

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА АДГЕЗИЮ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА TiAl/Al₂O₃

А. В. Бакулин^{a*}, А. С. Кульков^b, С. Е. Кулькова^{a,b}

^a Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук
634055, Томск, Россия

^b Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 21 марта 2023 г.,
после переработки 4 мая 2023 г.
Принята к публикации 4 мая 2023 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала плотности изучено влияние примесей замещения на адгезию на границе раздела TiAl(111)/Al₂O₃(0001) с кислородным окончанием оксида. Показано, что переходные металлы и некоторые *s,p*-элементы, замещающие интерфейсный атом титана, приводят к уменьшению адгезии, тогда как элементы VB и VIB групп на Al-подрешетке незначительно усиливают химическую связь на границе раздела. Рассчитанные локальные плотности электронных состояний, распределения зарядовой плотности, заселенности перекрывания для связей интерфейсных атомов и другие электронные характеристики позволили выявить ключевые факторы, влияющие на адгезию на границе раздела сплав–оксид. Установлена корреляция между влиянием примеси на энергию связи на внутренней и внешней границах раздела. Сопоставление результатов с данными для границы раздела с обогащенным титаном сплавом Ti₃Al показывает, что прочность интерфейса ослабевает с понижением содержания Ti в сплаве.

DOI: 10.31857/S0044451023090110
EDN: KDVKJB

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе интерметаллида γ -TiAl широко применяются в аэрокосмической, авиационной, морской, автомобильной, химической промышленности благодаря их хорошим механическим свойствам и, в частности, низкой плотности и высокому сопротивлению ползучести [1, 2]. В то же время недостаточная стойкость к окислению при температурах выше 800°C ограничивает технологическое применение γ -TiAl. Основной причиной, как показано в ряде экспериментальных работ [1–4], является рост смешанных оксидных слоев TiO₂ и Al₂O₃. Для повышения стойкости сплава γ -TiAl к окислению используются разные методики, в том числе легирование одним или даже несколькими элементами. Хотя результаты, полученные в разных работах, являются противоречивыми относительно влияния неко-

торых легирующих элементов, наиболее подходящими для повышения стойкости сплава к окислению считаются Nb, Ta, W и Si [5]. В то же время проблема целенаправленного выбора легирующих добавок или их комбинаций остается до конца не решенной. Отметим, что модификация поверхности сплава, а также защитные покрытия также используются для повышения коррозионной стойкости [6–11]. Например, для сплава γ -TiAl были предложены диффузионные покрытия на основе кремния и обогащенных алюминием слоев [11, 12] и ссылки в них.

Для понимания путей повышения стойкости сплавов TiAl к окислению необходимо изучение механизмов окисления поверхности и диффузии кислорода. Изучение адсорбции кислорода на поверхности сплавов TiAl проводилось в работах [13–21], а диффузия кислорода исследовалась в [22–28] с использованием нескольких подходов (статистического и метода Ландмана) для оценки температурного коэффициента диффузии. Прочность и стабильность интерфейсов TiAl/оксид рассматривалась в работах [29–35]. Например, в работе [29] рассчитывалась адгезия на границе

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

раздела $\text{TiAl}(110)_{\text{Al}}/\text{TiO}_2(110)_{\text{O}}$ в зависимости от конфигурации контакта. Были получены значения адгезии 0.580–1.644 Дж/м² для пяти конфигураций интерфейса. Наименьшие значения были рассчитаны для двух конфигураций границы раздела между оксидом и сплавом, оканчивающимся алюминием. В то же время в случае трех других конфигураций атомы кислорода располагаются ниже интерфейсного слоя алюминия. В этой связи неясно, для какой плоскости разрыва проводились расчеты адгезии в [29]. Кроме того, авторы данной работы продемонстрировали, что Ti-вакансия приводит к ослаблению прочности на интерфейсе, тогда как легирование Nb способствует взаимодействию O–Al, что может улучшить стойкость к окислению. В работе [30] проводилось изучение влияния легирующих элементов на адгезионные свойства границы раздела $\text{TiAl}(110)_{\text{Ti}}/\text{TiO}_2(110)_{\text{O}}$. Существенно большее значение, равное 4.996 Дж/м², было получено для данной границы раздела. Авторы [30] установили, что Y, Nb и Pd из всех рассмотренных примесей являются наиболее подходящими для усиления химической связи между оксидом и сплавом TiAl.

Характеристики связи на интерфейсе $\text{TiAl}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ изучались в [31]. Полученные результаты показали, что адгезия на интерфейсе между сплавом и оксидом с Al-окончанием значительно ниже (1.05 Дж/м²), чем с O-окончанием (4.04 Дж/м²). В [31] было указано, что образование ионных связей на границе раздела является ключевым фактором для повышения адгезии. Поскольку легирование может эффективно улучшить химическую связь между Al_2O_3 и сплавами TiAl и, следовательно, повысить стойкость последних к окислению, то влияние переходных металлов VB и VIB групп на адгезионные свойства γ -TiAl и α_2 -Ti₃Al с Al_2O_3 было недавно изучено в [32]. Была выявлена тесная связь между стабильностью, адгезией и электронными свойствами границ раздела TiAl/Al₂O₃. Авторы [32] установили, что лишь Nb повышает адгезию на TiAl/Al₂O₃, тогда как все VB элементы оказывают одинаковое влияние на адгезию на Ti₃Al/Al₂O₃. Однако значения адгезии, приведенные в [32] для идеальных границ раздела TiAl/Al₂O₃ с O-окончанием оксида (–0.16 Дж/м² (Ti₃Al) и 3.68 Дж/м² (TiAl) [32]), значительно ниже, чем полученные в работах [33, 34], и значений 4.29 Дж/м² и 5.01 Дж/м², рассчитанных в [32] для этих же границ раздела с более толстой оксидной пленкой. В то же время значения 11.02 Дж/м² (Ti₃Al/Al₂O₃(0001)) и

10.43 Дж/м² (TiAl/Al₂O₃(0001)) были получены в работах [33, 34]. Таким образом, наблюдается противоположная тенденция в изменении адгезии с понижением содержания титана в сплаве, к тому же отрицательное значение адгезии указывает на нестабильность интерфейса Ti₃Al/Al₂O₃(0001). Необходимо подчеркнуть, что значения 8.75–9.73 Дж/м² были получены для Al(111)/Al₂O₃(0001) в [36]. В случае интерфейса TiAl/Al₂O₃(0001) предпочтительность fcc-конфигурации металлической пленки на поверхности оксида не изменяется, но повышается прочность границы раздела. Значение адгезии, равное 1.19 Дж/м² [34], полученное для TiAl(111)/Al₂O₃(0001)_{Al}, находится в хорошем согласии со значением порядка 1.05 Дж/м² [31]. В целом причина резкого снижения адгезии на TiAl/Al₂O₃(0001)_{Al} по сравнению с границей раздела с кислородным окончанием оксида связана с ослаблением связей O–Al, уменьшением числа связей O–Ti и, как следствие, со снижением ионного вклада в химическую связь. Адгезия на границе Ti₃Al(0001)/Al₂O₃(0001)_{Al} (1.78 Дж/м² [33]) также несколько выше, чем на границе раздела со сплавом TiAl. Кроме того, в [33] показано, что все рассмотренные примеси 4d-периода, занимающие Ti- или Al-подрешетку, в основном приводят к снижению адгезии. Повышение адгезии обнаружено только для элементов групп IVB–VIB на Al-подрешетке, однако последние предпочитают замещать титан. Мы надеемся, что подобное влияние примесей остается справедливым и для интерфейса TiAl(111)/Al₂O₃(0001). Поскольку в работе [32] использовалась структура интерфейса с большим несоответствием параметров поверхностных структур, то необходимы дополнительные расчеты атомной структуры легированного интерфейса в рамках более корректной модели. Таким образом, цель настоящей работы состоит в систематическом изучении влияния примесей на атомную и электронную структуры легированной границы раздела TiAl(111)/Al₂O₃(0001) методом *ab initio* в рамках теории функционала плотности (DFT).

2. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Для расчета атомной и электронной структуры интерфейса TiAl(0001)/Al₂O₃(111) использовался метод проекционных присоединенных волн (PAW) в плоско-волновом базисе [37, 38] с обобщенным градиентным приближением (GGA–PBE) для обменно–корреляционного функционала [39]. Тео-

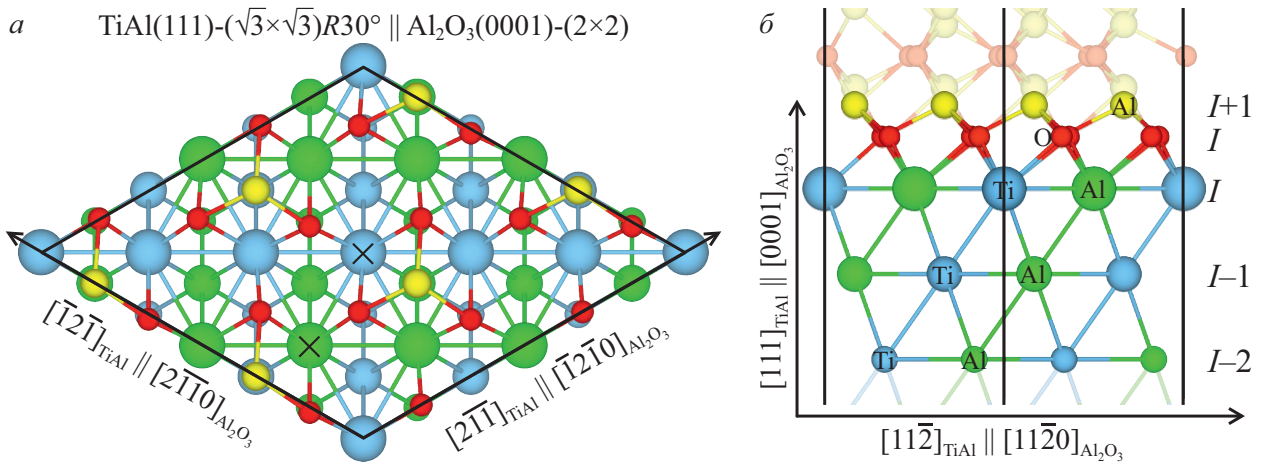


Рис. 1. Атомная структура fcc-конфигурации интерфейса между пленками $\text{TiAl}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(2 \times 2)$: вид сверху (а); вид сбоку (б) в плоскости $(1\bar{1}0)$. Символы I , $I \pm 1$ и $I - 2$ означают атомы интерфейсного, второго и третьего от интерфейса слоев. Положения примесных атомов на Ti- и на Al-подрешетке в интерфейсном слое показаны крестиками

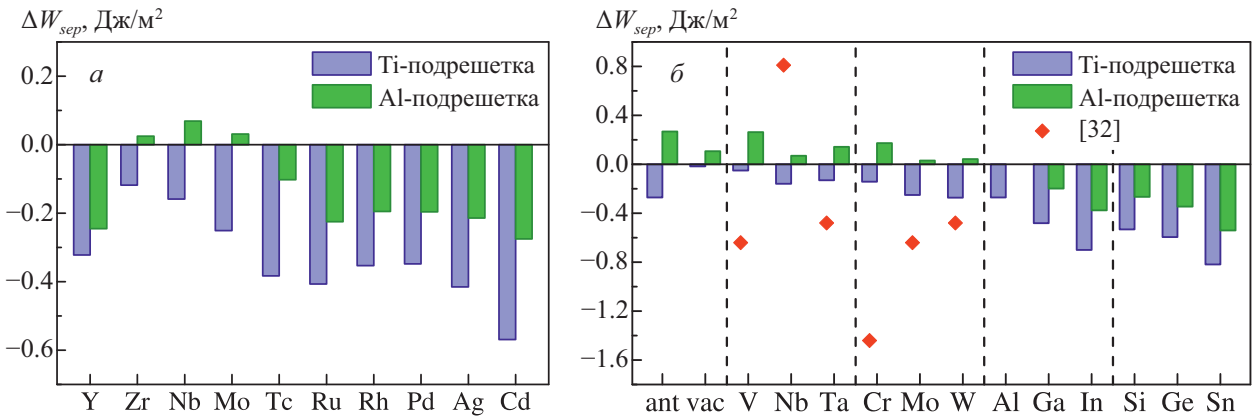


Рис. 2. Изменение работы отрыва для легированного интерфейса $\text{TiAl}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_O$ по сравнению с идеальным в зависимости от типа примеси: 4d-переходные металлы (а); металлические вакансии и антисайты в интерфейсном слое, а также изоэлектронные элементы групп VB и VIB, IIIA и IVA (б)

решеточные параметры решетки Al_2O_3 ($a = 4.808 \text{ \AA}$, $c = 13.118 \text{ \AA}$) и сплава TiAl ($a = 3.977 \text{ \AA}$, $c = 4.081 \text{ \AA}$) хорошо согласуются с экспериментальными [40, 41]. Для построения границы раздела совмещались поверхностные ячейки $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)-(2 \times 2)$ и $\text{TiAl}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, как и в работе [34]. В результате различие параметров поверхностных решеток (9.616 и 9.826 \AA) составляет менее 2.2%. В расчетах использовался параметр решетки оксида, а параметр решетки сплава уменьшался в плоскости границы раздела, но увеличивался в перпендикулярном направлении. Каждый атомный слой пленки сплава имеет стехиометрический состав и образован шестью атомами титана и шестью атомами алюминия. Расчетная ячейка состоит

из 124 атомов в случае кислородного окончания оксида. Структура пленки Al_2O_3 была подробно описана в многочисленных работах [32–34, 36]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось по Γ -центрированной сетке k -точек $3 \times 3 \times 1$. В разложении электронных волновых функций были взяты плоские волны с кинетическими энергиями до 550 эВ. Сходимость электронной структуры достигалась, когда разница полных энергий между двумя итерациями была менее 10^{-5} эВ. Релаксация положений атомов интерфейсных слоев проводилась до достижения сил на атомах, не превышающих 0.01 эВ/\AA . Для получения дополнительной информации об интерфейсных электронных характеристиках, таких как заселенность перекрывания

орбиталей и зарядовые состояния интерфейсных атомов, был использован метод DDEC6 [42–44].

