

МЕХАНИЗМЫ ДИФФУЗИИ ЖЕЛЕЗА В α -Ti

Н. Д. Горев ^{a,b}, А. В. Бакулин ^{a*}, 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 31 января 2024 г.,
после переработки 13 февраля 2024 г.
Принята к публикации 17 февраля 2024 г.

В рамках теории переходного состояния и метода проекционных присоединенных волн проведено изучение механизмов диффузии железа в α -Ti. Рассчитаны энергии образования дефектов внедрения и замещения, а также барьеры миграции железа в α -Ti вдоль возможных путей как по междоузельному, так и вакансионному механизму. Подтверждено, что наиболее предпочтительной позицией для внедрения атома железа является краудион, энергия образования которого лишь на 0.17 эВ выше, чем образование дефекта замещения титана железом. Методом Лэндмана получены аналитические выражения для температурных коэффициентов диффузии железа в двух кристаллографических направлениях для междоузельного механизма. В целом коэффициенты диффузии железа в α -Ti и ее анизотропия согласуются с экспериментальными данными, тогда как соответствующие коэффициенты диффузии для вакансионного механизма на несколько порядков меньше. Полученные результаты позволяют заключить, что аномально быстрая диффузия железа в α -Ti обусловлена междоузельным механизмом.

DOI: 10.31857/S0044451024060075

1. ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы обладают комплексом уникальных механических свойств, что делает их перспективными материалами для применения в аэрокосмической, автомобильной, судостроительной и других отраслях промышленности. Разработка материалов на их основе с улучшенными функциональными характеристиками и механическими свойствами остается актуальной задачей на протяжении многих десятилетий [1]. Известно, что технически чистый титан обладает высокой коррозионной стойкостью, в том числе в агрессивных средах, содержащих хлор и его производные, органические соединения с кислородом и другие. Однако добавление легирующих примесей может существенно изменить его коррозионное поведение. Кроме того, одним из преимуществ титана является возможность его упрочнения кислородом, азотом, а также небольшими добавками других элементов (например, железа и палладия), чтобы получить

различные марки металла, подходящие для многочисленных технологических применений. Основное различие между марками титана заключается в содержании кислорода и железа. Железо наряду с такими элементами, как хром, марганец, кобальт, никель и другие, относится к β -эвтектическим элементам, которые стабилизируют β -фазу, понижая температуру фазового превращения β - α , равную 1156 К [2]. В отличие от β -изоморфных элементов (Mo, V и Ta) растворимость железа в α -Ti мала, около 0.05 ат.% [3]. Диффузия примесей может приводить к локальному изменению их концентрации и негативно отражаться на свойствах титана.

Многие процессы в материалах и их механические свойства связаны с атомной мобильностью [4, 5]. Знание коэффициентов диффузии и анизотропии очень важно для понимания деформационных процессов в сплавах, термической стабильности защитных покрытий, сопротивления ползучести и других характеристик. Информация о миграционных барьерах и механизмах диффузии необходима для более глубокого понимания процессов окисления и гидрирования материалов, а также влияния примесей на эти процессы [6, 7]. В этой связи изуче-

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

ние микроскопических механизмов диффузии различных элементов в титане и его сплавах представляется важным как с теоретической, так и с практической точки зрения. Установление факторов, влияющих на диффузию примесей, оказывающих негативное влияние на свойства материалов, позволяет расширить область их применения.

Несмотря на интенсивное экспериментальное изучение атомной диффузии в металлах и сплавах, теоретические расчеты диффузионных свойств остаются редкими. В большинстве работ авторы рассчитывают барьеры миграции примесей между отдельными позициями внедрения, при этом часто рассматривается лишь ограниченный набор данных позиций. Выводы о предпочтительности диффузии примесей в определенных кристаллографических направлениях делаются, как правило, на основе анализа полученных значений барьеров миграции. В то же время во внимание не принимается тот факт, что диффузия атомов может идти не только вдоль выделенных направлений, но имеются пути, когда атом смещается вдоль обоих направлений одновременно. Теория функционала электронной плотности (ФЭП) [8] совместно с теорией переходного состояния [9] позволяет понять механизмы диффузии и самодиффузии в материалах с разнообразной кристаллической структурой. С появлением алгоритмов, позволяющих рассчитывать барьеры вдоль путей с минимальной энергией в рамках ряда современных программных кодов, число публикаций по данной теме существенно возросло. Большинство работ посвящено изучению диффузии легких примесей внедрения, таких как водород или кислород (см. [10–17] и ссылки в них). Однако оценка температурного коэффициента диффузии даже с использованием упрощенных моделей требует также разработки соответствующих программ, поэтому такие расчеты остаются редкими.

В работе [18] изучалась самодиффузия металлов с ГПУ-структурой (Mg, Zn, Ti, Zr и Hf). Был проведен анализ влияния на значения миграционных барьеров ряда факторов: энергии обрезания плоских волн, сетки k -точек, размера суперъчейки и схемы структурной оптимизации. Было показано, что размер суперъчейки сильно влияет на барьеры миграции в d -металлах (Ti, Zr и Hf), но они практически не изменяются в случае Mg. Установлено, что разница в барьерах миграции в базальной плоскости и между ними уменьшается с увеличением размера суперъчейки. Оптимизация формы и объема суперъчейки также отражается на миграционных барьерах более существенно, если они рассчитыва-

ются в суперъчейке малого размера. В целом рассчитанные коэффициенты самодиффузии [18] обнаруживают хорошее согласие с экспериментом.

