АБСОРБЦИЯ И ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В СПЛАВЕ ${ m Ti}_{3}{ m Al}$

А. В. Бакулин^{*}, А. М. Латышев, С. Е. Кулькова^{**}

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет 634050, Томск, Россия

Поступила в редакцию 28 февраля 2017 г.

Методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности изучена абсорбция и диффузия кислорода в сплаве Ti_3Al . Показано, что наибольшие энергии абсорбции соответствуют позициям в октаэдрах, образованных шестью атомами титана, тогда как присутствие алюминия в ближайших соседях ведет к значительному понижению энергии связи кислорода в сплаве — примерно на 1.5 эВ. Проведены оценки энергетических барьеров для диффузии кислорода между различными междоузельными позициями в кристаллической решетке сплава, что позволило установить наиболее предпочтительные пути миграции в плоскости (0001) и в направлении [0001]. Установлено, что барьер миграции из наиболее предпочтительной октаэдрической позиции O1 в искаженную тетраэдрическую позицию T1, равный 2.42 эВ, является ключевым и ограничивает диффузию кислорода в сплаве. Рассчитанный температурный коэффициент диффузии кислорода в сплаве Ti₃Al и энергии активации вдоль двух направлений находятся в согласии с экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0044451017070148

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что высокотемпературное окисление титана и его сплавов приводит к формированию на поверхности оксидных пленок разного состава [1]. При взаимодействии кислорода с чистым титаном на его поверхности образуется двойной оксидный слой со структурой рутила [2], при этом считается, что формирование компактного внутреннего оксидного слоя с разноосными зернами является эффективным барьером для диффузии кислорода в глубь материала. Легирование титана различными элементами (Al, Sn, Mo, Zr, Ta, Nb и др.), причем последних может быть несколько, приводит к улучшению его функциональных свойств. Алюминиды титана рассматриваются как наиболее перспективные структурные материалы для авиационной, аэрокосмической и автомобильной промышленности благодаря их низкой плотности, высокой прочности при различных температурах, а также хорошей сопротивляемости ползучести [1,3]. В то же время недостаточная коррозионная стойкость сплавов Ti₃Al и TiAl [1,4–6] ограничивает их использование при высоких температурах. Хотя TiAl₃ имеет лучшие коррозионные свойства среди сплавов Ti–Al, из-за низкой симметрии он является достаточно хрупким материалом.

Добавление алюминия в титан делает процесс его окисления более сложным, поскольку оба компонента сплава имеют сродство к кислороду. Именно формирование плотного оксидного слоя со структурой корунда α-Al₂O₃ на поверхности сплавов с низким содержанием титана обеспечивает им высокую коррозионную стойкость. В то же время известно, что химическая активность алюминия снижается с увеличением содержания титана [1, 4, 5], что в сочетании с термодинамическими характеристиками оксидов предполагает большую стабильность интерфейсов с ТіО и ТіО₂, чем с Al₂O₃. Экспериментально на поверхности сплавов Ti₃Al и TiAl обнаружен рост смешанных оксидных слоев [1, 6, 7], при этом наблюдается растрескивание и частичное осыпание верхних слоев оксидных пленок, которые не контактируют со сплавом. Разработка новых материалов на основе алюминидов титана, механические свойства которых находились бы между свойствами суперсплавов на основе никеля и высокотемператур-

^{*} E-mail: bakulin@ispms.tsc.ru

^{**} E-mail: kulkova@ms.tsc.ru

ных керамик, является актуальной задачей современного материаловедения. В этой связи необходимо контролировать структуру и свойства поверхностных слоев сплавов Ti–Al и условия их окисления. Это предполагает проведение теоретических исследований взаимодействия кислорода с поверхностью и его диффузии в сплавах разного состава.

Ранее в работе [8] проводилось сравнительное изучение начального этапа окисления поверхности сплавов Ti₃Al и TiAl при 650 °C. Авторы показали, что процесс окисления поверхности сплавов можно разделить на три этапа. На первом этапе наблюдается адсорбция молекул кислорода и их последующая диссоциация, а также проникновение атомарного кислорода в подповерхностные слои сплавов. Данный этап прекращается при насыщении поверхности и подповерхностной области кислородом, и такой предоксидационный процесс более выражен в случае сплава Ti₃Al вследствие большей растворимости кислорода [8].

На втором этапе происходит селективное окисление сплава и образование на его поверхности островков оксида алюминия, что может быть следствием поверхностной сегрегации алюминия. В этой связи необходимо отметить работу [9], в которой микроскопические механизмы окисления поверхности Ti₃Al(0001) исследовались теоретическими методами. Анализ энергетической стабильности поверхности при различных концентрациях дефектов и степенях покрытия кислородом показал, что поверхность Ti₃Al(0001)-3Al с тремя алюминиевыми дефектами на подрешетке титана (Al antisite) в поверхностном слое является наиболее стабильной в пределе высоких концентраций алюминия. Кроме того, было установлено, что адсорбция кислорода усиливает сегрегацию алюминия на поверхность сплава. Образование на поверхности сплава оксида алюминия приводит к формированию обогащенной титаном области, и, как следствие, к повышению химической активности титана [8].

Когда концентрация титана достигает критического значения, начинается третий этап, характеризующийся одновременным ростом оксидов титана и алюминия, при этом пленка TiO₂ формируется на поверхности сплава, а пленка Al₂O₃ — на границе раздела сплав-TiO₂. Авторы работы [8] установили, что диффузия катионов титана Ti³⁺ на поверхность сквозь оксид алюминия возможна вследствие дефектности последнего.

Отметим, что второй этап окисления характеризуется параболическим законом, что соответствует наличию эффективного барьера диффузии кислорода, который замедляет процесс окисления. На третьей стадии скорость реакции повышается, а кинетика окисления отклоняется от параболического закона [8]. В ряде работ, например [10], отмечается, что адсорбция имеет место на поверхностных атомах титана, а скорость хемосорбции уменьшается при увеличении концентрации алюминия в сплаве. Кроме того, кинетика окисления сплавов Ti–Al, особенно при низких температурах, определяется прежде всего механизмами роста шкалы оксидов, т. е. диффузией, а не поверхностными процессами, хотя имеется и противоположная точка зрения [11].

