

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ КАЗАНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА.
СЕРИЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

2023, Т. 165, кн. 3
С. 307–321

ISSN 2541-7746 (Print)
ISSN 2500-2198 (Online)

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 53.044, 544.034.24

doi: 10.26907/2541-7746.2023.3.307-321

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ TiAl И Ti₃Al ВСЛЕДСТВИЕ
ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА

M. B. Чепак-Гизбрехт, A. Г. Князева

Сибирское отделение Российской академии наук, г. Томск, 634021, Россия

Аннотация

Предложена диффузионно-кинетическая модель для анализа процесса окисления в наноструктурированном материале с явным выделением границ зерен. Предполагается, что скорость миграции кислорода вдоль границ превышает скорость его перемещения в объеме зерен. Учтены стадии разложения и образования интерметаллидов и образования оксидов, как в границах, так и в объеме зерен. Задача решена численно. Проведено сравнение динамики окисления для разных материалов с разными свойствами зерен.

Ключевые слова: зернограничная диффузия, окисление, математическое моделирование, интерметаллиды

Введение

Интерметаллические сплавы TiAl и Ti₃Al перспективны для изготовления деталей двигателей [1]. Однако их применение ограничено из-за коррозионного охрупчивания вследствие окисления при высоких температурах [2]. Технологии изготовления TiAl сплавов таковы, что приводят к формированию нанокристаллической структуры [1, 3]. Таким образом, диффузия кислорода по границам зерен может как приводить к упрочнению [4], так и быть причиной ускоренного высокотемпературного окисления TiAl сплавов с формированием хрупких фаз [2].

Чаще других для моделирования зернограничной диффузии используют модель изолированной границы [5]. Она удобна тем, что допускает приближенное аналитическое решение, которое позволяет оценивать произведение трех величин: коэффициента сегрегации, толщины границ и коэффициента зернограничной диффузии из экспериментально полученных профилей распределения концентрации. Однако для получения аналитического решения Фишер использовал ряд допущений, которые ограничивают применение этого решения для исследования зернограничной диффузии в материалах с долей граничной фазы более 0.2. Численные решения задачи с подобной формулировкой имеют меньше ограничений. Харрисон выделил три кинетических режима, для которых подходит такая формулировка задачи, чтобы ее можно было сопоставить с экспериментом для специального типа границ [6, 7]. Более полную картину при исследовании материалов с высокой долей пересекающихся границ позволяют получить двумерные и трехмерные модели, в которых выделены отдельные зерна или агломераты. Зерна могут быть квадратной [7–11] или произвольной форм, сгенерированные случайно [12] или заданные на основе карты фотографии специально подготовленной поверхности

реального образца [13]. Численные решения получают с использованием конечно-разностных методов [9–11, 14], метода Монте-Карло [8], метода фазового поля [15] и молекулярно-динамических методов [16–20]. Подобные модели используют для исследования наводороживания и коррозии в конструкционных сплавах [12, 20].

В настоящей работе для решения двумерной диффузионно-кинетической задачи с явным учетом границ зерен и их тройных стыков использованы разностные методы. В отличие от предыдущих публикаций [21, 22], цель работы состоит в том, чтобы продемонстрировать различие в динамике окисления интерметаллидов разного состава.

1. Постановка задачи

Исследование начальной стадии окисления будем осуществлять с использованием двумерной диффузионно-кинетической модели с явным учетом границ зерен и стыков на примере сплава TiAl. Положим, что на внешней поверхности TiAl сплава имеется постоянный источник атомарного кислорода, который проникает в материал вдоль границ и по зернам с разной скоростью. Положим, что сплав окисляется при заданной постоянной температуре. Структуру образца представим упорядоченным расположением зерен с фазами разного состава 1 и 2 (рис. 1 a). В фазах зерен 1 и 2 и в граничной фазе диффузионные и кинетические параметры могут значительно различаться. Элемент расчетной области вблизи внешней поверхности с источником кислорода имеет вид, как на рис. 1 b . При моделировании этот элемент может повторяться вдоль оси x несколько раз, а вдоль оси y имеет постоянно заданную структуру из двух зерен с прилегающими границами. В частном случае для одинакового фазового состава зерен [21] расчетную область вдоль оси Oy можно уменьшить (рис. 1 c) в силу симметрии.