Следует отметить, что методами *ab initio* диффузия примесей замещения изучалась значительно реже, чем внедрения. Например, в недавней работе [19] рассчитывались коэффициенты диффузии примесей десяти элементов (Si, Ti, V, Ta, Ru, Cr, Te, Tc, Ir и Y) в Nb. Были получены миграционные барьеры для этих элементов вдоль возможных путей диффузии. Результаты данной работы хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными и ранними теоретическими данными для отдельных примесей. Отличие энергии активации от экспериментальных значений для ряда примесей составляет 0.3 – 0.6 эВ и чуть меньшее отклонение от ранних теоретических результатов получено в случае примесей Ti и Ru [20].

Зависимость температурного коэффициента от механизма атомной диффузии (вакансионного или междоузельного) также была предметом исследований в α -Ti. Считается, что быстрая диффузия атомов Fe, Co, Cr и Ni в α -Ti может быть связана с междоузельным механизмом [21] и с относительно слабой атомной связью между атомами примеси и матрицы. Коэффициент диффузии Fe и Co на 7–8 порядков выше, чем коэффициент самодиффузии титана [22]. В случае Al, Ga, Ge, Nb, Ta, Si, Sn и других элементов в качестве доминирующего был предложен вакансионный механизм [23, 24], при этом рассчитанные коэффициенты находятся в хорошем согласии с экспериментом. В работах [25, 26] было показано, что в случае Fe и Co в α -Zr образование дефекта внедрения более предпочтительно, чем дефекта замещения, тогда как в α -Ti ситуация обратная [25, 26]. Наиболее детально изучалась диффузия примесей в α -Ti в [27]. Авторы учли температурное расширение решетки и показали, что разница между энергией образования примеси замещения и внедренного атома уменьшается с температурой. Они также оценили для широкого круга примесей экспоненциальную часть коэффициента диффузии в случае междоузельного и вакансионного механизма, при этом для Fe и Co разница достигает 9–10 порядков. Однако непосредственного расчета температурного коэффициента диффузии Fe и других примесей и его сопоставления с имеющимися экспериментальными данными [28–30] не проводилось. Кроме того, авторы [27] подтвердили, что механизм с образованием комплекса примесь–вакансия не является ответственным за быструю диффузию ряда примесей в α -Ti. Таким образом, в настоящее время

многие явления, связанные с диффузией примесей, далеки от полного понимания даже в титане и его сплавах.

Целью данной работы является теоретическое изучение диффузии железа в α -Ti в рамках междуузельного и вакансионного механизмов, а также непосредственная оценка температурного коэффициента диффузии с использованием современных методик.

2. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

Расчеты атомной и электронной структуры α -Ti проводились методом проекционных присоединенных волн (PAW) [31, 32] в плоско-волновом базисе с обобщенно-градиентным приближением (GGA-PBE) [33] для обменно-корреляционного функционала. Использовалась суперъячейка $4 \times 4 \times 3$, содержащая 96 атомов. Для релаксации атомной структуры применялась полная оптимизационная схема, которая допускала изменение как атомных позиций, так и объема суперъячейки. Максимальная энергия плоских волн из базисного набора была равна 400 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки k -точек $3 \times 3 \times 3$. Сходимость считалась достигнутой, если разница полных энергий двух последовательных итераций не превышала 10^{-6} эВ. Релаксация положений атомов проводилась до достижения сил на атомах порядка 10^{-4} эВ/Å. Рассчитанные параметры решетки были равны $a = 2.921$ Å и $c = 4.634$ Å и отличались от экспериментальных значений ($a = 2.951$ Å и $c = 4.684$ Å [34]) не более чем на 1%.

Энергия образования дефекта в титане рассчитывалась по следующей формуле:

$$E^f = E(\text{Fe} + \text{Ti}) - NE(\text{Ti}) - E(\text{Fe}), \quad (1)$$

где $E(\text{Fe} + \text{Ti})$ — полная энергия суперъячейки титана с атомом Fe, $E(\text{Ti})$ и $E(\text{Fe})$ — полные энергии титана и железа в основном состоянии, т.е. Ti в ГПУ-структуре и Fe в ферромагнитной ОЦК-структуре, параметр N равен 96 в случае дефекта внедрения и 95 при образовании дефекта замещения.

Барьеры миграции рассчитывались методом подталкивающих упругих связей с восходящим изображением CI-NEB [35]. Для оценки барьеров использовались пять изображений. Начальное положение этих изображений вдоль пути с минимальной энергией находилось с помощью линейной интерполяции между начальным и конечным

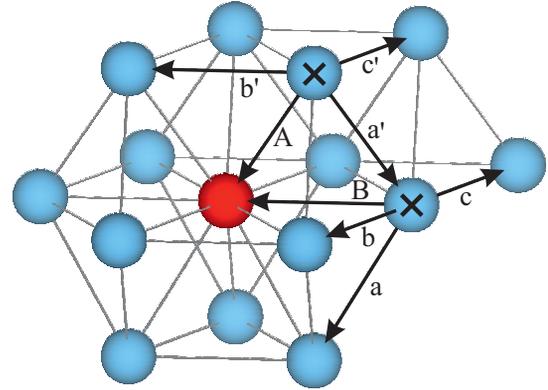


Рис. 1. Схематичное представление атомных прыжков в рамках восьмичастотной модели. Атом примеси показан красным цветом, возможные начальные позиции вакансий отмечены крестами

положениями диффундирующего атома. При релаксации всех пяти изображений каждый атом считался упруго связанным с таким же атомом в соседних изображениях. Такой подход позволяет определить траекторию с наименьшей энергией, а также седловую точку. Энергетические барьеры миграции примесного атома железа определялись как разность между полными энергиями системы в седловой и исходной точках.

Для оценки температурного коэффициента диффузии в рамках междуузельного механизма использовался метод Лэндмана [36, 37], позволяющий получать аналитические выражения для данной характеристики. Данный метод предполагает на основе фурье-образа матрицы смещения $\tilde{p}(\mathbf{k})$ и результата преобразования Лапласа матрицы плотности времени ожидания $\tilde{\psi}(u)$ построить матрицу-пропагатор $R(\mathbf{k}, u)$, через которую выражается коэффициент диффузии. Детально описание данного подхода дано в наших ранних работах [38, 39].