Таким образом, информация об энергетических барьерах и механизмах диффузии кислорода в металлах и сплавах важна для лучшего понимания их процесса окисления, а также влияния легирующих примесей на данный процесс. Известно, что низкая скорость диффузии и высокие активационные энергии благоприятны для высокотемпературных структурных материалов. Хотя диффузия легких элементов в металлах и сплавах, самодиффузия и диффузия примесей интенсивно изучаются различными экспериментальными методами (см., например, работы [12–19] и ссылки в них), полученные результаты остаются противоречивыми. Наблюдается существенный разброс в температурных коэффициентах диффузии и энергиях активации диффузии. Известно, что при экспериментальных оценках температурных коэффициентов диффузии в материалах возникает ряд проблем, связанных с чистотой образцов, возможностями индикаторных элементов, поверхностным окислением и др.

Теория функционала электронной плотности в сочетании с теорией переходного состояния [20, 21] позволяет на микроскопическом уровне понять механизмы диффузии примесей внедрения и замещения, а также самодиффузии в металлических системах и соединениях с разнообразной кристаллической структурой. В этой связи стремительно увеличивается число публикаций, в которых диффузия внедренных атомов изучается методами в рамках теории функционала электронной плотности [22-32]. Большинство работ посвящено расчетам диффузии водорода в различных металлических системах. Систематическое изучение диффузии кислорода в металлах с гексагональной структурой проводилось в работе [32]. В то же время сплавам в литературе уделялось меньше внимания, чем металлам, при этом преимущественно изучалась диффузия водорода [26-30]. В основном изучалась адсорбция кислорода на поверхностях сплавов Ti-Al в зависимости от их ориентации и окончания [33–41],

при этом наиболее изученным в данном контексте остается сплав γ -TiAl [33–37]. Адсорбция на поверхности обогащенного алюминием сплава TiAl₃ рассматривалась нами ранее [38]. Кроме того, нами также рассматривалась диффузия кислорода с поверхности сплава TiAl в глубь материала [36,37] и в объемных сплавах TiAl и TiAl₃ [36,38,39].

Необходимо отметить, что интерес к сплаву Ti_3Al обусловлен прежде всего тем фактом, что он является достаточно прочным, в отличие от $TiAl_3$, в широком интервале температур. В этой связи его электронная структура, а также влияние легирующих примесей на механические свойства неоднократно исследовались в последние годы [42–44]. В работе [40] изучалась адсорбция молекулярного кислорода на стехиометрической поверхности $Ti_3Al(0001)$, а в последующей работе этих же авторов [41] — адсорбция атомарного кислорода на этой же поверхности. Авторы показали, что адатом кислорода формирует связи преимущественно с атомами титана, так же как и в других сплавах Ti–Al.

Известно, что именно предпочтительность нахождения атома кислорода в определенных позициях может ограничивать его диффузию. Кроме того, диффузия в металлах и сплавах может обладать анизотропией, что также связано с атомным окружением позиций внедрения. В настоящее время известна лишь одна работа [19], в которой диффузия кислорода в сплаве Ti₃Al изучалась методами кислородной имплантации и электронной оже-спектроскопии в интервале температур 723-1073 К. Авторы получили практически одинаковые значения для энергий активации вдоль осей с и а, равные соответственно 187.3 кДж/моль (1.94 эВ) и 184.8 кДж/моль (1.92 эВ). Практически такие же значения были получены ими в теоретических оценках, проведенных с использованием формул из работы [45] и нескольких наборов варьируемых параметров. По нашим сведениям расчеты барьеров диффузии кислорода в сплаве Ti₃Al в рамках методов функционала электронной плотности ранее не проводились.

Таким образом, целью настоящей работы является теоретическое изучение из первых принципов абсорбции и диффузии кислорода в сплаве Ti₃Al.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет атомной и электронной структур сплава Ti_3Al проводился методом проекционных присоединенных волн (projector augmented waves, PAW) в плоско-волновом базисе [46,47], реализованным про-

граммным кодом VASP [48, 49], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала в форме GGA-PBE [50]. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была равна 550 эВ. При расчете электронной структуры сплава интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием Г-центрированной сетки k-точек $13 \times 13 \times 17$. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях для двух последующих итераций не превышала 10⁻⁵ эВ. Релаксация положений атомов проводилась с использованием динамики Ньютона до достижения сил на атомах менее 0.01 эВ/Å. Использовалась полная релаксационная схема при оптимизации ячейки, которая включала также изменение объема и формы ячейки.

Энергия абсорбции атома кислорода рассчитывалась по формуле

$$E_{abs} = - \left[E_{O/Ti_3Al} - E_{Ti_3Al} - E_{O_2}/2 \right],$$
 (1)

где E_{O/Ti_3Al} и E_{Ti_3Al} — полные энергии сплава с кислородом и без него, а E_{O_2} — полная энергия молекулы кислорода, рассчитанная в пустой ячейке со сторонами $12 \times 12 \times 12 \text{ Å}^3$. Множитель 1/2 соответствует абсорбции одного атома кислорода в сплаве. При расчете энергии абсорбции в ячейке $(1 \times 1 \times 1)$ использовалась сетка k-точек $7 \times 7 \times 9$, тогда как сетка k-точек $3 \times 3 \times 4$ применялась в случае ячейки $(2 \times 2 \times 2)$.