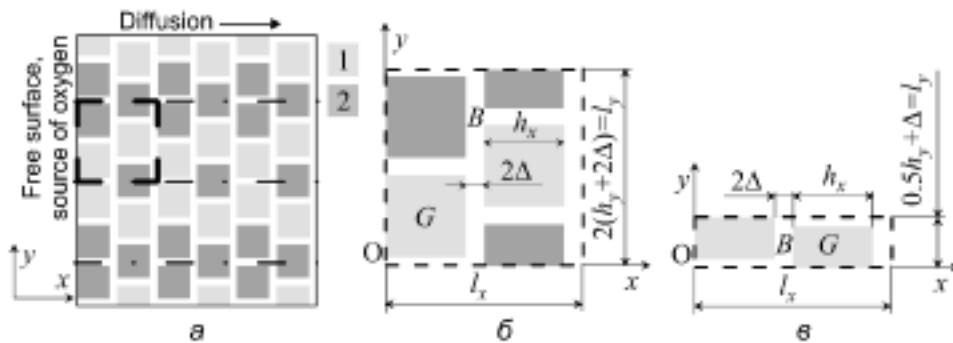


Рис. 1. a) Структура расположения зерен (G) и границ (B) при моделировании и b) соответствующая ей расчетная область (выделена пунктирной линией). c) Расчетная область в задаче с одинаковым фазовым составом зерен 1 и 2. h_x и h_y – размеры зерна вдоль осей x и y соответственно, 2Δ – расстояние между соседними зернами, l_x и l_y – размеры расчетной области вдоль осей x и y соответственно

Диффузия кислорода может быть описана уравнением

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[D \frac{\partial C}{\partial y} \right] - W, \quad (1)$$

где C – концентрация (массовая доля) атомарного кислорода в титане, D – коэффициент диффузии, W – сток компонента за счет химических реакций, t – время. На поверхности имеется постоянный источник кислорода

$$x = 0 : \quad C = C_0. \quad (2)$$

Вдали от поверхности источники стоки отсутствуют

$$x \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

На всех внутренних границах между фазой зерна и граничной фазой имеется идеальный контакт, которому соответствует равенство химических потенциалов. Для упрощения модели положим, что подвижности кислорода в фазах границ и зерна одинаковы, так что на межфазных границах имеем условия равенства концентрации и потоков

$$D^{G1} \frac{\partial C^{G1}}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = D^B \frac{\partial C^B}{\partial n} \Big|_{\Gamma}, \quad C^{G1} = C^B, \quad (4)$$

$$D^{G2} \frac{\partial C^{G2}}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = D^B \frac{\partial C^B}{\partial n} \Big|_{\Gamma}, \quad C^{G2} = C^B.$$

Вдоль оси y структура образца симметрична

$$y = 0; y = l_x : \quad \frac{\partial C}{\partial y} = 0. \quad (5)$$

В начальный момент времени кислород в материале отсутствует

$$t = 0 : \quad C = 0. \quad (6)$$

Исходя из данных, найденных в литературе [2, 23–27], наиболее вероятными химическими реакциями в TiAl считаем разложение и образование интерметаллида, окисление титана с образованием монооксида и диоксида, окисление алюминия. Таким образом, имеем систему последовательных и параллельных химических реакций, следствием которых является изменение состава. В случае сплава Ti₃Al сначала происходит разложение Ti₃Al на титан и TiAl, затем происходят разложение TiAl на титан и алюминий и окисление титана и алюминия.

Для записи кинетических уравнений введем следующие обозначения для концентраций реагентов и продуктов: [O] = C , [Ti] = C_1 , [TiO] = C_2 , [TiO₂] = C_3 , [Al] = C_4 , [Al₂O₃] = C_5 , [TiAl] = C_6 . Положим, что скорости реакций зависят от концентраций по закону действующих масс, т. е. пропорциональны произведениям концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам соответствующих реакций. Возможные реакции и их скорости w_j выписаны в таблице 1, где k_j – константа скорости химической реакции, j – номер реакции.

Учитывая, что кислород тратится на реакции окисления в реакциях (III)–(V), последнее слагаемое в уравнении (1) запишем в виде

$$W = w_{III} + w_{IV} + 3w_V. \quad (7)$$

Кинетические уравнения для “неподвижных” компонентов представлены в таблице 2.