Идеальная энергия адгезии или работа отрыва (W_{sep}) на границе раздела сплав–оксид, оценивалась как

$$W_{sep} = [E(\text{TiAl}) + E(\text{Al}_2\text{O}_3) - E(\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3)]/S, \quad (1)$$

где $E(\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ — полная энергия суперячейки, содержащей пленки оксида и сплава, $E(\text{TiAl})$ и $E(\text{Al}_2\text{O}_3)$ — полные энергии той же суперячейки, содержащей одну пленку сплава или оксида соответственно, а S — площадь интерфейса. Большие положительные значения W_{sep} , согласно (1), означают более сильную адгезию на границе раздела.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Влияние примеси на адгезию

Для интерфейса $\text{TiAl}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ в нашей ранней работе [34] рассматривались три конфигурации (top, hcp и fcc) контактов с Al-, Al2- и O-окончанием поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Конфигурация fcc, схематически представленная на рис. 1, является наиболее энергетически предпочтительной для границы раздела сплава с кислородным окончанием оксида алюминия. На рис. 1а крестиками показаны положения примесных атомов, замещающих Ti или Al в интерфейсном слое сплава. Мы будем рассматривать влияние примеси только в случае данной fcc-конфигурации, которая характеризуется наибольшим значением работы отрыва.

Отметим, что примеси рассматривались на обеих подрешетках в интерфейсном слое сплава из-за возможности их сегрегации к границе раздела. На рис. 2а видно, что переходные $4d$ металлы (ПМ) и элементы IIIA и IVA групп, замещающие титан, приводят к уменьшению работы отрыва, однако уменьшение W_{sep} менее выражено для Zr, Nb и Mo. Как и в случае границы раздела $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_\text{O}$ [33], работа отрыва уменьшается с заполнением d -зоны примесного элемента $4d$ -периода. Исключением является Y, для которого уменьшение W_{sep} больше, чем для Zr, Nb и Mo, но меньше, чем для других элементов $4d$ -периода. Примеси, замещающие алюминий, влияют на W_{sep} так же, как и в случае $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_\text{O}$ [33] — только Zr, Nb и Mo незначительно повышают прочность интерфейса.

Несколько слов следует сказать о влиянии изоэлектронных металлов групп VB и VIB и антиструк-

турных дефектов. На рис. 2б видно, что металлы групп VB и VIB и антисайты Ti на Al-подрешетке приводят к увеличению работы отрыва, тогда как антисайты алюминия и элементы групп IIIA и IVA уменьшают ее. Титановые вакансии также приводят к незначительному снижению W_{sep} , а Al-вакансия, напротив, к увеличению прочности интерфейса на 0.1 Дж/м^2 . Необходимо подчеркнуть, что настоящие результаты находятся в качественном согласии с результатами работы [32]. Как видно на рис. 2б, рассмотренные в [32] примеси приводят к снижению интерфейсной прочности, за исключением Nb, который увеличивает адгезию примерно на 0.8 Дж/м^2 . Максимальное понижение адгезии наблюдается для V и Cr в [32], тогда как настоящие расчеты указывают на противоположную тенденцию. Отметим также, что элементы VB группы в случае интерфейса со сплавом Ti_3Al [32] приводят к одинаковому изменению адгезии. Напомним, что для идеальной границы раздела $\text{TiAl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ адгезия равна 3.68 Дж/м^2 [32], что значительно меньше, чем значения, рассчитанные нами для разных конфигураций металлической пленки (9.97 – 10.43 Дж/м^2 [34]). Таким образом, настоящие расчеты показывают, что Nb и Zr (рис. 2а) являются элементами, влияние которых на адгезионные свойства интерфейса выражено существенно слабее, чем в случае других рассмотренных примесей на Ti-подрешетке. Чтобы понять микроскопический характер влияния примеси на работу отрыва, ниже проведем анализ некоторых электронных характеристик.

3.2. Электронные свойства

Рассмотрим влияние нескольких репрезентативных примесей на ряд электронных характеристик. Результаты расчета заселенности перекрывания связей интерфейсных атомов (θ) и их зарядов (Q) приведены в табл. 1. Известно, что заселенность перекрывания связи коррелирует с гибридным вкладом в химическую связь на границе раздела. Из табл. 1 следует, что такие примеси, как Nb, Rh и Pd, увеличивают заселенность перекрывания связей O–Ti на границе раздела, если они замещают Ti-позицию. Взаимодействие O–Al усиливается в ряду Nb–Rh–Pd. Однако в случае Nb заселенность перекрывания ближайшей к примеси O–Al связи меньше, чем в случае идеальной границы раздела. Противоположная тенденция была получена нами для легированного интерфейса $\text{Ti}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [33]. Поскольку атом Rh смещается от границы раздела дальше (на 0.6 \AA),

Таблица 1. Электронные характеристики, такие как заряд атомов (Q), их электроотрицательность (χ) и усредненная заселенность перекрытия для пар атомов на легированной границе раздела $\text{TiAl}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_\text{O}$ в сравнении с идеальной

Подрешетка	Примесь	Q, e	$\chi, \text{эВ}^{-1/2}$ [45]	Заселенность перекрытия связей (θ), e				
				O–Me	O–Ti	O–Al	Me–Ti	Me–Al
Ti	Ti	+0.40	1.54	0.316	0.316	0.341	0.305	0.273
	Nb	+0.01	1.60	0.389	0.353	0.286	0.403	0.363
	Rh	−0.90	2.28	0.152	0.343	0.361	0.601	0.557
	Pd	−0.40	2.20	0.141	0.350	0.370	0.431	0.468
	Ga	−0.14	1.81	0.251	0.341	0.330	0.410	0.325
	Si	−0.38	1.90	0.301	0.340	0.306	0.455	0.384
Al	Al	+0.62	1.61	0.341	0.316	0.341	0.273	0.171
	Ga	−0.28	1.81	0.238	0.341	0.303	0.348	0.339
	Si	−0.51	1.90	0.295	0.334	0.284	0.414	0.405