Для оценки коэффициента диффузии в рамках вакансионного механизма использовалась, как и в работах [23, 24, 40], восьмичастотная модель [41]. В рамках данной модели учитывается влияние примеси только на шесть перескоков, начальная позиция которых находится на первой координационной сфере примесного атома, а еще два перескока связаны с обменом вакансии и примеси местами (рис. 1). Поскольку возможны две начальные конфигурации комплекса примесь–вакансия, то для каждой необходимо рассчитать четыре энергии миграции.

Оба отмеченных выше метода для численной оценки коэффициента диффузии требуют знания скоростей или частот перескоков, которые расчи-

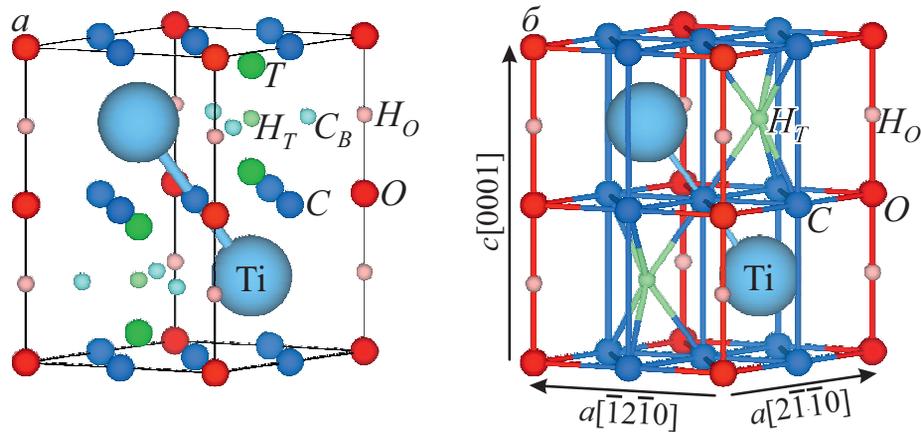


Рис. 2. Элементарная ячейка α -Ti с позициями абсорбции (а), сетка возможных диффузионных переходов атома Fe (б). Большими шарами показаны атомы титана, средними красными, синими и зелеными шарами — позиции O , C и T , маленькими розовыми, голубыми и светло-зелеными шариками — позиции H_O , C_B и H_T

тывались по приведенной в [4] формуле:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{E^m}{2ml^2}} \exp\left(-\frac{E^m + E^f}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где E^m — энергии миграции атома дефекта, m — масса диффундирующего атома, l — длина перескока, k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Энергии образования дефектов

Титан в низкотемпературной α -фазе имеет гексагональную плотноупакованную структуру с пространственной группой № 194 ($P6_3/mmc$). Атомы титана занимают $2c$ -позиции по классификации Вайкоффа. В качестве позиций внедрения были рассмотрены следующие стандартные междуузельные позиции (рис. 2а): октаэдрические (O , в терминах Вайкоффа — $2a$ -позиции), тетраэдрические (T , $4f$), две гексаэдрические позиции (H_O , $2b$ и H_T , $2d$), а также два краудиона (C , $6g$ и C_B , $6h$). Напомним, что под краудионом понимается позиция для внедрения примесного атома, расположенная на связи между ближайшими атомами матрицы. В случае ГПУ-кристалла имеются две позиции краудиона: когда примесный атом располагается между атомами титана в плоскости (0001), такую позицию будем обозначать C_B ; и когда этот атом располагается между двумя ближайшими атомами титана, которые находятся в смежных базальных плоскостях (C -позиция). Кроме того, рассматривалась позиция за-

мещения атома титана железом (S , $2c$). Координаты этих позиций, а также ряд их структурных и энергетических характеристик приведены в табл. 1. При оптимизации структуры с внедренным атомом Fe оказалось, что позиция базального краудиона (C_B) не является стабильной, поскольку из нее Fe смещается в O -позицию. Расчет фононных частот показал, что для Fe в тетраэдрической и обеих гексаэдрических позициях характерно наличие мнимых частот, причем последние могут рассматриваться в качестве переходных состояний первого порядка, так как в них Fe имеет только одну мнимую частоту. Таким образом, в α -Ti для атома Fe в качестве позиций внедрения в дальнейшем будут рассматриваться лишь позиции O и C , а диффузия Fe может осуществляться по переходам, показанным на рис. 2б.

Согласно определению (1) положительное значение E^f указывает на эндотермический характер образования дефектов, поэтому меньшая энергия образования соответствует наиболее предпочтительному дефекту. Из табл. 1 следует, что краудион (C) является наиболее предпочтительной позицией внедрения, и разница в E^f с O -позицией составляет 0.26 эВ, что удовлетворительно согласуется со значением 0.16 эВ, полученным в работе [27], а чуть меньшее значение 0.14 эВ было получено в работе [26]. Чтобы объяснить предпочтительность краудиона по сравнению с октаэдрической позицией, был рассчитан механический (MC) и химический (CC) вклады в энергию образования дефекта с использованием стандартной процедуры, которая неоднократно применялась в ранних работах [42, 43] для разных энергетических характеристик. Извест-

Таблица 1. Энергия образования дефектов (E^f) Fe в α -Ti($4 \times 4 \times 3$), механический (MC) и химический (CC) вклады, относительное изменение объема суперъячейки ΔV , длина связей $d(\text{Fe-Ti})$, заселенность перекрывания орбиталей (θ)