В начальный момент времени концентрация TiAl во всем образце одинакова $t = 0$: $C_6 = 1$, а продукты реакций отсутствуют:

$$t = 0 : \quad C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = 0. \quad (8)$$

Масса сохраняется, так что

$$C + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + C_6 = 1. \quad (9)$$

Табл. 1

Химические реакции и их скорости

<i>j</i>	Реакция	Скорость реакции
(I)	TiAl = Ti + Al	$w_I = k_I C_6$
(II)	Ti + Al = TiAl	$w_{II} = k_{II} C_1 C_4$
(III)	Ti + O = TiO	$w_{III} = k_{III} C C_1$
(IV)	TiO + O = TiO ₂	$w_{IV} = k_{IV} C C_2$
(V)	2Al + 3O = Al ₂ O ₃	$w_V = k_V C_4^2 C^3$

Табл. 2

Кинетические уравнения компонентов

<i>n</i>	Компонент	Обозначение	Кинетическое уравнение
1	[Ti]	C_1	$dC_1/dt = w_I - w_{II} - w_{III}$
2	[TiO]	C_2	$dC_2/dt = w_{III} - w_{IV}$
3	[TiO ₂]	C_3	$dC_3/dt = w_{IV}$
4	[Al]	C_4	$dC_4/dt = w_I - w_{II} - 2w_V$
5	[Al ₂ O ₃]	C_5	$dC_5/dt = w_V$
6	[TiAl]	C_6	$dC_6/dt = w_{II} - w_I$

2. Безразмерные переменные

В безразмерных переменных

$$\tau = t/t_*, \quad \xi = x/\Delta, \quad \zeta = y/\Delta,$$

где $t_* = \Delta^2/D^{G1}$, размеры расчетной области $L_\xi = l_x/\Delta$, $L_\zeta = l_y/\Delta$, размеры зерен – h_ξ и h_ζ , кратчайшее расстояние между ближайшими соседними зернами равно 2, а задача (1)–(6), (8) с учетом кинетических уравнений таблицы 2 для окисления TiAl примет вид

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\bar{D}^i \frac{\partial C}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left[\bar{D}^i \frac{\partial C}{\partial \zeta} \right] - \bar{W}; \quad (10)$$

$$\xi = 0 : \quad C = C_0; \quad (11)$$

$$\xi \rightarrow \infty : \quad \frac{\partial C}{\partial \xi} = 0;$$

$$\bar{D}^{G1} \frac{\partial C^{G1}}{\partial n} \Big|_\Gamma = \bar{D}^B \frac{\partial C^B}{\partial n} \Big|_\Gamma; \quad C^{G1} = C^B;$$

$$\bar{D}^{G2} \frac{\partial C^{G2}}{\partial n} \Big|_\Gamma = \bar{D}^B \frac{\partial C^B}{\partial n} \Big|_\Gamma; \quad C^{G2} = C^B;$$

$$\zeta = 0, \quad \zeta = L_\zeta : \quad \frac{\partial C}{\partial \zeta} = 0;$$

$$\tau = 0 : \quad C = 0;$$

$$\bar{W} = \omega_{III} + \omega_{IV} + 3\omega_V;$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = \omega_{III} - \omega_{IV}; \quad \frac{dC_3}{d\tau} = \omega_{IV}; \quad \frac{dC_4}{d\tau} = \omega_I - \omega_{II} - 2\omega_V; \quad \frac{dC_5}{d\tau} = \omega_V; \quad (12)$$

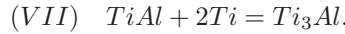
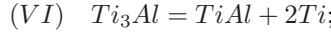
$$\frac{dC_1}{d\tau} = \omega_I - \omega_{II} - \omega_{III}; \quad \frac{dC_6}{d\tau} = \omega_{II} - \omega_I; \quad (13)$$

$$\tau = 0 : \quad C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = 0; \quad C_6 = 1. \quad (14)$$

Здесь

$$\omega_I = K_I C_6; \quad \omega_{II} = K_{II} C_1 C_4; \quad \omega_{III} = K_{III} C C_1; \quad \omega_{IV} = K_{IV} C C_2; \quad \omega_V = K_V C_4^2 C^3.$$

Если зерна состоят из $Ti_3 Al$, то помимо реакций (I), (II), (III), (IV) и (V) протекают реакции [23, 27]