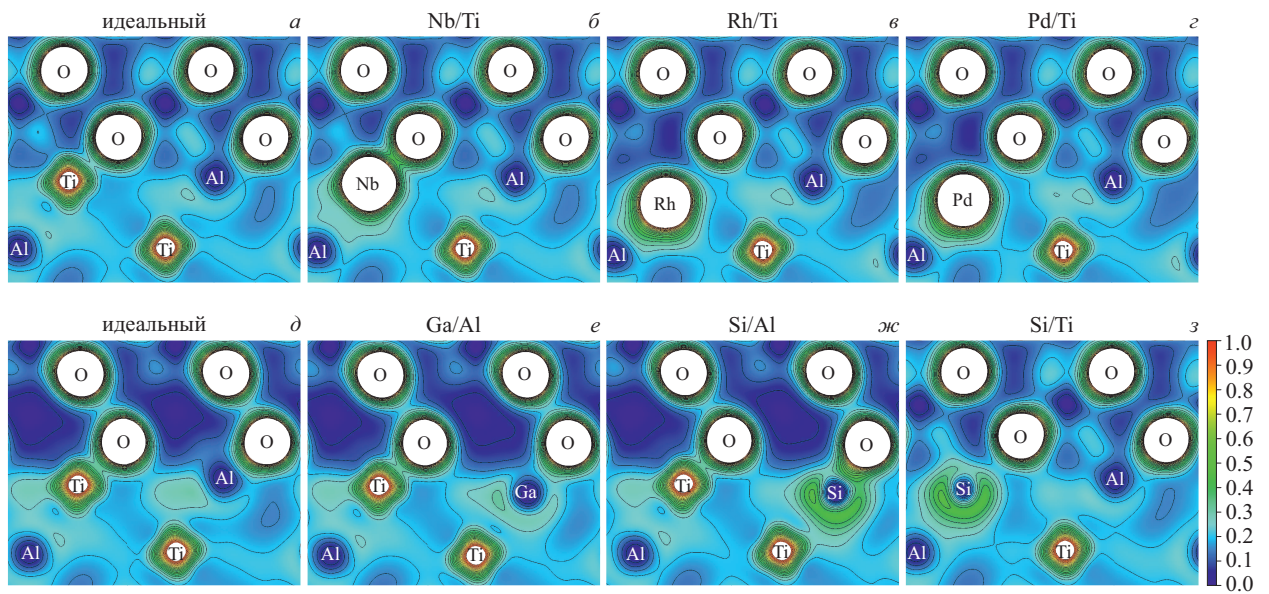


Рис. 3. Распределение полной зарядовой плотности на легированной границе раздела $\text{TiAl}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_\text{O}$ с Nb, Rh, Pd и Si на Ti-подрешетке и с Ga и Si на Al-подрешетке в сравнении с идеальной границей раздела. Изолинии показаны с интервалом $0.1 e/\text{Å}^3$

чем другие примеси, увеличение заселенности перекрытия связей O–Ti и O–Al связано с компенсацией ослабления взаимодействия O–Rh, что способствует стабилизации интерфейса. Из табл. 1 следует, что взаимодействие O–Me сильно зависит от электронной структуры примесного атома (Me) и возрастает для Nb по сравнению с Ti. Таким образом, гибридационный вклад в интерфейсную прочность увеличивается, если Nb замещает Ti. Однако ионный вклад становится меньше, чем для идеального интерфейса, поскольку перенос

заряда от Nb к O примерно на $0.4e$ меньше, чем от Ti. Следует отметить, что имеющиеся подходы к оценке заряда дают разные результаты из-за сильной зависимости от выбора сферы или объема, в котором рассчитывается этот заряд. В случае Rh и Pd прочность связи O–Me значительно снижается по сравнению с Nb (табл. 1). Кроме того, элементы второй половины d -периода отдают меньший заряд кислороду, чем даже Nb. Этим объясняется большее уменьшение работы отрыва в случае данных примесей.

Согласно расчетам, *s,p*-элементы могут занимать разные подрешетки в сплаве TiAl. Как следует из табл. 1, заселенность перекрывания связей Me–Ti и Me–Al увеличивается по сравнению с Ti–Ti и Ti–Al на идеальном интерфейсе. Усиление этих взаимодействий в пленке сплава и приводит к уменьшению работы отрыва на границе раздела. Из табл. 1 следует, что заселенность перекрывания связи O–Si ($0.295e$) выше, чем O–Ga ($0.238e$), если примесью атомы занимают Al-позицию, как и в случае этих примесей на Ti-позиции. Видно, что прочность связи O–Si слабо зависит от положения Si в интерфейсном слое. Заселенность перекрывания связи Si–Ti выше, чем Al–Ti. В результате более сильного взаимодействия с титаном наблюдается смещение Si от границы раздела, что приводит к большему снижению W_{sep} , чем в случае сплава, легированного Ga. Кроме того, более высокая электроотрицательность Ga и Si по сравнению с Al приводит к накоплению заряда на атомах Ga и Si (табл. 1), что обуславливает кулоновское отталкивание между O и этими *s,p*-элементами. Этот фактор также способствует уменьшению W_{sep} .

3.3. Распределение зарядовой плотности

На рис. 3 приведено распределение полной зарядовой плотности на идеальной и легированной границах раздела. Видно, что в случае Nb на Ti-подрешетке количество изолиний в области между атомами O и Nb увеличивается по сравнению с идеальной границей (рис. 3а,б). В соответствии с анализом заселенности перекрывания связей такое распределение плотности заряда подтверждает увеличение гибридационного вклада в химическую связь O–Nb. В то же время изолинии на связях O–Rh и O–Pd отсутствуют (рис. 3в,г), что также коррелирует с уменьшением заселенности их перекрывания. Рисунок 3в,г демонстрирует также смещение атомов Rh и Pd от границы раздела и область низкой электронной плотности между этими атомами и кислородом. Кроме того, Rh и Pd имеют более высокую электроотрицательность (χ), чем Ti (табл. 1), что указывает на уменьшение ионного вклада в химическую связь. Поскольку атомы Ti расположены в другой плоскости, рис. 3б–г не позволяют увидеть незначительное усиление связей O–Ti, на которое указывает увеличение θ . Все эти особенности приводят к большему понижению W_{sep} в случае примесей второй половины 4*d*-периода по сравнению с Nb.

В случае замещения Al атомом Ga распределение плотности заряда незначительно отличается

от такового для идеального интерфейса (рис. 3д,е). Смещение примесного атома от кислорода приводит к его взаимодействию с титаном. Этот эффект наиболее выражен в случае Si на Al-подрешетке (рис. 3ж). Накопление заряда наблюдается вблизи Si, что коррелирует с увеличением связи между ним и ближайшими атомами в сплавах. Такое поведение остается справедливым, если кремний замещает титан (рис. 3з). Фактически распределение полной зарядовой плотности подтверждает тенденции, установленные на основе анализа заселенности перекрывания связей. Области накопления заряда вблизи как Ga, так и Si указывают на меньший ионный вклад в химическую связь на границе раздела, что и приводит к уменьшению работы отрыва. Кроме того, усиление связей примесей с атомами Ti и Al интерфейсного слоя также является причиной уменьшения W_{sep} . Из табл. 1 следует, что связи Ti–Me и Al–Me увеличиваются в ряду Al–Ga–Si.