Для оценки диффузионных барьеров кислорода в сплаве Ti₃Al использовался метод подталкивающих упругих связей с восходящими изображениями [51]. Начальное положение пяти изображений вдоль элементарного пути находилось 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. Такая модель позволяет достаточно точно определить траекторию с наименьшей энергией, а также точку с наибольшей энергией, называемую седловой. Энергетический барьер для миграции атома кислорода вдоль такой траектории оценивался как разность между полными энергиями сплава с кислородом в исходной и седловой позициях. Отметим, что увеличение числа точек в неприводимой части зоны Бриллюэна, а именно, использование сеток k-точек $4 \times 4 \times 5$ и 5×5×6 приводит к изменению энергетического барьера на 0.03 эВ. Тестовые расчеты показали также, что миграционные барьеры практически не изменяются при увеличении энергии плоских волн от 550

до 650 эВ. В целом точность расчета энергетических барьеров составляет 0.05 эВ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структурные и электронные свойства Ti₃Al

Известно, что сплав Ti₃Al имеет гексагональную плотноупакованную структуру типа D0₁₉, представленную на рис. 1а, которая характеризуется пространственной группой 194 с атомами титана и алюминия в позициях 6*h* и 2*c* согласно классификации Вайкоффа (Wyckoff positions). Рассчитанные теоретические параметры решетки сплава (a = 5.736 Å и c = 4.639 Å) отличаются от экспериментальных значений (a = 5.770 Å и c = 4.616 Å [52]) менее чем на 0.6 %. Отметим, что рассчитанный модуль упругости В равен 119 ГПа и хорошо согласуется с экспериментальным значением 113 ГПа [53], а упругие константы C_{ij} ($C_{11} = 193$ ГПа, $C_{12} = 90.7$ ГПа, $C_{13} = 66.6 \ \Gamma \Pi a, C_{33} = 235.8 \ \Gamma \Pi a, C_{44} = 55.5 \ \Gamma \Pi a,$ $C_{66} = 51.1 \ \Gamma \Pi a$) отличаются на 5–10% от экспериментальных [53], что является допустимым в подобных расчетах.

Электронный энергетический спектр и плотности электронных состояний (ПЭС) сплава, представленные на рис. 16, в, также хорошо согласуются с приведенными ранее в работах [42–44]. Видно, что низколежащие состояния в интервале энергий от -7.5 до -5 эВ обусловлены преимущественно s-состояниями алюминия, тогда как р-состояния доминируют до -5 эВ, при этом их вклад на уровне Ферми значительно меньше, чем *d*-состояний титана. Положение уровня Ферми вблизи локального минимума кривой ПЭС указывает на стабильность данной структуры. Основной вклад в связующие состояния обусловлен гибридизацией состояний Ti-d-Ti-d, поскольку они в основном формируют занятую часть валентной зоны в интервале энергий от -5 до 0 эВ (рис. 1в). Ковалентный характер связи, обусловленный гибридизацией Al-*p*-Ti-*d* в этом энергетическом интервале, выражен значительно слабее. Таким образом, металлический характер химической связи является доминирующим в данном сплаве.

3.2. Абсорбция кислорода в сплаве Ti₃Al

В сплаве Ti₃Al имеются два типа октаэдрических позиций (рис. 1*a*), различающихся составом ближайших соседей: O1 — в центре октаэдра, образованного шестью атомами титана, и O2 — в центре октаэдра,



Рис. 1. (В цвете онлайн) Элементарная ячейка сплава ${
m Ti}_3{
m Al}$, октаэдрические (О) и тетраэдрические (Т) позиции (маленькие шарики) для абсорбции кислорода (a), электронный энергетический спектр (δ), а также полная и локальные плотности электронных состояний (e)

образованного четырьмя атомами титана и двумя атомами алюминия. Все тетраэдрические позиции образованы тремя атомами титана и одним атомом алюминия, который может располагаться как в основании тетраэдра в базальной плоскости (T1), так и в его вершине (T2). В табл. 1 приведены результаты расчетов энергии абсорбции кислорода в элементарной ячейке сплава, а также в удвоенной по трем направлениям ячейке. Видно, что позиция O1 является наиболее предпочтительной для сорбции кислорода в объемном материале.

Экспериментальные исследования с помощью дифракции нейтронов [54] также указывают, что атомы кислорода предпочитают занимать обогащенные титаном октаэдрические позиции. Присутствие алюминия в ближайших соседях ведет к существенному (на 1.47 эВ) понижению энергии абсорбции в позиции О2. Практически такие же значения были получены в работе [55] с использованием метода псевдопотенциала. Согласно определению, большее значение энергии абсорбции означает более сильную связь кислорода с атомами матрицы. Из табл. 1 видно, что энергии абсорбции в октаэдрических позициях изменяются менее чем на 0.06 эВ с увеличением размера ячейки.

Известно, что внедрение кислорода в решетку сплава ведет к локальным искажениям. В настоящей работе оптимизация решетки наряду с изменением объема и релаксацией положений атомов включала также изменение формы ячейки. Последний эффект более выражен в случае маленькой ячейки, но он уменьшается с увеличением ее размера. Хотя в нашем случае форма ячейки не меняется при внедрении кислорода, но изменяется соотношение c/a. Этот эффект ($\Delta c/a$ в табл. 1) наиболее выражен для позиции Т1, в которой результаты для двух ячеек различаются более чем на 0.3 эВ. Отметим, что атом кислорода смещается из центра тетраэдра в сторону его основания и занимает так называемую гексаэдрическую позицию в базальной плоскости в центре треугольника, образованного двумя атомами титана и одним атомом алюминия (см. рис. 1а). В работе [25] данную позицию в чистом титане авторы называют базальной тетраэдрической позицией. Мы не вводим для данной позиции нового обозначения и считаем ее искаженной тетраэдрической позицией.

Из табл. 1 видно, что энергия абсорбции кислорода в позиции T1 на 0.45 эВ (0.55 эВ [55]) меньше, чем в позиции O2. Заметим, что в чистом титане тетраэдрические позиции являются нестабильными для кислорода, поэтому он при релаксации смещается в гексаэдрические позиции, энергия в которых на 1.19 эВ меньше, чем в октаэдрических позициях [32]. В сплаве Ti₃Al эта разница достигает 1.92 эВ. Однако при абсорбции в позиции T2, которая отличается положением алюминия в тетраэдре, кислород в сплаве остается в его центре, в отличие от чистого титана. Меньшие энергии абсорбции кислорода в



Рис. 2. (В цвете онлайн) Распределение разности зарядовой плотности $\Delta \rho$ при абсорбции кислорода в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Красным цветом показана область аккумуляции заряда, желтым — его ухода

тетраэдрических позициях коррелируют с большим изменением объема ячейки, т.е. кислороду труднее внедриться в данные позиции в силу меньшего объема междоузлий. В целом анализ энергий абсорбции кислорода во всех алюминидах титана (TiAl [35], TiAl₃ [38]) показывает, что независимо от их состава кислород предпочитает занимать обогащенные титаном позиции.