Примем, что $[Ti_3 Al] = C_7$. Иные концентрации имеют прежние обозначения. Тогда соответствующие реакциям разложения и образования $Ti_3 Al$ скорости примут вид

$$\omega_{VI} = K_{VI} C_7; \quad \omega_{VII} = K_{VII} C_6 C_1^2.$$

С учетом новых стадий изменятся кинетические уравнения (13) для Ti и $TiAl$:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = \omega_I + 2\omega_{VI} - \omega_{III} - \omega_{II} - 2\omega_{VII}; \quad \frac{dC_6}{d\tau} = \omega_{II} - \omega_I + \omega_{VI} - \omega_{VII}; \quad (15)$$

и добавится кинетическое уравнение для $Ti_3 Al$

$$\frac{dC_7}{d\tau} = \omega_{VII} - \omega_{VI}. \quad (16)$$

Кинетические уравнения для оксидов титана, алюминия и оксида алюминия останутся в прежнем виде (12), поэтому слагаемое \bar{W} в уравнении диффузии (10) также имеет прежний вид. В результате диффузионно-кинетическая задача об окислении $Ti_3 Al$ включает уравнения (10)–(12), (15), (16) и условия, аналогичные предыдущим. В начальный момент времени концентрация $Ti_3 Al$ во всем образце одинакова $\tau = 0$: $C_7 = 1$, а продукты реакций отсутствуют:

$$\tau = 0 : \quad C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = C_5 = C_6 = 0.$$

В баланс массы включены семь концентраций

$$C + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5 + C_6 + C_7 = 1.$$

В задачах об окислении $TiAl$ и $Ti_3 Al$ содержатся следующие безразмерные параметры:

$$h_\xi = \frac{h_x}{\Delta}; \quad h_\zeta = \frac{h_y}{\Delta}; \quad \bar{D}^i = \frac{D^i}{D^{G1}}; \quad K_j^i = \frac{\Delta^2 k_j^i}{D^{G1}}.$$

В результате решения задачи найдены распределения концентраций во всей расчетной области. Интегральные концентрации отдельных компонентов по всему объему были рассчитаны по формуле

$$J = \frac{1}{S} \int_0^{L_\xi} \int_0^{L_\zeta} C(\xi, \zeta) d\xi d\zeta,$$

где L_ξ – размер расчетной области вдоль оси $O\xi$, L_ζ – размер расчетной области вдоль оси $O\zeta$, C – концентрация соответствующего компонента (O , Ti , TiO , TiO_2 , Al , Al_2O_3 , $TiAl$, $Ti_3 Al$), $S = L_\xi L_\zeta$ – площадь расчетной области.

3. Метод решения

В частном случае без учета химических превращений диффузионная задача (10), (11) о насыщении материала кислородом для одной границы в полубесконечном образце имеет известное аналитическое решение. Если коэффициенты диффузии в зернах 1 и 2 одинаковы и равны единице, то коэффициент диффузии в граничной фазе от них отличается: $C = C_0 \operatorname{erfc}(\xi / \sqrt{4D\tau})$.

Для численного решения уравнений диффузии (10) использована неявная разностная схема расщепления по координатам и метод прогонки. Для аппроксимации внутренних граничных условий использовано разложение концентрации кислорода в соседних с границей точках разностной сетки в ряды Тейлора относительно граничной точки по степеням шага разностной сетки. Для решения кинетических уравнений (12), (13) или (12), (15) и (16) применен алгоритм [29], подобный явному методу Эйлера. При этом организован итерационный процесс на каждом шаге по времени. Итерации продолжаются до тех пор, пока не выполнится условие

$$\sqrt{\sum_{k,l} \left[\sum_{j=1}^n (Y_{j,(k,l)}^{i+1} - Y_{j,(k,l)}^i)^2 \right]} < \varepsilon,$$

где $Y_{j,(k,l)}^i$ – концентрация компонента j в точке разностной сетки (ξ_k, ζ_l) для итерации i .

Сравнение численного и аналитического решений, когда коэффициенты диффузии во всех фазах равны единице, а размеры зерен равны $h_\zeta = 8$ и $h_\xi = 60$, представлено на рис. 2. Видно, что решения совпадают для любых моментов времени. Распределения накладываются друг на друга для любых точек вдоль оси ζ для одинакового момента времени.