3.4. Плотность электронных состояний

На рис. 4а показаны локальные плотности электронных состояний (ПЭС) некоторых атомов интерфейсных слоев в случае Nb на Ti-подрешетке. Видно, что резкий пик ПЭС Nb, показанный стрелкой, сдвинут примерно на 0.2 эВ ниже уровня Ферми (E_F) по сравнению с пиком Ti. Это обусловлено большим числом электронов в заполненной части валентной зоны Nb. Пики при той же энергии видны на локальных ПЭС других интерфейсных атомов, что отражает взаимодействие между ними. Низколежащие состояния металла в области от –9.5 до –3.0 эВ индуцируются взаимодействием с 2*p*-зоной кислорода. В случае интерфейсов, легированных Rh и Pd (рис. 4б,в), их валентная зона состоит из нескольких пиков, высота которых увеличивается с увеличением числа электронов в примесной *d*-зоне. На рис. 4б видно, что для легированного Rh интерфейса наблюдается двойной пик O 2*p*-состояний при энергии –2.0 эВ, который значительно выше для интерфейса, легированного Pd (рис. 4в). Кроме того, наблюдается больший сдвиг данного пика под уровень Ферми. В целом тонкая структура примесной 4*d*-зоны хорошо совпадает с положением пиков в 2*p*-зоне O, что отражает их взаимодействие. Смещение примесной зоны в сторону энергий, где расположена 2*p*-зона O, также свидетельствует об увеличении гибридизации *p*-орбиталей O и примесных состояний. Однако, как было показано в работе [21], данные примесные состояния могут иметь разрыхляющий характер, вследствие чего химическая связь на

легированном интерфейсе ослабляется. Поскольку Pd имеет практически заполненную валентную зону, его химическая активность понижается по сравнению с металлами начала $4d$ -периода. Как следует из табл. 1, заселенность перекрывания связей O–Me действительно свидетельствует об ослаблении связей O–Rh и O–Pd по сравнению с O–Ti и O–Nb. Поскольку перенос заряда с примесных элементов второй половины $4d$ -периода к кислороду понижается, то и W_{sep} значительно уменьшается для легированных интерфейсов Rh и Pd.

На рис. 4 (верхняя панель) видно, что число состояний Al в оксиде значительно уменьшается при энергии порядка -9 эВ. Это результат непрямого взаимодействия Al с атомами примеси через кислород. Изменение ПЭС Al в сплаве, показанное на рис. 4а (нижняя панель), в случае Nb выражено в меньшей степени, чем для Rh и Pd (рис. 4б,в). Напомним, что оба элемента увеличивают взаимодействие O–Al в соответствии с оценкой заселенности перекрывания этой связи. Таким образом, изменения локальных ПЭС интерфейсных атомов также подтверждают эти оценки. Мы не показывали ПЭС атомов Ti и Al следующих от интерфейса слоев, поскольку их изменения в результате легирования пренебрежимо малы.

Изменение плотности электронных состояний в случае Ga и Si на Al-позиции представлено на рис. 5а,б. Поскольку валентная зона Ga аналогична валентной зоне Al (различие связано с высотой некоторых характерных пиков), влияние Ga на $2p$ -зону O менее выражено, чем в случае переходных металлов. Однако заселенность перекрывания связи O–Ga ($0.238e$) ниже, чем связи O–Al ($0.341e$) на идеальной границе раздела. Аналогичная тенденция обнаружена и в случае интерфейса со сплавом Ti_3Al [33]. Для соответствующих связей были получены значения $0.233e$ и $0.343e$. ПЭС Ti изменяется незначительно по сравнению с идеальной границей раздела при замещении Al примесью Ga (рис. 5а). Небольшой рост состояний титана вблизи уровня Ферми может свидетельствовать о более сильном взаимодействии O–Ti в присутствии Ga. Как следует из табл. 1, заселенность перекрывания связи O–Ti действительно на $0.025e$ больше, чем для идеального интерфейса. На рис. 5а также видно, что состояния Al из оксида не участвуют во взаимодействии с атомами сплава TiAl.

В случае Si на Al-позиции наблюдается резкий пик s -состояний примерно при -10 эВ (рис. 5б), который хорошо совпадает с отщепленным пиком p -состояний O при той же энергии. Кроме того, сдвиг

ПЭС кислорода по сравнению с идеальной границей раздела указывает на более сильное взаимодействие примесь–кислород, чем в предыдущем случае. Действительно, заселенность перекрывания для связи O–Si выше, чем для O–Ga (табл. 1). Кроме того, заселенность перекрывания связи Si–Ti на $0.141e$ больше, чем связи Al–Ti (табл. 1). В результате кремний сильнее взаимодействует с ближайшими атомами Ti следующего от интерфейса слоя сплава, что видно на нижней панели рис. 5б. Кроме того, ПЭС Al, ближайшего к Si, смещается также в сторону отрицательных энергий. Это подтверждает более сильное взаимодействие Si–Al по сравнению с Ga–Al. В целом для легированного Si интерфейса наблюдается большее уменьшение W_{sep} по сравнению с интерфейсом, легированным Ga. Для сравнения локальные плотности состояний интерфейсных атомов в случае Si на Ti-подрешетке приведены на рис. 5в. Видно, что имеет место небольшое уменьшение гибридационного вклада (Si–O) в химическую связь по сравнению с идеальной границей раздела. Как и в предыдущем случае, взаимодействие Si–Al сильнее, чем Ti–Al для идеального интерфейса.

3.5. Влияние примеси на энергию адсорбции кислорода на поверхности TiAl(111)

Необходимо отметить, что в работе [33] была установлена корреляция между влиянием примеси на энергию адсорбции кислорода на поверхности $Ti_3Al(0001)$ и на работу отрыва на границе раздела $Ti_3Al/Al_2O_3(0001)$. Чтобы продемонстрировать, что аналогичная корреляция имеет место и в данном случае, были рассчитаны энергии адсорбции кислорода на легированной поверхности TiAl(111). Отметим, что адсорбция кислорода на чистой поверхности TiAl(111) изучалась в работах [14, 15], однако влияние примесей ранее не оценивалось. В табл. 2 приведены имеющиеся теоретические результаты для чистой поверхности. Рассматривались четыре позиции адсорбции кислорода над треугольниками, образованными двумя атомами Ti(Al) и одним атомом Al(Ti), как и в [14, 15]. Адсорбционные позиции называются fcc, если O расположен в трехкратно центрированной ямочной позиции над атомами Ti или Al третьего слоя от поверхности, и hcp, если O находится в такой же позиции над соответствующими атомами второго слоя от поверхности. Наиболее предпочтительной позицией для кислорода является fcc (Ti2Al) с энергией 5.55 эВ (~ 5.12 эВ [15]). Различие в абсолютных значениях энергий адсорбции кислорода может быть связано с оценкой

