицида;  $E(\text{Al}_2\text{O}_3)$  и  $E(\text{Ti}_5\text{Si}_3)$  — полные энергии той же ячейки, но содержащей только пленки оксида или силицида, а  $S$  — площадь границы раздела.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку кислородное окончание поверхности (0001) оксида алюминия всегда демонстрирует максимальное значение работы отрыва [13], а атомный слой (0001) силицида, образованный только атомами титана, содержит в три раза меньше атомов, чем смешанный TiSi-слой [14], то из шести возможных границ раздела имеет смысл рассматривать только интерфейс  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_\text{O}/\text{Ti}_5\text{Si}_3(0001)_{\text{TiSi}}$  (рис. 1). Так как модель границы раздела является полукоррелированной, то для определения точного значения работы отрыва необходимо рассчитывать значения  $W_{\text{sep}}$  для разного взаимного расположения пленок. Далее для краткости направления [2-1-10] и [-12-10] будем обозначать  $x$  и  $y$ . Очевидно, что изменение полной энергии системы, а следовательно, работы отрыва, носит периодический характер при смещении вдоль направления  $x$  или  $y$ . Период изменения энергии равен  $1/6$  от планарного размера ячейки из-за соответствующей модели интерфейса. Кроме того, из-за слабого влияния атомов алюминия второго от интерфейса слоя можно утверждать, что  $W_{\text{sep}}(x, y) \approx W_{\text{sep}}(y, x)$ . Результаты таких расчетов приведены на рис. 2. Проведенные оценки показали, что работа отрыва изменяется в диапазоне от 7,9 до 8,3 Дж/м<sup>2</sup>. Наибольшее значение получено для смещений (0,14; 0,03) и (0,03; 0,14), а наименьшее соответствует смещению (0,15; 0,15). Отметим, что сравнительный анализ межатомных связей этих конфигураций показал, что критическим для прочности интерфейса является взаимодействие O–Ti. В частности, на интерфейсе с максимальной адгезией имеется 31 связь O–Ti, тогда как на интерфейсе с минимальным значением  $W_{\text{sep}}$  только 23, при этом число связей O–Si изменяется только на две.

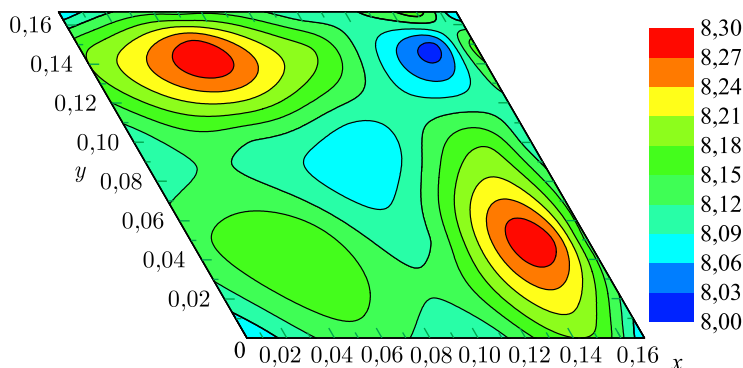


Рис. 2. Зависимость адгезии от взаимного расположения контактирующих поверхностей

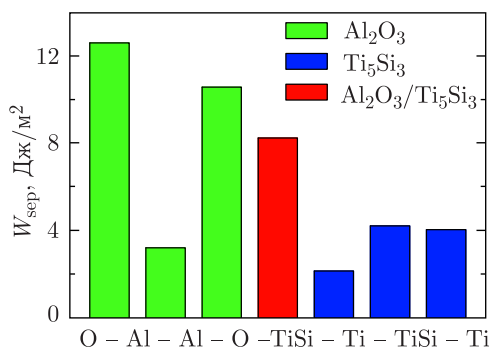


Рис. 3. Значения  $W_{\text{sep}}$  на интерфейсе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$  в зависимости от положения плоскости разрыва