Позиция	Координаты	E^f , эВ	MC , эВ	CC , эВ	ΔV , %	$d(\text{Fe-Ti})$, Å	$\theta(\text{Fe-Ti})$, эл.
O , $2a$	(0, 0, 0), (0, 0, 1/2)	1.02, 1.17 [27]	1.47, 1.42 [27]	-0.45, -0.25 [27]	0.75	2.31	0.59
C , $6g$	(1/2, 0, 0), (0, 1/2, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 1/2, 1/2),	0.76, 1.01 [27]	1.63, 1.74 [27]	-0.87, -0.74 [27]	0.74	2.08	0.80
H_O , $2b$	(0, 0, 1/4), (0, 0, 3/4)	1.19, 1.38 [27]	1.60, 1.70 [27]	-0.41, -0.33 [27]	0.80	2.10	0.80
H_T , $2d$	(1/3, 2/3, 3/4), (2/3, 1/3, 1/4)	2.08	1.82	0.26	0.94	2.22	0.67
T , $4f$	(1/3, 2/3, 0.581), (2/3, 1/3, 0.081), (2/3, 1/3, 0.419), (1/3, 2/3, 0.919)	1.35	2.18	-0.83	0.75	1.98, 2.33	0.92, 0.57
S , $2c$	(1/3, 2/3, 1/4), (2/3, 1/3, 3/4)	0.59, 0.41 [27]	0.26	0.33	-0.53	in 2.73, out 2.90	in 0.23, out 0.31

но, что эти вклады имеют противоположный знак и их конкуренция определяет предпочтительность позиций внедрения. Несмотря на то, что механический вклад в случае C -позиции превышает аналогичный для O -позиции на 0.16 эВ, величина химического вклада в первом случае значительно выше по модулю на 0.42 эВ (0.49 эВ [27]). Таким образом, более сильное межатомное взаимодействие Fe-Ti в C -позиции и определяет ее предпочтительность по сравнению с O -позицией. Внедряясь в позицию краудиона, атом Fe вызывает смещение ближайших атомов Ti на 0.65 Å в сторону от него, при этом длина связи Fe-Ti составляет 2.08 Å (табл. 1). В то же время внедрение Fe в O -позицию вызывает существенно меньшее смещение атомов титана (0.26 Å), а равновесная длина межатомной связи значительно больше (2.31 Å), чем в предыдущем случае. Как следует из табл. 1, изменение объема суперъячейки для обеих позиций практически одинаково (0.74–0.75%). Отметим, что меньшая длина связи Fe-Ti также коррелирует с большим значением заселенности перекрывания орбиталей (табл. 1), рассчитанным методом DDEC6 [44, 45]. Как показывает расчет кривых заселенности перекрывания ор-

биталей Гамильтона (СОНР) [46, 47], при взаимодействии Fe-Ti в рассмотренных позициях внедрения не индуцируется образование разрыхляющих состояний (рис. 3а), которые могут образовываться в случае примесей с более чем наполовину заполненной d -оболочкой. Отметим, что в O -позиции валентная зона Fe существенно уже, чем в C -позиции, что также может свидетельствовать об относительно слабом Fe-Ti-взаимодействии (рис. 3б).

Образование дефекта замещения титана железом требует лишь примерно 0.59 эВ, что на 0.17 эВ меньше, чем внедрение в позицию краудиона, при этом замещение титана приводит к уменьшению объема суперъячейки (табл. 1), поскольку атомный радиус Fe меньше, чем атома матрицы. Следует отметить, что разница в значениях E^f двух этих дефектов значительно ниже, чем значение 0.60 эВ, полученное в работе [27]. Такое отличие может быть связано как с разными схемами оптимизации структур с дефектами, так и с псевдопотенциалами. Например, в работе [26], в которой эта разница достигает 0.71 эВ, авторы использовали схему с фиксированным объемом. Информация об используемых параметрах решетки отсутствует в обеих ра-