На рис. 2 приведена разность зарядовой плотности, которая рассчитывалась по формуле

$$\Delta \rho = \rho_{tot} - \sum_i \rho^i_{at},$$

где ρ_{tot} — полная электронная плотность системы с кислородом в позициях О или Т, а ρ_{at}^{i} — атомная электронная плотность; суммирование ведется по всем атомам в ячейке. Видно, что для всех позиций наблюдается аккумуляция электронной плотности вблизи атома кислорода, тогда как заряд уходит с ближайших атомов металлической матрицы. Распределение заряда во всех позициях, представленных на рис. 2, отражает ионный механизм связи кислорода в сплаве Ti₃Al. Расчет зарядового переноса по методу Бадера (см. табл. 1) показал, что в зависимости от позиции внедрения к кислороду от ближайших атомов приходит заряд Δq , равный 1.3–1.5 эл. Замена двух атомов титана на атомы алюминия при абсорбции кислорода в позиции О2 приводит к уменьшению зарядового переноса от атомов титана, при этом каждый из четырех атомов теряет заряд около 0.1 эл., тогда как больший заряд, до примерно 0.5 эл., приходит к кислороду от алюминия. Напомним, что часть заряда аккумулируется на связи Ti-Al в силу ее ковалентности.

Меньший зарядовый перенос от титана к кислороду обусловлен большей локализацией его *s*, *d*-состояний по сравнению с делокализованными *s*, *p*-состояниями алюминия. В позициях Т1 и Т2 заряд, приходящий к кислороду от алюминия, практически одинаковый (см. табл. 1), но в первом случае ато-

Позиция	O1	O2	T1	Τ2
$E_{abs} (1 \times 1 \times 1), \Im \mathbf{B}$	6.22	4.68	4.58	3.77
$E_{abs} (2 \times 2 \times 2), \mathrm{sB}$	6.16	4.69	4.24	3.78
Теория [55] E_{abs} , эВ	6.23	4.75	4.20	3.83
$\Delta V \ (1 \times 1 \times 1), \%$	2.56	3.50	6.44	10.05
$\Delta V \ (2 \times 2 \times 2), \%$	0.36	0.48	0.88	1.21
$\Delta c/a \ (1 \times 1 \times 1), \%$	0.05	0.74	-11.75	-4.72
$\Delta c/a \ (2 \times 2 \times 2), \%$	-0.01	0.10	-1.13	-0.60
d(O–Ti), Å	2.10	2.07	1.93	1.92
d(O–Al), Å	3.52	2.08	1.88	1.91
$\Delta q(\mathrm{O}),$ эл.	1.28	1.51	1.39	1.35
$\Delta q(\mathrm{Ti}),$ эл.	-0.20	-0.10	-0.15	-0.02
$\Delta q(\mathrm{Al}),$ эл.	_	-0.51	-0.66	-0.64

Таблица 1. Энергии абсорбции (E_{abs}) кислорода, структурные (ΔV , $\Delta c/a$, d) и электронные (Δq) характеристики в сплаве $\mathrm{Ti}_3\mathrm{Al}$

мы титана теряют больший заряд (около 0.15 эл.). Хотя наименьший зарядовый перенос получен в позиции O1, что указывает на меньший ионный вклад в химическую связь кислорода с матрицей сплава, большая гибридизация s, p-орбиталей кислорода с s, d-орбиталями переходного металла по сравнению с s, p-орбиталями алюминия обусловливает ее предпочтительность. Данный гибридизационный вклад существенно ослабляется при появлении алюминия в ближайшем окружении атома кислорода, что наглядно видно из распределения локальных плотностей электронных состояний, приведенных на рис. 3.

Видно, что валентная зона кислорода состоит из двух подзон, при этом резкий пик в интервале энергий от -21 до -20 эВ обусловлен *s*-орбиталями, а более широкая *p*-зона распространяется до -8 эВ. При этих же энергиях имеются индуцированные взаимодействием с *s*-орбиталями кислорода небольшие пики состояний Ті и Al, причем последние отсутствуют при абсорбции в позиции O1. Напомним, что ближайший атом алюминия, для которого приведены плотности электронных состояний на рис. 3*a*, находится во вторых соседях от кислорода на расстоянии 3.52 Å. В этом случае ПЭС Al изменяется незначительно, что обусловлено непрямым взаимодействием за счет гибридизации *s*, *p*-состояний алюминия с *s*, *d*-состояниями титана, вовлеченными непосредственно в химическую связь с кислородом. Сильная гибридизация *s*, *d*-состояний титана с *p*-состояниями кислорода в позиции О1 приводит к появлению отщепленных состояний от дна металлической валентной зоны при энергиях от -7.5 до -5 эВ, которых ранее не было на ПЭС этих атомов в сплаве. Рост числа состояний с бо́льшими энергиями приводит к их уменьшению вблизи энергии Ферми. Изменения ПЭС алюминия более выражены при абсорбции кислорода в позиции О2. Кроме небольшого пика при энергии -20.8 эВ на ПЭС Al имеется резкий пик в интервале от -9 до -8 эВ, преимущественный вклад в который дают s-состояния алюминия. Кроме того, появляются отщепленные *p*-состояния алюминия при энергиях от -7 до -4 эВ, при этом энергетическое положение пиков совпадает с пиками р-зоны кислорода. Изменение состояний титана в позиции О2 подобно описанному выше для позиции О1.