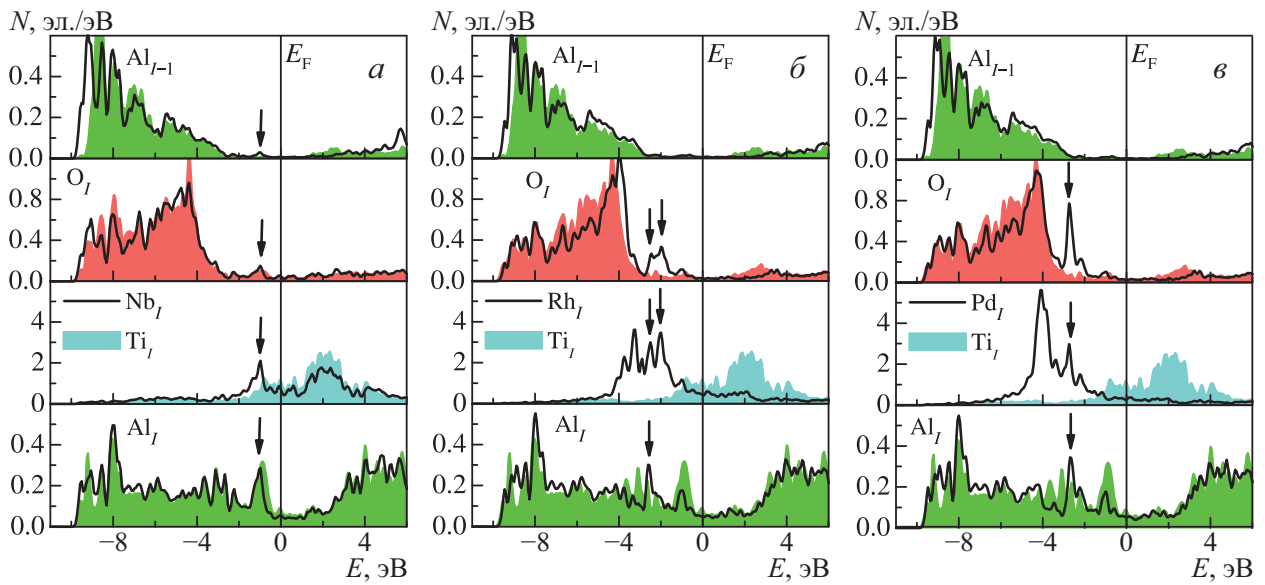


Рис. 4. Плотности электронных состояний интерфейсных атомов для легированной границы раздела $\text{TiAl}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_O$: Nb (а), Rh (б), Pd (в) (примеси на Ti-подрешетке). Локальные ПЭС соответствующих атомов на идеальном интерфейсе показаны заливкой

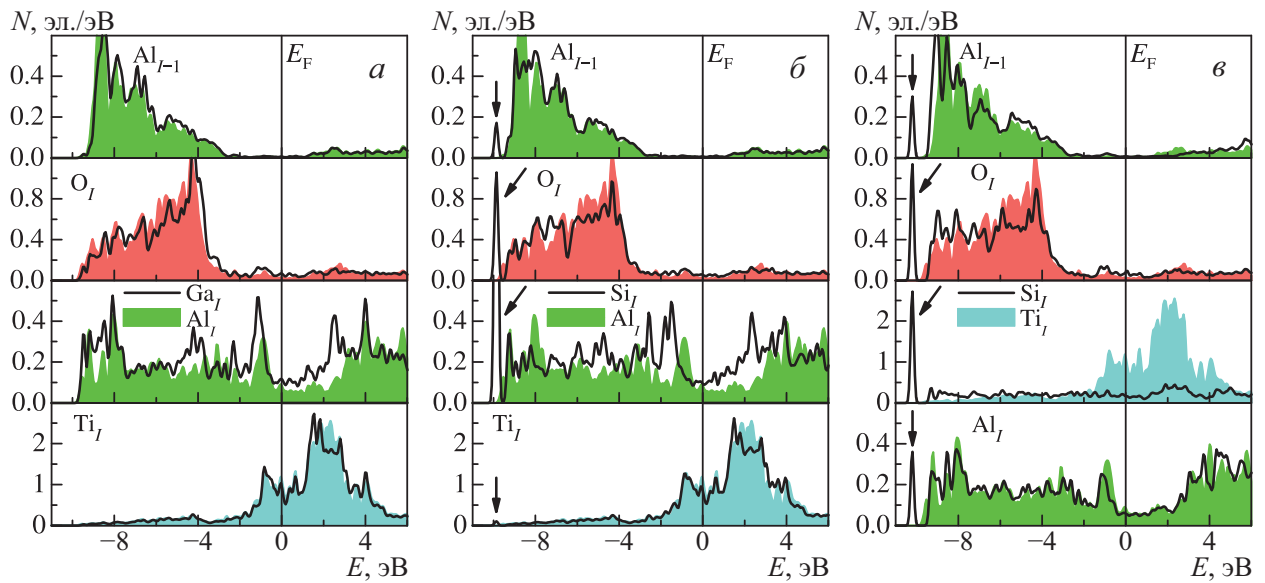


Рис. 5. Локальные плотности электронных состояний интерфейсных атомов для легированной границы раздела $\text{TiAl}(111)/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)_O$: Ga (а), Si на Al-подрешетке (б), Si на Ti-подрешетке (в). Заливка показывает локальные плотности состояний, соответствующие атомам на идеальном интерфейсе

Таблица 2. Разница (в эВ) в энергии адсорбции кислорода для двух конфигураций на поверхности $\text{TiAl}(111)$

ΔE_{ads}	Настоящие результаты	[14]	[15]
fcc-hcp (Ti2Al)	0.06	0.10	0.09
fcc-hcp (TiAl2)	0.03	0.06	0.05

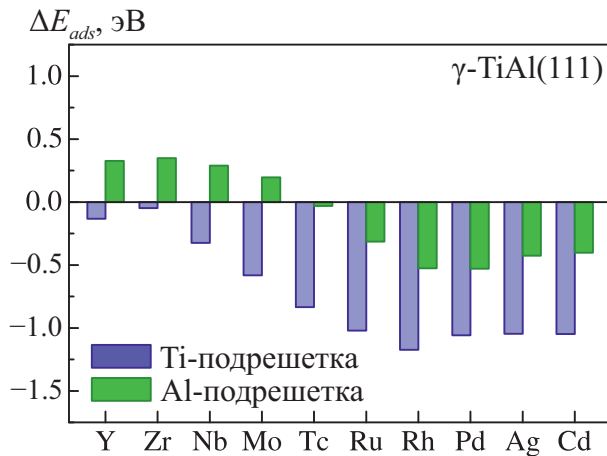


Рис. 6. Энергия адсорбции кислорода в fcc-позиции (Ti2Al) для легированной элементами 4d-периода поверхности TiAl(111) по сравнению с нелегированной

полной энергии молекулы кислорода. Для ее оценки необходим спин-поляризованный расчет, но он не всегда проводится.

Изменение энергии адсорбции кислорода в наиболее предпочтительной fcc-позиции (Ti2Al) вследствие легирования примесями 4d-периода показано на рис. 6. Видно, что все рассмотренные примеси, замещающие Ti в поверхностном слое приводят к уменьшению энергии адсорбции, как это было обнаружено ранее в случае поверхности Ti3Al(0001) [21]. В то же время примеси начала 4d-периода (Y, Zr, Nb, Mo) на Al-подрешетке увеличивают энергию адсорбции на 0.20–0.35 эВ.