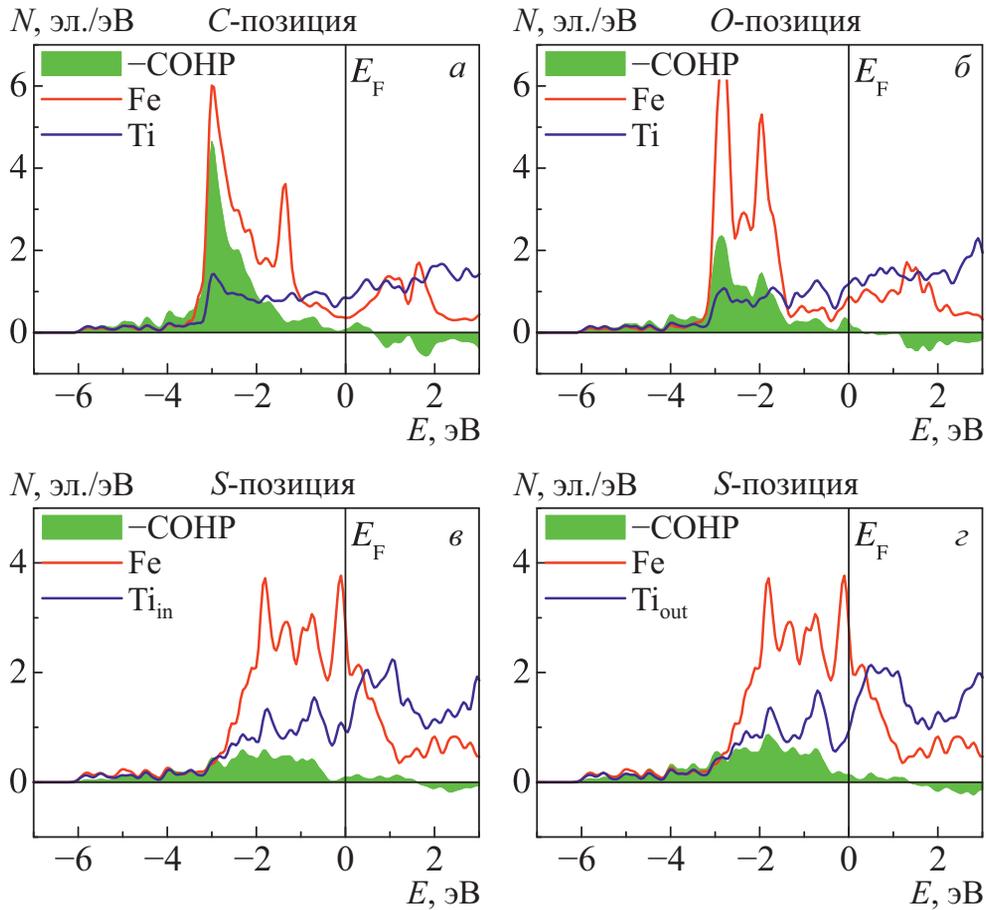


Рис. 3. Локальные плотности электронных состояний для атомов Fe (красная линия) в C - (a), O - ($б$) и S -позиции ($в$, $г$) и ближайших атомов Ti (синяя линия), а также кривые COHP для Fe–Ti-связей, показанные заливкой

ботах [26, 27]. В работе [27] для Fe и Ti использовалась электронная конфигурация, включающая p -электроны, тогда как $3d$ - и $4s$ -состояния рассматривались в настоящих расчетах, как и в работе [26].

Несмотря на то, что при замещении титана железом имеет место уменьшение длины связей Fe–Ti_{in}, ориентированных в базальной плоскости (0001), на 0.19 Å по сравнению с идеальным титаном и, напротив, увеличение длины связей между атомами в смежных плоскостях Fe–Ti_{out} на 0.04 Å, заселенность перекрывания орбиталей in-связей остается меньше, чем out-связей. Последнее согласуется с меньшей высотой кривой COHP в случае Ti_{in}, чем для Ti_{out} (рис. 3в,г). Отметим, что электронная структура атомов Ti_{in} и Ti_{out} различается незначительно. Разница в энергиях ΔE^f между дефектами в O - и H_O -позициях имеет значение 0.17 эВ, тогда как значения 0.12 и 0.21 эВ были получены в работах [26, 27].

3.2. Междоузельный механизм диффузии

Рассчитанные барьеры миграции атома Fe между позициями внедрения приведены в табл. 2. Видно, что прямой переход между C -позициями вдоль c -оси (рис. 2б) требует большей на 0.13 эВ энергии, чем в перпендикулярном направлении. Энергия миграции Fe из O -позиции мала и несущественно зависит от ее направления (табл. 2). В то же время энергия непрямого перескока Fe между краудинами через седловую H_T -позицию ($C \rightarrow H_T \rightarrow C$) вдоль c -оси составляет 1.31 эВ, что значительно больше, чем для прямого перескока ($C \rightarrow C$) вдоль обеих осей (табл. 2). Последнее позволяет исключить данный не прямой переход из дальнейшего рассмотрения. Сопоставление результатов расчетов энергетических барьеров с имеющимися данными [27] показывает удовлетворительное согласие.

Поскольку в рамках метода Лэндмана [36, 37] в качестве позиций внедрения использовались C ($6g$) и O ($2a$) позиции, то все матрицы имели размер-

Таблица 2. Энергии миграции (E^m в эВ) Fe в α -Ti вдоль двух кристаллографических направлений

Направление	Путь	E^m , эВ
a	$C \rightarrow C$	0.42
	$C \rightarrow O$	0.41, 0.33 [27]
	$O \rightarrow C$	0.16, 0.17 [27]
c	$O \rightarrow (H_O) \rightarrow O$	0.17, 0.21 [27]
	$C \rightarrow (H_T) \rightarrow C$	1.31
	$C \rightarrow C$	0.55

ность 8×8 . Полученные выражения для коэффициентов диффузии Fe вдоль двух неэквивалентных направлений имеют следующий вид:

$$D_a = \frac{a^2 \Gamma_{OC,a} (8\Gamma_{CC,a}^2 + 6\Gamma_{CC,a}\Gamma_{CO,a} + \Gamma_{CO,a}^2)}{(\Gamma_{CO,a} + 3\Gamma_{OC,a})(\Gamma_{CO,a} + 3\Gamma_{CC,a})} \quad (3)$$

и

$$D_c = \frac{c^2 (3\Gamma_{CC,c}\Gamma_{OC,a} + \Gamma_{CO,a}\Gamma_{OO,c})}{4(\Gamma_{CO,a} + 3\Gamma_{OC,a})}, \quad (4)$$

где a, c — параметры решетки, $\Gamma_{ij,k}$ — скорость перескока $i \rightarrow j$ вдоль оси k , которая совпадает с кристаллографическими осями.

На рис. 4 видно, что скорости Γ отличаются друг от друга на несколько порядков, в частности $\Gamma_{CO,a}/\Gamma_{OC,a} \approx 0.06$ на интервале температур 500–1150 К, поэтому выражения (3) и (4) можно упростить:

$$D_a = \frac{a^2}{3} (\Gamma_{CO,a} + 3\Gamma_{CC,a}) \quad (5)$$

и

$$D_c = \frac{c^2}{4} \Gamma_{CC,c} + 0.005c^2 \Gamma_{OO,c}. \quad (6)$$

Выражения (5), (6) позволяют оценить вклады конкретных перескоков в коэффициенты диффузии. Аппроксимируя температурную зависимость D_a и D_c согласно уравнению Аррениуса методом наименьших квадратов по точкам с шагом 50 К, получаем конечные выражения для коэффициентов диффузии в рамках междуузельного механизма:

$$D_a = 4.6 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{1.20}{k_B T}\right) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (7)$$

$$D_c = 9.0 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{1.01}{k_B T}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