Поскольку в тетраэдрических позициях длины связей Ti–O и Al–O меньше, чем в октаэдрических позициях, это указывает на усиление взаимодействия кислорода с этими атомами. Отщепленные состояния титана и алюминия находятся как при энергии –20.7 эВ, так и в интервале от –8 до –4 эВ. Появление этих состояний указывает на формирование новых связей O–Ti и O–Al и свидетельствует об ослаблении связей Ti–Al в сплаве. В целом тонкая



Рис. 3. (В цвете онлайн) Парциальные ПЭС кислорода, а также ближайших к нему атомов титана и алюминия в октаэдрических (О1 и О2) и тетраэдрических (Т1 и Т2) позициях. ПЭС для атомов титана и алюминия в сплаве без кислорода затемнены

структура пиков ПЭС металлов по энергетическому положению совпадает с соответствующими пиками *s*, *p*-состояний кислорода. Хотя взаимодействие кислорода с металлами сильнее в тетраэдрических позициях, что видно по росту числа металлических состояний, вовлеченных в это взаимодействие, однако уменьшение числа ближайших металлических атомов ведет к понижению энергетики связи кислорода в этих позициях.

3.3. Температурный коэффициент диффузии и энергия активации

Рассмотрим диффузию атома кислорода в сплаве Ti₃Al вдоль возможных траекторий, показанных на рис. 4. Все пути миграции атома кислорода можно разделить на три группы: I — вдоль направления [0001]; II — в базальной плоскости (0001); III —



Рис. 4. (В цвете онлайн) Пути миграции кислорода в сплаве ${\rm Ti}_3{
m Al}$ между различными позициями внедрения. Обозначения атомов такие же, как на рис. 1

Таблица 2. Значения барьеров миграции (E_m в эВ) кислорода в сплаве Ti_3Al . В квадратных скобках приведены значения барьеров для обратной диффузии

Ι	$O1 \rightarrow O1$	$O2 \rightarrow O2$	$\mathrm{T2} \rightarrow \mathrm{T2}$
	3.48	2.33	0.20
II	$\mathrm{O1} \rightarrow \mathrm{O2}$	$\mathrm{O2} \rightarrow \mathrm{O2}$	$\mathrm{T1} \rightarrow \mathrm{T1}$
	2.97 [1.50]	1.44	1.87
III	$O1 \rightarrow T1$	$O2 \rightarrow T1$	$T1 \rightarrow T1$
		$(O2 \rightarrow T2)$	$(T1 \rightarrow T2)$
	2.42 [0.50]	$1.31 \ [0.85]$	0.79
		$(1.38 \ [0.47])$	$(1.09 \ [0.63])$

пути, которые идут между позициями в разных базальных плоскостях и не лежащими строго одна под другой. В табл. 2 приведены рассчитанные значения энергетических барьеров вдоль путей, представленных на рис. 4. Наибольший энергетический барьер, полученный для диффузии кислорода между позициями O1 в направлении [0001], составляет 3.48 эВ, что больше значения 3.02 эВ для перескока O1 \rightarrow O1 в сплаве TiAl [35] и существенно превышает значение 2.05 эВ [38], полученное нами для TiAl₃. Таким образом, несмотря на различия в симметрии кристаллической решетки сплавов Ti–Al, с увеличением содержания титана вблизи атома кислорода энергетический барьер для его диффузии из этих позиций увеличивается.

Полученное значение барьера диффузии между октаэдрическими позициями O1 больше, чем значение соответствующего барьера в α -Ti (3.25 эB [32]), рассчитанного методом псевдопотенциала с использованием обобщенного градиентного приближения. Отметим, что методы, используемые для расчета полных энергий в настоящей работе и в работе [32], дают подобные результаты. Разница в энергетических барьерах (0.23 эВ) находится в согласии с экспериментальными данными 0.1–0.2 эВ [19]. Больший барьер между наиболее энергетически предпочтительными позициями для абсорбции кислорода в Ti₃Al по сравнению с α -Ti указывает на меньшую скорость диффузии (diffusivity) кислорода в сплаве, что согласуется с экспериментом [19,56–60].

Хотя барьер диффузии кислорода вдоль пути $O2 \rightarrow O2$ в направлении [0001] меньше (см. табл. 2), чем для $O1 \rightarrow O1$, атому кислорода необходимо затратить бо́льшую энергию для внедрения в позицию O2 (разницу в энергиях в позициях O1 и O2 необходимо прибавить к значению миграционного барьера), что делает диффузию между позициями O2 менее предпочтительной. Заметим, что миграция кислорода вдоль пути $T2 \rightarrow T2$ в направлении [0001] характеризуется низким барьером (0.20 эВ), однако данный путь не соответствует трансляционной инвариантности и может рассматриваться только как часть составного пути, например, $O2 \rightarrow T2 \rightarrow T2 \rightarrow O2$.

Барьеры для миграции кислорода между октаэдрическими позициями в базальной плоскости найдены несколько меньшими (см. табл. 2), чем вдоль направления [0001], тогда как энергетический барьер между тетраэдрическими позициями возрастает. В последнем случае седловая точка находится между двумя атомами (на ребре октаэдра), что и приводит к увеличению энергии в этой позиции. Энергетические барьеры для диффузии кислорода вдоль путей третьего типа (O1 \rightarrow T1, O2 \rightarrow T1 или O2 \rightarrow T2) также достаточно велики и превосходят значения соответствующих барьеров в сплавах TiAl и TiAl₃ примерно на 1 эВ. Поскольку тетраэдрические позиции являются менее предпочтительными, обратная диффузия кислорода, как видно из табл. 2, требует меньшей энергии.

В целом анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наиболее предпочтительным путем диффузии кислорода в направлении [0001] является $O1 \rightarrow T1 \rightarrow O1$ (рис. 5a, 6). Диффузия в перпендикулярном направлении идет вдоль траектории $O1 \rightarrow T1 \rightarrow O2 \rightarrow O2 \rightarrow T1 \rightarrow O1$ (рис. 5a, 6), при этом имеется возможность диффундировать из одной базальной плоскости в другую. Во всех рассмотренных случаях при низкой концентрации кислорода наибольший барьер, который ограничивает диффузию кислорода в сплаве, составляет 2.42 эВ и соответствует элементарному пути $O1 \rightarrow T1$ (рис. 56, 6). Как и в случае сплава TiAl,



Рис. 5. (В цвете онлайн) Октаэдрические и тетраэдрические позиции абсорбции атома кислорода в сплаве Ti_3Al и наиболее предпочтительные пути его миграции вдоль осей c и a (a), а также диффузионные профили для предпочтительных путей диффузии вдоль направления [0001] (δ) и в плоскости (0001) (e). Обозначения атомов такие же, как на рис. 1

обогащенные титаном позиции могут быть ловушками для кислорода, что препятствует образованию связей кислорода с атомами алюминия и замедляет его диффузию. Отметим, что в сплаве TiAl соответствующий энергетический барьер практически в два раза меньше (1.15 эВ [35]).