На рис. 7 видно, что изменение энергии адгезии на границе раздела TiAl(111)/Al2O3(0001) за счет легирования хорошо согласуется с изменением энергии адсорбции кислорода на контактной поверхности TiAl(111). Прямые линии на рис. 7 были получены методом наименьших квадратов. Коэффициент корреляции равен 0.89 и 0.91 в случае примесей соответственно на Ti- и Al-подрешетках. Таким образом, можно сделать вывод, что микроскопический механизм влияния примеси на характеристики связи на внешней и внутренней границах раздела практически одинаков. Наибольшее отклонение получено для Y, Rh, Cd, In, Sn на Ti-подрешетке и Y, V, Sn на Al-подрешетке, что может быть связано с большей деформацией атомной структуры поверхности или границы раздела этими примесями и, как следствие, с увеличением механического вклада в химическую связь. Например, в случае замещения титана на поверхности TiAl(111) родием кислород существенно смещается от примеси, причем этот сдвиг

составляет примерно 0.5 Å. Отметим, что ковалентный радиус родия (1.25 Å) меньше, чем титана. Напротив, на границе раздела TiAl/Al2O3(0001)O Rh на Ti-подрешетке смещается примерно на 0.6 Å в объем сплава. В целом влияние 4d-примесей на адгезию на границе раздела TiAl/Al2O3(0001)O не превышает 0.6 Дж/м² и незначительно больше в случае In и Sn. Уменьшение содержания Ti в сплаве TiAl приводит к снижению интерфейсной прочности, но адгезия на границе раздела остается достаточно высокой.

3.6. Влияние концентрации титана в сплаве на адгезию

В заключении кратко обсудим изменение адгезии на интерфейсе TiAl/Al2O3(0001)O в зависимости от концентрации титана в сплаве. Для корректности сопоставления все значения W_{sep} рассчитывались в рамках одной модели, т.е. число атомных слоев сплава и оксида, площадь контакта сохранялись без изменений, тогда как состав и структура изменялись. На рис. 8 представлены полученные значения адгезии для четырех рассмотренных интерфейсов. Видно, что в случае границы раздела с чистым α-Ti в гексагональной фазе достигает значения 12.01 Дж/м². Отметим, сплав α2-Ti3Al имеет фактически такую же структуру, но часть узлов занята атомами алюминия (три из двенадцати атомов в каждом атомном слое (0001)). Такое изменение состава приводит к понижению адгезии примерно на 1 Дж/м².

Атомная структура сплава γ-TiAl очень близка к гранцентрированной кубической структуре, которую имеет чистый алюминий. Таким образом, при переходе от Ti3Al к TiAl необходимо не только заменить треть атомов титана на алюминий, но и изменить структуру пленки сплава. Расчеты показали, что дальнейшее уменьшение концентрации титана также приводит к понижению W_{sep} примерно на 0.6 Дж/м² (рис. 8). Поскольку сплав TiAl3 имеет тетрагональную структуру с параметром $c/a \sim 2.2$, построить границу раздела TiAl3/Al2O3(0001)O в рамках аналогичной модели не представляется возможным. Поэтому возможен только предельный случай, когда все атомы титана заменены на алюминий. Работа отрыва на границе раздела Al(111)/Al2O3(0001)O составляет 9.32 Дж/м², что находится в согласии со значениями 8.75–9.73 Дж/м² из ранней работы [36]. Таким образом, становится очевидным, что именно взаимодействие O–Ti является ключевым фактором в

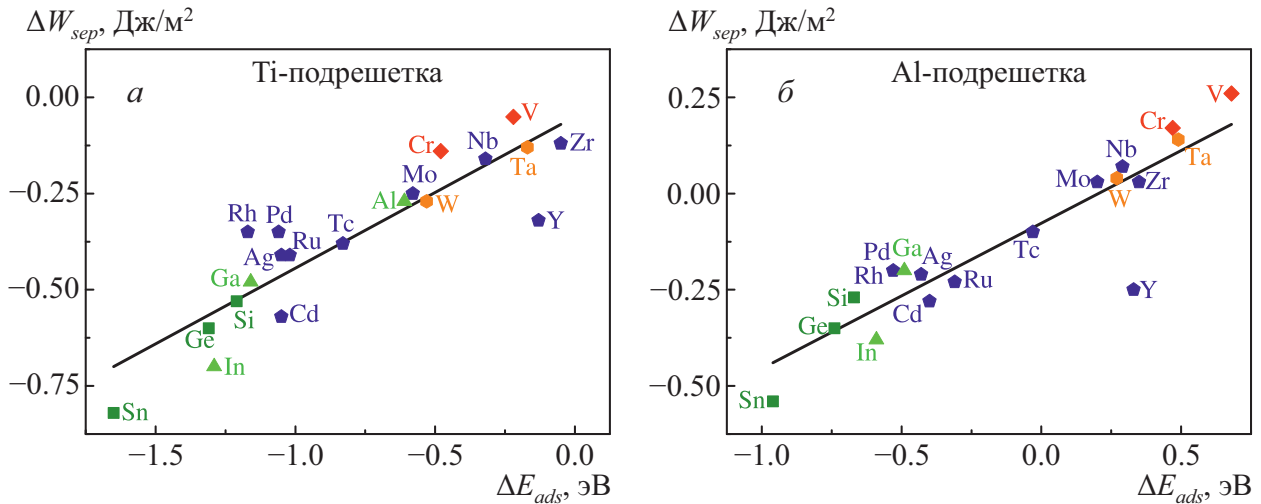


Рис. 7. Работа отрыва на границе раздела TiAl(111)/Al₂O₃(0001)_O в зависимости от энергии адсорбции кислорода на TiAl(111) для разных примесей на подрешетках Ti (а) и Al (б)

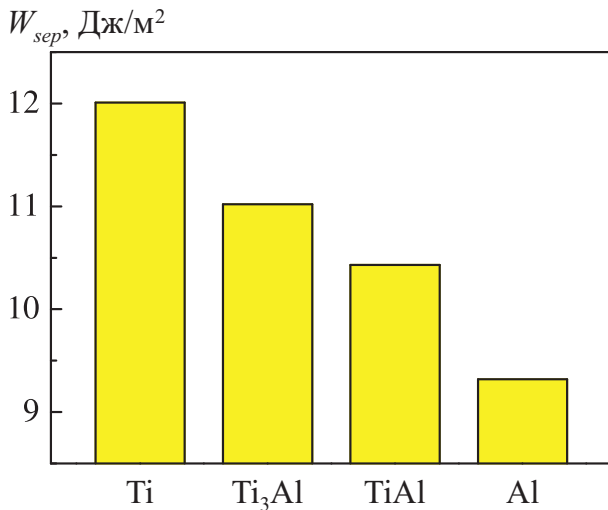


Рис. 8. Работа отрыва на границе раздела Ti_{1-x}Al_x/Al₂O₃(0001)_O в зависимости от концентрации титана, значение *x* изменяется от 0 для чистого титана до 1 в случае алюминия