На рис. 5а видно, что теоретические значения температурных коэффициентов диффузии несколько превышают экспериментальные значения из ра-

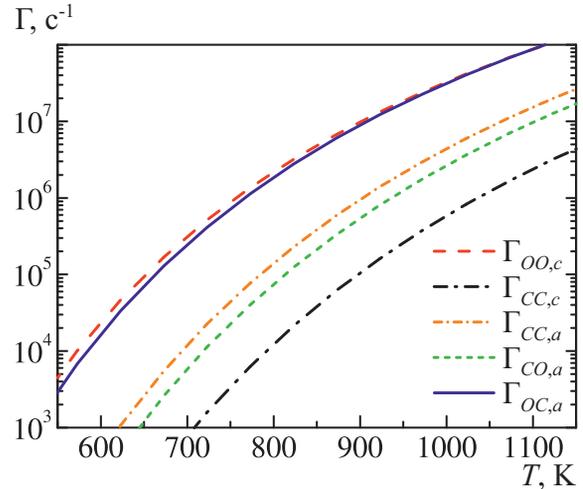


Рис. 4. Зависимость скоростей перескоков Γ от температуры

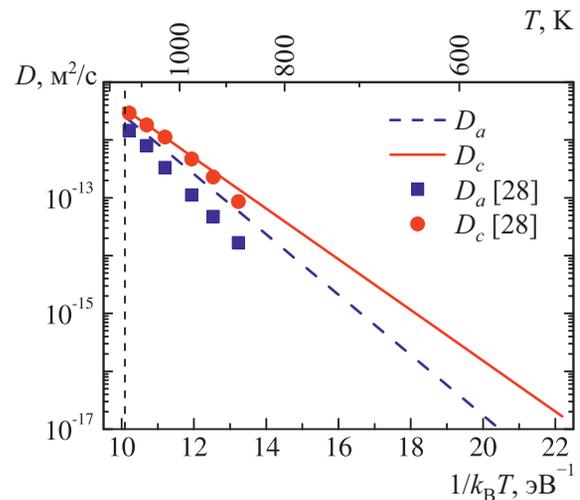


Рис. 5. Температурный коэффициент диффузии Fe в α -Ti в сопоставлении с экспериментальными данными из [28]. Полученные в настоящей работе значения показаны прямыми, экспериментальные данные — символами. Вертикальная пунктирная линия соответствует температуре фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$

боты [28], в которой коэффициенты диффузии были равны следующим выражениям:

$$D_a = 6.4 \cdot 10^{-6} \exp\left(-\frac{1.49}{k_B T}\right) \text{ м}^2/\text{с}, \quad (8)$$

$$D_c = 4.7 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{1.16}{k_B T}\right) \text{ м}^2/\text{с}.$$

Из сравнения выражений (7) и (8) видно, что расчет недооценивает энергию активации примерно на 0.15–0.30 эВ, а предэкспоненциальный множитель на $(0.38\text{--}5.94) \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. На рис. 5 видно,

Таблица 3. Энергии миграции, рассчитанные в рамках восьмичастотной модели

Перескок	A	a'	b'	c'	B	a	b	c
Настоящие результаты	0.89	0.27	0.10	1.15	0.60	0.07	0.29	0.61
Теория [27]	0.71	–	0.13	–	0.68	0.09	0.30	0.56

что анизотропия диффузии Fe в α -Ti имеет правильный характер ($D_c > D_a$), однако само отношение D_c/D_a оказывается заниженным, хотя имеет тот же порядок. Как показано в работе [48], расчет барьеров миграции с использованием обобщенного градиентного приближения в форме РВЕ приводит к их недооценке в среднем примерно на 0.1 эВ. Кроме того, примесь Fe способствует ослаблению ближайших к ней Ti–Ti-связей. Это можно видеть из изменения функции локализации электронов (ELF) [49] при замещении титана железом, приведенной на рис. 6. Локализация электронов в области аттрактора трехцентрового взаимодействия уменьшается с 0.8 до 0.6 вблизи атома Fe, что указывает на понижение ковалентного и увеличение металлического вклада в химическую связь. Ослабление связей в α -Ti также косвенно можно видеть из фазовой диаграммы системы Ti–Fe, приведенной в работе [50]. Добавление Fe в α -Ti понижает температуру плавления, что с точки зрения межатомного взаимодействия соответствует увеличению металлического вклада. При расчете барьеров миграции это может приводить к завышенным смещениям ближайших к Fe атомов титана, что, в свою очередь, понижает энергетические барьеры миграции. В целом, порядок отношения коэффициента диффузии к предэкспоненциальному множителю при $T = 1000$ К составляет 10^{-7} – 10^{-6} , тогда как экспериментальное значение равно 10^{-8} – 10^{-6} [28]. Заметим, что отличие теоретических значений коэффициента диффузии от экспериментальных на один–два порядка считается удовлетворительным, поскольку сами экспериментальные результаты имеют подобный разброс. Приблизительная оценка данного соотношения (10^{-4}) в работе [27] существенно завышена по сравнению с экспериментом.

3.3. Вакансионный механизм диффузии

Кратко обсудим результаты, полученные для вакансионного механизма диффузии железа в титане. Поскольку замещение титана железом является доминирующим дефектом, а в [27] рассчитывалась только экспоненциальная часть коэффициента диффузии при температуре, равной 1000 К, то его оцен-

ка в рамках вакансионного механизма необходима для установления наиболее предпочтительного механизма. Полученные значения энергий миграции приведены в табл. 3. Энергия образования вакансии в идеальном титане равна 2.00 эВ, что хорошо согласуется с теоретическими значениями 2.05 эВ [27] и 2.08 эВ [51], но существенно превышает экспериментальные значения 1.27–1.55 эВ [52, 53]. Заметим, что переоценка энергий образования вакансий в металлах и сплавах является известной проблемой. Учет температурного вклада в энергию образования вакансии позволяет на несколько десятых электрон-вольта уменьшить теоретические значения.