Для конфигурации с максимальной работой отрыва были рассчитаны значения  $W_{\text{sep}}$  в зависимости от плоскости разрыва (рис. 3). Видно, что работа отрыва уменьшается практически в два раза по сравнению со значением, полученным на интерфейсе, если плоскость разрыва проходит через силицид титана. В то же время энергия разрыва пленки оксида сильно зависит от положения плоскости разрыва и является наименьшей для плоскости, проходящей между двумя алюминиевыми слоями. В целом работа отрыва на интерфейсе значительно превосходит значение, полученное при разрыве структуры по ближайшему к интерфейсу межплоскостному промежутку в силициде титана. Отметим, что в объеме  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наименьшая энергия разрыва для плоскости (0001) составляет примерно 4,0 и 3,1 Дж/м<sup>2</sup>, что соответствует значениям  $W_{\text{sep}}$  в сплавах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено первопринципное изучение адгезионных свойств границы раздела  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$  в зависимости от ее конфигурации. Установлено, что химическая связь на интерфейсе определяется конкуренцией взаимодействий O-Ti и O-Si, при этом первый вклад является доминирующим фактором, определяющим повышение адгезии. Для контакта с максимальной адгезией проведены расчеты работы отрыва в зависимости от плоскости разрыва. Показано, что работа отрыва на интерфейсе значительно превосходит значения для плоскостей, проходящих по ближайшему к интерфейсу межплоскостному промежутку, в силициде титана и между Al-слоями в оксиде алюминия. Таким образом, образование границ раздела  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_5\text{Si}_3$  не приводит к понижению прочности интерфейсных структур, образующихся при окислении сплавов Ti-Al, легированных кремнием.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00078). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере «СКИФ Cyberia» в Томском государственном университете.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dowling W. E., Donlon W. T., Allison J. E. High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI. Pittsburgh: MRS, 1995.
2. Li Z., Gao W. High Temperature Corrosion of Intermetallics // Intermetallics Research Progress. New York: Nova Science Publ., 2008.

3. Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F. High Temperature Oxidation Behavior and Research Status of Modifications on Improving High Temperature Oxidation Resistance of Titanium Alloys and Titanium Aluminides: A Review // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 685. P. 784; <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S09255838816319351>.
4. Li X. Y., Taniguchi S., Matsunaga Y., Nakagawa K., Fujita K. Influence of Siliconizing on the Oxidation Behavior of a  $\gamma$ -TiAl Based Alloy // *Intermetallics*. 2003. V. 11. P. 143; <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979502001930>.
5. Weihao X., Liang Z., Hui ren J. Effects of Si on High Temperature Oxidation Resistance of TiAl Alloy // *J. Beijing Univ. Aeronautics Astronautics*. 2006. V. 32. P. 365.
6. Jiang H. R., Wang Z. L., Ma W. S., Feng X. R., Dong Z. Q., Zhang L., Liu Y. Effects of Nb and Si on High Temperature Oxidation of TiAl // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2008. V. 18. P. 512; <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632608600904>.
7. Swadźba R., Swadźba L., Mendala B., Witala B., Tracz J., Marugi K. Characterization of Si-Aluminide Coating and Oxide Scale Microstructure Formed on  $\gamma$ -TiAl Alloy During Long-Term Oxidation at 950 °C // *Intermetallics*. 2017. V. 87. P. 81; <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979516307725>.
8. Huang J., Zhao F., Cui X., Wang J., Xiong T. Long-Term Oxidation Behavior of Silicon-Aluminizing Coating with an In-Situ Formed  $Ti_5Si_3$  Diffusion Barrier on  $\gamma$ -TiAl Alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 582. P. 152444; <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433222000277>.
9. Бакулин А. В., Кульков С. С., Кулькова С. Е. Адгезионные свойства границы раздела TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Изв. вузов. Физика*. 2020. Т. 63, № 5. С. 3; <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42952362>.
10. Бакулин А. В., Кульков С. С., Кулькова С. Е. Влияние металлических и оксидных промежуточных слоев на адгезионные свойства границы раздела Ti<sub>3</sub>Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Изв. вузов. Физика*. 2021. Т. 64, № 4. С. 24; <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=45698002>.
11. Blöchl P. E. Projector Augmented-Wave Method // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. P. 17953; <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
12. Kresse G., Joubert D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. P. 1758; <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
13. Hocker S., Bakulin A., Lipp H., Schmauder S., Kulkova S. Atomistic Simulations of Metal-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interfaces // *Handbook of Mechanics of Materials*. Singapore: Springer, 2019. P. 199; [https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-981-10-6884-3\\_9](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-981-10-6884-3_9).
14. Чумакова Л. С., Бакулин А. В., Кулькова С. Е. Электронная структура и механические свойства Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> // *ЖЭТФ*. 2022. Т. 161, вып. 6. С. 874; <http://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/r/index/r/161/6/p874?a=list>.

Получено 31 января 2023 г.