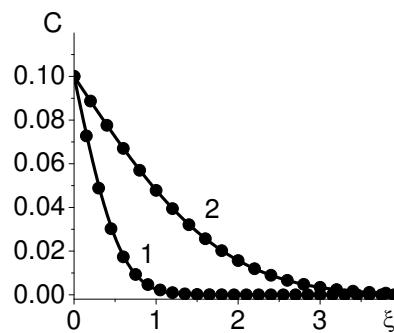


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода вдоль оси ξ при $\zeta = h_\zeta + 2$ в последовательные моменты времени 1) $\tau = 0.1$, 2) $\tau = 1$. Шаги по пространству вдоль осей ζ и ξ одинаковы и равны 0.01, шаг по времени 0.01. Сплошные линии – аналитическое решение, символы – численное решение

Когда коэффициенты диффузии в граничной фазе и в зерне отличаются, аналитическое и численное решения близки для малых времен, пока отток диффузанта из граничной фазы в зерно пренебрежимо мал. В таблицах 3 и 4 представлены значения концентрации в одинаковых точках (ξ, ζ) в момент времени $\tau = 0.1$ для следующих параметров: $C_0 = 0.1$, $\bar{D} = 100$, $h_\zeta = 8$, $h_\xi = 50$, шаги по пространству вдоль осей ξ и ζ одинаковы. Распределения накладываются друг на друга для точек с координатами $\zeta = 0$, $\zeta = h_\zeta + 2$, $\zeta = 2(h_\zeta + 2)$ и точек с координатами

$\zeta = 0.5h_\zeta + 1$, $\zeta = 3(0.5h_\zeta + 1)$ в одинаковые моменты времени. Из таблиц 3 и 4 видно, что в фазе зерна аналитическое и численное решения совпадают с точностью до пятого знака после запятой и до второго знака после запятой для граничной фазы к моменту времени $\tau = 0.1$. При этом уменьшение шага по времени влияет на точность более существенно, чем уменьшение пространственного шага.

Табл. 3

Значения концентрации в граничной фазе в точке (2,0)

Шаги по про-странству	0.01	0.01	0.01	0.02	0.1	аналитическое решение
Шаг по време-ни	0.0001	0.001	0.01	0.01	0.01	
Концентрация	0.05999	0.05972	0.05774	0.05811	0.05782	

Табл. 4

Значения концентрации в фазе зерна в точке (0.3,0.5h_ζ + 1)

Шаги по про-странству	0.01	0.01	0.01	0.02	0.1	аналитическое решение
Шаг по време-ни	0.0001	0.001	0.01	0.01	0.01	
Концентрация	0.05022	0.0501	0.04886	0.04886	0.04882	

На рис. 3 представлено распределение концентрации кислорода и монооксида титана вдоль оси ξ в граничной фазе и зерне в момент времени $\tau = 0.1$ при окислении Ti-Al. Принято: $h_\zeta = 5$, $h_\xi = 5$, $\bar{D}^{G1} = \bar{D}^{G2} = 1$, $\bar{D}^B = 100$, $K_I^{G1} = K_I^{G2} = K_I^B = 0.02$, $K_{II}^{G1} = K_{II}^{G2} = K_{II}^B = 0.005$, $K_{III}^{G1} = K_{III}^{G2} = 1$, $K_{III}^B = 100$, $K_{IV}^{G1} = K_{IV}^{G2} = 2$, $K_{IV}^B = 200$, $K_V^{G1} = K_V^{G2} = 500$, $K_V^B = 5 \cdot 10^4$. Видно, что уменьшение шага по времени с 0.01 до 0.001 (при шаге по пространству 0.01) приводит к повышению точности расчета в областях стыков зерен. Дальнейшее уменьшение шага по времени до 0.0001 на количество итераций и точность существенно не влияет. Для достижения точности 0.001 с шагом по времени 0.001 потребовалось две итерации. В случае, когда коэффициенты диффузии в зернах 1 и 2 одинаковы и равны единице, но отличаются от коэффициента диффузии в граничной фазе, численные решения задач (рис. 1 б и в) совпадают как при отсутствии химических реакций, так и при их наличии.

4. Динамика окисления сплава разного состава

Оценка безразмерных параметров для решения диффузионно-кинетической задачи об окислении TiAl и Ti₃Al была проведена в работах [21, 22]. На основе этих данных для расчетов мы приняли следующие параметры: $h_\zeta = 5$, $h_\xi = 5$, $C_0 = 0.1$, коэффициенты диффузии в разных зернах и граничной фазе отличаются $\bar{D}^{G1} = 1$, $\bar{D}^{G2} = 10$, $\bar{D}^B = 100$, параметры реакций в зернах 1 и 2 и граничной фазе одинаковы (верхний индекс опущен), $K_I = 0.02$, $K_{II} = 0.005$, $K_{III} = 100$, $K_{IV} = 200$, $K_V = 5 \cdot 10^4$, $K_{VI} = 0.05$, $K_{VII} = 0.0025$. Учитываем, что скорости одинаковых реакций (I)–(V) при разложении и окислении Ti₃Al и TiAl равны.