Взаимодействие с атомом железа, как отмечалось выше, ослабляет Ti–Ti-взаимодействие, что приводит к понижению энергии образования титановых вакансий. Так, энергия образования Ti-вакансии в том же атомном слое с ориентацией (0001), в котором располагается примесь железа, составляет 1.62 эВ, тогда как образование вакансии в смежном атомном слое вблизи примеси требует 1.43 эВ. Разные значения E^f предполагают, что выражения для D_a и D_c должны умножаться на разные концентрации вакансий. С энергетической точки зрения понижение энергии образования вакансии вблизи примеси железа обусловлено энергией взаимодействия вакансия–примесь, которая составляет 0.38 эВ и 0.57 эВ в случае, когда оба дефекта расположены в одном слое или в смежных слоях, что согласуется со значением 0.50 эВ [54], полученным методом Фолкнера (Faulkner).

В рамках восьмичастотной модели были получены следующие выражения для коэффициентов диффузии железа вдоль осей a и c :

$$\begin{aligned} D_a &= 1.4 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{2.24}{k_B T}\right) \text{ м}^2/\text{с}, \\ D_c &= 4.9 \cdot 10^{-7} \exp\left(-\frac{2.32}{k_B T}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из формул (9) следует, что теоретические значения энергий активации в этом случае значительно превышают экспериментальные значения 1.16–1.49 эВ [28]. Последнее указывает на тот факт, что в рамках вакансионного механизма необходимы большие энергии на осуществление элементарных

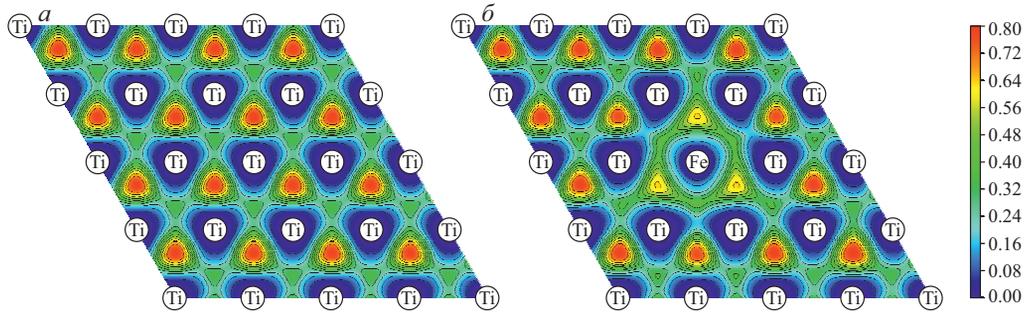


Рис. 6. Функция локализации электронов в чистом α -Ti (а) и в присутствии атома Fe (б). Показано распределение в плоскости (0001). Изолинии проведены в интервале от 0 до 0.80 с шагом 0.07

перескоков между позициями замещения. Отношение коэффициента диффузии к предэкспоненциальному множителю при 1000 К составляет 10^{-12} (значение 10^{-13} было получено в работе [27]), тогда как в рамках междоузельного механизма было получено значение 10^{-7} (в базальной плоскости) и 10^{-6} (вдоль c -оси). Таким образом, несмотря на то, что образование примеси замещения в случае Fe предпочтительнее, чем дефекта внедрения, доминантным механизмом является его диффузия по междоузлиям в α -Ti. Необходимо отметить, что оценка температурного эффекта в [27] на разницу между энергиями образования дефекта внедрения и замещения показала, что она уменьшается практически на 0.3 эВ при 1000 К. В настоящей работе разница между этими дефектами при 0 К составляет лишь 0.17 эВ, а с повышением температуры дефект внедрения может стать доминирующим. В заключение отметим также, что в расчетах концентрация железа составляла около 1 ат.%, тогда как в эксперименте она не может превышать примерно 0.06 ат.%. Увеличение числа атомов в ячейке приводит к существенным вычислительным затратам и не отражается на полученных значениях энергии миграции. Кроме того, диффундирующие атомы даже в настоящей модели не взаимодействуют друг с другом. Поэтому эффект концентрации не будет отражаться на значениях энергии активации и предэкспоненциального множителя.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проекционных присоединенных волн изучена диффузия железа в α -Ti в рамках междоузельного и вакансионного механизмов, а также проведены оценки температурного коэффициента диффузии. Рассчитаны энергии внедрения атома Fe в различные междоузлия и установлено, что