Необходимо сказать несколько слов о температурном коэффициенте диффузии $D = D_0 \times$ $\times \exp(-E_a/k_BT)$ кислорода в сплаве Ti₃Al, который был впервые измерен в работе [19], а также рассчитан авторами этой работы по методике, которая является расширением теории, предложенной в работе [45] для описания диффузии кислорода в α-Ті. В данной методике авторы учитывают частоту перескоков атома кислорода вдоль различных элементарных путей с использованием энергий активации для каждого пути, а также кратность позиций внедрения атома кислорода. Авторы провели три разных расчета, при этом были использованы следующие предположения: 1) энергия кислорода в позиции O1 считалась равной нулю; 2) частоты ν для всех прыжков атома кислорода вдоль элементарных путей считались равными, а их значение рассчитывалось по формуле

$$\nu = \sqrt{\frac{Q}{2md^2}}.$$
 (2)

Значение $\nu = 3.28 \cdot 10^{11} \text{ c}^{-1}$ было получено авторами работы [19] для следующих параметров: энергия активации диффузии Q вдоль оси a равна 185 кДж/моль; масса атома кислорода $m = 2.66 \times$ $\times 10^{-26}$ кг и длина пути d = c/2 = 0.232 нм. В первом, самом простом, случае авторы работы [19] использовали одну и ту же энергию для атома кислорода в тетраэдрических позициях, а также одинаковые энергии для всех седловых точек, при этом влияние ближайших соседей не учитывалось. Во второй модели энергии в позициях внедрения определялись на основе модели жестких сфер. В третьей модели для седловых точек использовались экспериментальные значения энергии активации: в случае прыжков между позициями О Q = = 187 кДж/моль (1.94 эВ), а для прыжков О \rightarrow Т и наоборот Q = 185 кДж/моль (1.92 эВ). Кроме того, во всех трех расчетах варьировался один из параметров — энергия кислорода в позиции О2 (E_{O2}). Значение энергии активации в выражении (2) определялось разницей энергий в позиции О1 и в соответствующей седловой точке, т.е. $E_s - E_{O1}$.

В целом авторы работы [19] получили хорошее согласие теоретических результатов с собственным экспериментом для некоторых значений используемых вариационных параметров, в частности, в первой модели для значения $E_{O2} = 5 \text{ кДж/моль и}$ в третьей модели, когда это значение было равно нулю. Для этих случаев была обнаружена несущественная анизотропия коэффициента диффузии. В то же время в зависимости от модели и варьируемого параметра были получены также противоположные выводы об анизотропии диффузии. Необходимо также отметить, что при определении частоты ν по формуле (2) в работе [19] была допущена ошибка. Значение частоты при приведенных выше параметрах существенно больше (10.37 $\cdot \; 10^{12} \; {\rm c}^{-1}).$ В этом случае теоретические значения, показанные штриховой линией на рис. 6а, находятся значительно выше экспериментальных. Отметим, что экспериментальные данные, полученные разными методиками, могут различаться на один-два порядка, поскольку на результаты в эксперименте сильно влияют чистота образцов, решеточные дефекты и многие другие причины. Такое же отличие теоретических расчетов от эксперимента считается допустимым.

В отличие от работы [19], температурный коэффициент диффузии в настоящей работе рассчитывался с учетом разных значений ν для каждого элементарного перескока, при этом в формуле (2) использовались соответствующие значения энергетических барьеров и путей. Частота перескока атома кислорода из позиции i в позицию j с учетом температуры рассчитывалась по следующей формуле:

$$\Gamma_{i \to j} = \nu_{i \to j} \exp\left(-\frac{E_m^{i \to j}}{k_B T}\right),\tag{3}$$

где $E_m^{i\to j}$ — значение барьера миграции кислорода вдоль пути $i \to j, k_B$ — постоянная Больцмана, а T — температура. Среднее время, необходимое для соответствующего перескока, оценивалось по формуле

$$\tau_{i \to j} = \frac{1}{\Gamma_{i \to j}} \,. \tag{4}$$

Вероятность конкретного перескока $i \to j$ записывалась как отношение частоты данного перехода к сумме частот всех переходов из позиции i с учетом их кратности $n_{i\to k}$:

$$P_{i \to j} = \frac{\Gamma_{i \to j}}{\sum_{k} n_{i \to k} \Gamma_{i \to k}}.$$
(5)

Вероятность того, что исходная позиция занята атомом кислорода, рассчитывалась по формуле

$$F_i = \frac{n_i \exp(E^i_{abs}/k_B T)}{\sum_k n_k \exp(E^k_{abs}/k_B T)},$$
(6)

где n_k — кратность позиции внедрения k.

Таким образом, с учетом всех перечисленных выше величин температурный коэффициент диффузии для конкретного пути $i \to j$ имеет вид

$$D_{i \to j} = F_i n_i \left(\frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{s}}{|\mathbf{u}|}\right)^2 \frac{\prod_k P_{i \to k}}{\sum_k \tau_{i \to k}},\tag{7}$$

где s — вектор перемещения диффундирующего атома, а u — вектор произвольной длины, направленный вдоль оси кристалла *a* или *c*. Результирующий коэффициент диффузии является суммой всех таких коэффициентов. Произведение и сумма в числителе и знаменателе формулы (6) возникают, когда мы рассматриваем диффузию вдоль пути, состоящего из нескольких элементарных путей. В этом случае вероятность такого составного пути рассчитывается как произведение вероятностей соответствующих элементарных перескоков, а среднее время, требуемое для миграции, — как сумма времен.