повышении адгезии на интерфейсе с кислородным окончанием поверхности Al₂O₃(0001).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое исследование атомной и электронной структур легированного интерфейса TiAl(111)/Al₂O₃(0001)_O и его адгезионных свойств методом проекционных присоединенных волн. Установлено, что все рассмотренные 4*d*-металлы и элементы групп IIIA и IVA, занимающие обе подрешет-

ки сплава, приводят в основном к уменьшению адгезии на легированном интерфейсе. Показано, что только элементы групп IVB–VIB, замещающие Al, лишь незначительно увеличивают адгезию. Выявлены электронные факторы, ответственные за изменение адгезии на легированном интерфейсе. Показано, что перенос заряда к атому кислорода уменьшается с заполнением валентной 4*d*-зоны, тогда как гибридационный вклад в химическую связь увеличивается. В то же время появление разрыхляющих состояний для некоторых примесей приводит к уменьшению гибридационного вклада и, как следствие, адгезии на легированном интерфейсе. В целом эффект примеси определяется конкуренцией ионного и гибридационного вкладов в химическую связь на интерфейсе. Расчеты указывают, что некоторые примеси, в частности, Rh и Pd, могут способствовать усилению взаимодействия O–Al на границе раздела.

Показано, что примеси, замещающие атом Ti в поверхностном слое TiAl(111), приводят к уменьшению энергии связи кислорода с поверхностью. Имеет место корреляция между адгезией на легированном интерфейсе TiAl(111)/Al₂O₃(0001)_O и энергией адсорбции кислорода на легированной поверхности TiAl(111). Это позволяет сделать вывод, что влияние примесей на характеристики связи на внутренней и внешней границах раздела в случае сплава TiAl качественно одинаково. Таким образом, влияние примесей на адгезионные свойства можно оценить по их влиянию на энергию адсорбции кислорода на контактных поверхностях, что требует

меньших вычислительных затрат. В целом уменьшение содержания Ti в сплавах Ti–Al приводит к снижению интерфейсной прочности примерно на 0.6 Дж/м².

Финансирование. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (проект FWRW-2022-0001). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Li and W. Gao, in *Intermetallics Research Progress*, ed. by Y. N. Berdovsky, Nova Sci. Publ., New York (2008), p. 1.
2. J. Dai, J. Zhu, C. Chen et al., *J. Alloys Compd.* **685**, 784 (2016).
3. M. R. Shanabarger, *Appl. Surf. Sci.* **134**, 179 (1998).
4. V. Maurice, G. Despert, S. Zanna et al., *Acta Materialia* **55**, 3315 (2007).
5. T. Izumi, T. Yoshioka, S. Hayashi et al., *Intermetallics* **9**, 547 (2001).
6. L. Y. Kong, J. Z. Qi, B. Lu et al., *Surf. Coat. Technol.* **204**, 2262 (2010).
7. T. Sasaki, T. Yagi, T. Watanabe et al., *Surf. Coat. Technol.* **205**, 3900 (2011).
8. M. Sebastiani and E. Bemporad, *Intermetallics* **37**, 76 (2013).
9. J. Q. Wang, L. Y. Kong, T. F. Li et al., *J. Therm. Spray Technol.* **24**, 467 (2015).
10. J. Q. Wang, L. Y. Kong, T. F. Li et al., *Appl. Surf. Sci.* **361**, 90 (2016).
11. J. Q. Wang, L. Y. Kong, J. Wu et al., *Appl. Surf. Sci.* **356**, 827 (2015).
12. J. Huang, F. Zhao, X. Cui et al., *Appl. Surf. Sci.* **582**, 152444 (2022).
13. H. Li, L. Liu, S. Wang et al., *Acta Metallurgica Sinica* **42**, 897 (2006).
14. S. Y. Liu, J. X. Shang, F. H. Wang et al., *Phys. Rev. B* **79**, 075419 (2009).
15. H. Li, S. Wang, and H. Ye, *J. Mater. Sci. Technol.* **25**, 569 (2009).
16. S. Y. Liu, J. X. Shang, F. H. Wang et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 225005 (2009).
17. Y. Song, J. H. Dai, and R. Yang, *Surf. Sci.* **606**, 852 (2012).
18. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, Q. M. Hu et al., *Comput. Mater. Sci.* **97**, 55 (2015).
19. L. Wang, J. X. Shang, F. H. Wang et al., *Acta Materialia* **61**, 1726 (2013).
20. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, and S. S. Kulkov, *Comput. Mater. Sci.* **170**, 109136 (2019).
21. A. V. Bakulin, S. Hocker, S. Schmauder et al., *Appl. Surf. Sci.* **487**, 898 (2019).
22. Y. Koizumi, M. Kishimoto, Y. Minamino et al., *Philos. Mag. A* **88**, 2991 (2008).
23. А. В. Бакулин, А. М. Латышев, С. Е. Кulkova, *ЖЭТФ* **152**, 164 (2017).
24. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, and S. S. Kulkov, *Latv. J. Phys. Tech. Sci.* **6**, 20 (2018).
25. А. В. Бакулин, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **157**, 688 (2020).
26. E. Epifano and G. Hug, *Comput. Mater. Sci.* **174**, 109475 (2020).
27. D. Connétable, A. Prillieux, C. Thenot et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 175702 (2020).
28. A. V. Bakulin, S. S. Kulkov, and S. E. Kulkova, *Intermetallics* **137**, 107281 (2021).
29. Y. Song, F. J. Xing, J. H. Dai et al., *Intermetallics* **49**, 1 (2014).
30. J. H. Dai, Y. Song, and R. Yang, *Intermetallics* **85**, 80 (2017).
31. B. Wang, J. Dai, X. Wu et al., *Intermetallics* **60**, 58 (2015).
32. Y. Li, J. H. Dai, and Y. Song, *Comput. Mater. Sci.* **181**, 109756 (2020).

33. A. V. Bakulin, S. S. Kulkov, and S. E. Kulkova, *Appl. Surf. Sci.* **536**, 147639 (2021).
34. А. В. Бакулин, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, *Изв. вузов. Физика* **63**, 3 (2020).
35. A. V. Bakulin, S. S. Kulkov, S. E. Kulkova et al., *Metals* **10**, 1298 (2020).
36. D. J. Siegel, L. G. Hector, Jr., and J. B. Adams, *Phys. Rev. B* **65**, 085415 (2002).
37. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
38. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
39. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
40. M. Lucht, M. Lerche, H. C. Wille et al., *J. Appl. Cryst.* **36**, 1075 (2003).
41. P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Materials Park, OH (1991).
42. T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.* **6**, 47771 (2016).
43. N. G. Limas and T. A. Manz, *RSC Adv.* **6**, 45727 (2016).
44. T. A. Manz, *RSC Adv.* **7**, 45552 (2017).
45. W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th Edition, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL (2015), p. 9.