динамически стабильными являются две позиции: октаэдрическая и краудион. Последний расположен между атомами титана в смежных базальных плоскостях. Энергетически предпочтительным является образование краудиона (0.76 эВ), тогда как образование дефекта замещения титана железом требует энергии на 0.17 эВ меньше, что согласуется с ранними теоретическими результатами. Расчет энергии миграции атома железа показал, что наименьшие барьеры соответствуют перескокам между краудионами в базальной плоскости (0.41–0.42 эВ) и между октаэдрическими позициями вдоль c -оси (0.55 эВ). Получены аналитические выражения для температурных коэффициентов диффузии железа в α -Ti в рамках междоузельного механизма. Численная оценка коэффициентов диффузии показала, что диффузия вдоль c -оси идет быстрее (энергия активации равна 1.01 эВ), чем в перпендикулярном направлении (1.20 эВ). При этом теоретические значения параметра анизотропии D_c/D_a и самих коэффициентов диффузии вдоль двух кристаллографических направлений находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом [28], согласно которому энергии активации равны 1.16 и 1.49 эВ для диффузии вдоль c -оси и в перпендикулярном направлении соответственно. В то же время диффузия железа в рамках вакансионного механизма требует большей энергии активации (2.24–2.32 эВ) и протекает на несколько порядков медленнее, чем диффузия по междоузлиям. Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что для железа в α -Ti предпочтительным является междоузельный механизм диффузии.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00097). Численные расчеты проводились на суперкомпьютере СКИФ Cyberia в Томском государственном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003).
2. M. J. Donachie, Jr. *Titanium. A Technical Guide* (2nd ed.), ASM International, Materials Park, Ohio (2000).
3. M. M. Stupel, M. Bamberger, and M. Ron, *J. Less-Common Met.* **123**, 1 (1986).
4. T. Heumann, *Diffusion in Metallen: Grundlagen, Theorie, Vorgänge in Reinetallen und Legierungen*, Springer-Verlag, Berlin (1992).
5. H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, Berlin (2007).
6. Z. Li and W. Gao, in *Intermetallics Research Progress*, ed. by Y. N. Berdovsky, Nova Sci. Publ., New York (2008), p. 1.
7. D. P. Broom, *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*, Springer, London (2011).
8. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
9. M. J. Gillan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 3621 (1987).
10. D. Connetable, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 32307 (2019).
11. M. G. Shelyapina, *Hydrogen* **3**, 285 (2022).
12. С. Е. Кулькова, А. В. Бакулин, Л. С. Чумакова, *Физ. Мезомех.* **25**, 51 (2022).
13. K. Klyukin, M. G. Shelyapina, and D. Fruchart, *J. Alloys Compd.* **644**, 371 (2015).
14. H. H. Wu, P. Wisesa, and D. R. Trinkle, *Phys. Rev. B* **94**, 014307 (2016).
15. А. В. Бакулин, С. С. Кульков, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **157**, 688 (2020).
16. E. Epifano and G. Hug, *Comput. Mater. Sci.* **174**, 109475 (2020).
17. D. Connetable, A. Prillieux, C. Thenot et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 175702 (2020).
18. L. J. Zhang, T. I. Spiridonova, S. E. Kulkova et al., *Comput. Mater. Sci.* **128**, 236 (2017).
19. Y. Hu, L. Suo, Q. Long et al., *Vacuum* **209**, 111739 (2023).
20. N. Zou, H. J. Lu, and X. G. Lu, *J. Alloys Compd.* **803**, 684 (2019).
21. G. M. Hood and R. J. Schultz, *Philos. Mag.* **26**, 329 (1972).
22. H. Nakajima and M. Koiwa, *ISIJ Int.* **31**, 757 (1991).
23. L. Scotti and A. Mottura, *J. Chem. Phys.* **142**, 204308 (2015).
24. W. W. Xu, S. L. Shang, B. C. Zhou et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 16870 (2016).
25. R. C. Pasianot, R. A. Perez, V. P. Ramunni et al., *J. Nucl. Mater.* **392**, 100 (2009).
26. R. C. Pasianot and R. A. Perez, *J. Nucl. Mater.* **434**, 158 (2013).
27. L. J. Zhang, Z. Y. Chen, Q. M. Hu et al., *J. Alloys Compd.* **740**, 156 (2018).
28. H. Nakajima, M. Koiwa, and S. Ono, *Scr. Metall.* **17**, 1431 (1983).
29. H. Nakajima, M. Koiwa, Y. Minonishi et al., *Trans. Jpn. Inst. Met.* **24**, 655 (1983).
30. H. Nakajima and M. Koiwa, in *Titanium, Science and Technology*, ed. by G. Lutjering, U. Zwicker, and W. Bunk, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V., Oberursel (1984), Vol. 3, p. 1759.
31. P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
32. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
33. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
34. R. M. Wood, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 783 (1962).
35. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
36. U. Landman and M. F. Shlesinger, *Phys. Rev. B* **19**, 6207 (1979).

37. U. Landman and M. F. Shlesinger, *Phys. Rev. B* **19**, 6220 (1979).
38. А. В. Бакулин, Л. С. Чумакова, С. Е. Кулькова, *ЖЭТФ* **160**, 206 (2021).
39. A. V. Bakulin, L. S. Chumakova, and S. E. Kulkova, *Intermetallics* **146**, 107587 (2022).
40. S. Ganeshan, L. G. Hector Jr., and Z. K. Liu, *Acta Mater.* **59**, 3214 (2011).
41. P. B. Ghate, *Phys. Rev.* **133**, A1167 (1964).
42. A. Y. Lozovoi, A. Alavi, and M. W. Finnis, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 610 (2000).
43. S. S. Kulkov, A. V. Bakulin, and S. E. Kulkova, *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 43 (2018).
44. T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.* **6**, 47771 (2016).
45. T. A. Manz, *RSC Adv.* **7**, 45552 (2017).
46. R. Dronskowski and P. E. Blochl, *J. Phys. Chem.* **97**, 8617 (1993).
47. R. Nelson, C. Ertural, J. George et al., *J. Comput. Chem.* **41**, 1931 (2020).
48. H. Wu, T. Mayeshiba, and D. Morgan, *Sci. Data* **3**, 160054 (2016).
49. B. Silvi and A. Savin, *Nature* **371**, 683 (1994).
50. G. Cacciamani, J. De Keyser, R. Ferro et al., *Intermetallics* **14**, 1312 (2006).
51. B. Medasani, M. Haranczyk, A. Canning et al., *Comput. Mater. Sci.* **101**, 96 (2015).
52. V. O. Shestopal, *Sov. Phys. Solid State* **7**, 2798 (1966).
53. E. Hashimoto, E. A. Smirnov, and T. Kino, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, L215 (1984).
54. N. Chen, Z. Yu, *Acta Metall. Sin.* **30**, A112 (1994).