Рис. 6. (В цвете онлайн) Теоретические и экспериментальные коэффициенты диффузии кислорода в сплаве $Ti_3Al(a)$ и α -Ti(b)

Поэтому можно не рассматривать длинные пути, поскольку с увеличением числа перескоков итоговая вероятность этого события значительно уменьшается. Отметим, что пути диффузии кислорода вдоль направлений *a* и *c*, которые обсуждались выше (см. рис. 5), являются наиболее вероятными для миграции кислорода между предпочтительными позициями O1 из одной элементарной ячейки в другую.

Как видно из рис. 6а, температурный коэффициент диффузии, рассчитанный по описанной выше методике с использованием энергетических барьеров, полученных в рамках теории функционала электронной плотности, находится в хорошем согласии с экспериментальными данными из работы [19]. Поскольку нам не известны другие экспериментальные результаты по сплаву Ti_3Al , на рис. 6δ представлены экспериментальные [56-60] и теоретические [32] данные по температурному коэффициенту диффузии кислорода в α-Ті. Видно, что экспериментальные данные имеют разброс, при этом были получены разные значения энергии активации (1.75–2.14 эВ). Кроме того, экспериментально может быть получено лишь усредненное значение энергии активации, тогда как в теоретических расчетах имеется возможность, как показано выше, рассчитать барьеры вдоль всех элементарных пу-

тей (см. табл. 2), значения которых отличаются от средних. Расчетные данные для коэффициента диффузии в чистом титане [32], рассчитанные по методике работы [51] в рамках теории функционала электронной плотности с использованием энергетических барьеров, также отличаются от экспериментальных приблизительно на один порядок (рис. 66). Отметим, что энергии активации, рассчитанные нами по температурным коэффициентам диффузии кислорода в сплаве Ti₃Al вдоль осей а и с, равны соответственно 1.99 и 1.97 эВ. Полученные значения энергии активации находятся в хорошем согласии с экспериментальными (1.94 и 1.92 эВ [19]). Небольшая анизотропия диффузии вдоль двух направлений также согласуется с выводом, сделанным в работе [19] для сплава Ti₃Al на основе эксперимента. Аналогичный вывод был сделан и в работе [32] на основе теоретических расчетов для α-Ті. Настоящие результаты предполагают, что скорость диффузии кислорода вдоль направления [0001] будет лишь незначительно выше, чем в базальной плоскости.

В целом как модельные расчеты [19], так и настоящие оценки на основе расчетов из первых принципов свидетельствуют о том, что действительно скорость диффузии кислорода в сплаве ниже, чем в чистом титане. Считается, что связи кислорода с титаном ослабевают в сплаве Ti₃Al по сравнению с чистым титаном вследствие ковалентного характера связи титана с алюминием, что обусловливает более низкие энергии активации в сплаве. Поскольку параметры решетки сплава отличаются незначительно от параметров решетки титана, этот геометрический фактор не должен влиять существенно на скорость диффузии кислорода. В этой связи меньшая скорость диффузии кислорода в сплаве может быть обусловлена тем обстоятельством, что число предпочтительных позиций О1 для сорбции кислорода уменьшается в четыре раза по сравнению с титаном. Из восьми возможных октаэдрических позиций шесть являются позициями О2, в которых энергия абсорбции кислорода существенно меньше, чем в О1. Кроме того, ключевой барьер для диффузии $O1 \rightarrow T1$ в титане примерно на 0.4 эВ ниже, чем в сплаве, а число возможных предпочтительных перескоков выше. Таким образом, меньшее количество предпочтительных путей диффузии в сплаве Ti₃Al обусловливает понижение скорости диффузии кислорода по сравнению с чистым титаном.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе представлены результаты расчетов абсорбции кислорода в сплаве Ti₃Al, полученные методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала плотности. Показано, что абсорбция кислорода наиболее предпочтительна в октаэдрических позициях О1, обогащенных титаном. Позиция в тетраэдре, в вершине которого находится титан, является нестабильной, поскольку, как и в чистом титане [32], атом кислорода смещается в сторону основания тетраэдра и занимает гексаэдрическую позицию в базальной плоскости. Появление алюминия в ближайших соседях ведет к уменьшению энергетики связи кислорода в сплаве Ti₃Al, что согласуется с тенденциями, установленными ранее для других алюминидов титана [36, 38, 55], а также с экспериментальными данными [54].

Расчет барьеров диффузии кислорода в сплаве Ti_3Al показал, что непрямой механизм диффузии кислорода между октаэдрическими позициями O1 через промежуточную позицию T1 (O1 \rightarrow T1 \rightarrow O1) более предпочтителен вдоль направления [0001], чем прямой перескок O1 \rightarrow O1. Миграция атома кислорода в базальной плоскости будет проходить вдоль пути O1 \rightarrow T1 \rightarrow O2 \rightarrow O2 \rightarrow T1 \rightarrow O1, при этом кислород может диффундировать также

из одной базальной плоскости в другую. В целом при низкой концентрации кислорода наибольший барьер, который ограничивает его диффузию в сплаве Ti₃Al, составляет 2.42 эВ и соответствует элементарному пути O1 \rightarrow T1. Рассчитанный температурный коэффициент диффузии, а также энергии активации вдоль направления [0001] и перпендикулярно ему равны соответственно 1.99 и 1.97 эВ, что согласуется с экспериментальными данными, полученными в работе [19]. В целом с увеличением содержания титана в сплавах Ti-Al энергетические барьеры диффузии из предпочтительных позиций растут, поэтому такие позиции могут служить ловушками для кислорода, что замедляет его диффузию и препятствует окислению алюминия. Полученные результаты способствуют более глубокому пониманию природы скорости диффузии кислорода в сплавах Ti-Al, а также процесса окисления металлических систем.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-91150_ГФЕН), а также в рамках проекта 23.1.2. ИФПМ СО РАН и Программы повышения конкурентоспособности ТГУ. Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете, а также с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М. В. Ломоносова [61].

ЛИТЕРАТУРА

- Z. Li and W. Gao, in *Intermetallics Research Progress*, ed. by Y. N. Berdovsky, Nova Sci. Publ., New York (2008), p. 1.
- F. Motte, C. Coddet, P. Sarrazin et al., Oxid. Met. 10, 113 (1976).
- **3**. Я. Полмеар, Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов, Техносфера, Москва (2008).
- A. Rahmel and P. J. Spencer, Oxid. Met. 35, 53 (1991).
- 5. K. L. Luthra, Oxid. Met. 36, 475 (1991).
- P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Sci., London (1988).
- 7. Т. Г. Аванесян, Дисс. ...канд. хим. наук, НИТУ «МИСиС», Москва (2014).
- V. Maurice, G. Despert, S. Zanna et al., Acta Mater. 55, 3315 (2007).

- S.-Y. Liu, S. Liu, D. Li et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 11160 (2012).
- 10. M. R. Shanabarger, Appl. Surf. Sci. 134, 179 (1998).
- M. Ramachandran, D. Mantha, C. Williams et al., Metal. Mater. Trans. A 42, 202 (2011).
- 12. G. M. Hood, J. Nucl. Mater. 135, 292 (1985).
- H. Nakajima, G. M. Hood, and R. J. Schultz, Phil. Mag. B 58, 319 (1988).
- 14. H. Nakajima and M. Koiwa, ISIJ Int. 31, 757 (1991).
- H. Nakajima, K. Yusa, and Y. Kondo, Scr. Mater. 34, 249 (1996).
- 16. J. Rüsing and Chr. Herzig, Intermetallics 4, 647 (1996).
- J. Breuer, T. Wilger, M. Friesel et al., Intermetallics 7, 381 (1999).
- Chr. Herzig, M. Friesel, D. Derdau et al., Intermetallics 7, 1141 (1999).
- Y. Koizumi, M. Kishimoto, Y. Minamino et al., Phil. Mag. 88, 2991 (2008).
- 20. M. J. Gillan, J. Phys. C 20, 3621 (1987).
- G. A. Voth, D. Chandler, and W. H. Miller, J. Chem. Phys. 91, 7749 (1989).
- 22. D. E. Jing and E. A. Carter, Phys. Rev. B 70, 064102 (2004).
- 23. X. L. Han, Q. Wang, D. L. Sun et al., Int. J. Hydrogen Energy 34, 3983 (2009).
- 24. D. Connétable, J. Huez, É. Andrieu et al., J. Phys.: Condens. Matter 23, 405401 (2011).
- 25. А. Ю. Куксин, А. С. Рохманенков, В. В. Стегайлов, ФТТ 55, 367 (2013).
- 26. Z.-S. Nong, J.-C. Zhu, X.-W. Yang et al., Comput. Mater. Sci. 81, 517 (2014).
- 27. A. V. Bakulin, S. S. Kulkov, S. E. Kulkova et al., Int. J. Hydrogen Energy 39, 12213 (2014).
- 28. А. В. Бакулин, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, ФТТ 56, 1212 (2014).
- **29**. С. С. Кульков, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова, ЖЭТФ **146**, 594 (2014).
- J. W. Wang and H. R. Gong, Int. J. Hydrogen Energy 39, 6068 (2014).
- A. V. Bakulin, T. I. Spiridonova, S. E. Kulkova et al., Int. J. Hydrogen Energy 41, 9108 (2016).

- 32. H. Wu, Oxygen Diffusion Through Titanium and Other hcp Metals, University of Illinois, Urbana, Illinois (2013).
- H. Li, S. Wang, and H. Ye, J. Mater. Sci. Technol. 25, 569 (2009).
- 34. S.-Y. Liu, J.-X. Shang, F.-H. Wang et al., Phys. Rev. B 79, 075419 (2009).
- 35. L. Wang, J.-X. Shang, F.-H. Wang et al., Acta Mater. 61, 1726 (2013).
- 36. С. Е. Кулькова, А. В. Бакулин, Ц. М. Ху и др., ЖЭТФ 147, 292 (2015).
- 37. S. E. Kulkova, A. V. Bakulin, Q. M. Hu et al., Comput. Mater. Sci. 97, 55 (2015).
- 38. А. М. Латышев, А. В. Бакулин, С. Е. Кулькова и др., ЖЭТФ 150, 1140 (2016).
- 39. A. Bakulin, A. Latyshev, and S. Kulkova, Sol. St. Phenom. 258, 408 (2017).
- 40. L.-J. Wei, J.-X. Guo, X.-H. Dai et al., Surf. Rev. Lett. 22, 1550053 (2015).
- L. J. Wei, J. X. Guo, X. H. Dai et al., Surf. Interface Anal. 48, 1337 (2016).
- 42. T. Hong, T. J. Watson-Yang, X.-Q. Guo et al., Phys. Rev. B 43, 1940 (1991).
- 43. D. Sornadurai, B. Panigrahi, and Ramani, J. Alloys Comp. 305, 35 (2000).
- 44. D. Music and J. M. Schneider, Phys. Rev. B 74, 174110 (2006).
- 45. Y. A. Bertin, J. Parisot, and J. L. Gacougnolle, J. Less-Common Met. 69, 121 (1980).
- 46. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994).
- 47. G. Kresse and J. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1999).
- 48. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B 48, 13115 (1993).
- 49. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6, 15 (1996).
- 50. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- 51. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, J. Chem. Phys. 113, 9901 (2000).
- 52. P. Villars and L. D. Calvert, in *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH (1991).

- 53. K. Tanaka, K. Okamoto, H. Inui et al., Phil. Mag. A 73, 1475 (1996).
- 54. C. Y. Jones, W. E. Luecke, and E. Copland, Intermetallics 14, 54 (2006).
- 55. Y. Wei, H.-B. Zhou, Y. Zhang et al., J. Phys.: Condens. Matter 23, 225504 (2011).
- 56. C. J. Rosa, Metall. Trans. 1, 2517 (1970).
- 57. M. Dechamps and P. Lehr, J. Less-Common Met. 56, 193 (1977).

- 58. D. David, G. Beranger, and E. A. Garcia, J. Electrochem. Soc. 130, 1423 (1983).
- 59. В. Б. Выходец, С. М. Клоцман, Т. Е. Куренных и др., ФММ 68, 723 (1989).
- 60. F. L. Bregolin, M. Behar, and F. Dyment, Appl. Phys. A 86, 481 (2007).
- Вл. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. И. Соболев и др., Открытые системы 7, 36 (2012).