Пример двумерного распределения концентрации кислорода и оксидов в момент времени $\tau = 5$ при окислении TiAl и Ti₃Al представлен на рис. 4. За счет различия коэффициентов диффузии в зернах 1 и 2 и граничной фазе двумерное распределение кислорода и оксидов в TiAl и Ti₃Al имеет локальные максимумы и

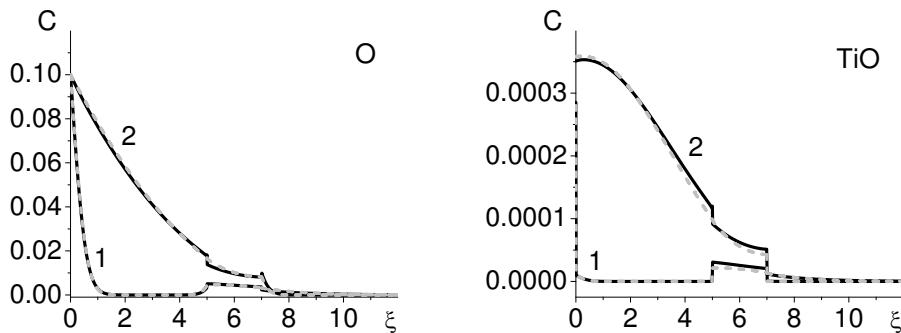


Рис. 3. Распределение концентрации кислорода иmonoоксида титана вдоль оси ξ 1) в граничной фазе при $\zeta = 0$, 2) в зерне при $\zeta = 0.5h_\zeta + 1$. Сплошные линии – шаг по времени 0.01, пунктирные линии – шаг по времени 0.001

минимумы вдоль оси ζ . Видно, что в обоих случаях наблюдается смещение максимума monoоксида титана в глубину вдоль оси ξ (самая темная область между $\xi = 0$ и $\xi = 20$) за счет последовательно протекающих реакций окисления титана и monoоксида титана. При окислении Ti_3Al концентрации оксидов титана выше, а оксида алюминия ниже, и их области распределения вдоль оси ξ меньше, чем при окислении $TiAl$.

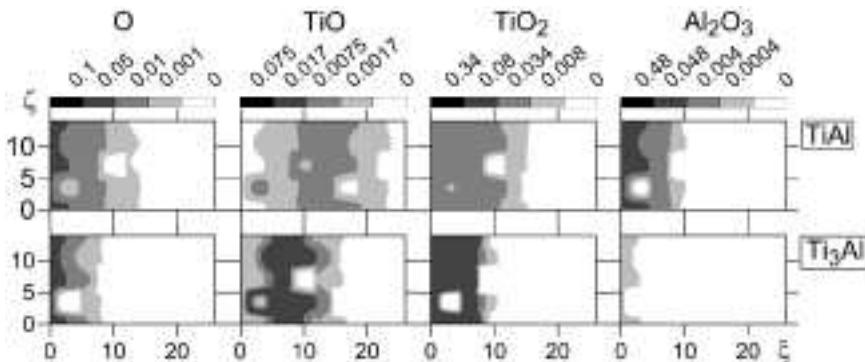


Рис. 4. Двумерное распределение концентраций в момент времени $\tau = 5$ при окислении $TiAl$ и Ti_3Al

Динамику накопления оксидов удобно наблюдать на примере интегральных концентраций. На рис. 5 представлены зависимости от времени интегральных концентраций кислорода и оксидов. Очевидно, что при разложении Ti_3Al получается в три раза больше титана и в два раза меньше алюминия, чем при разложении $TiAl$. Поэтому при окислении Ti_3Al на активное окисление титанакислорода тратится больше, оксид алюминия практически не образуется. Эти данные косвенно согласуются с динамикой окисления сплавов, получаемых из смесей титан-алюминиевых порошков в различных технологиях порошковой металлургии [27, 29]. И в том, и в другом случаях наблюдается максимум в зависимости от времени интегральной концентрации кислорода, который связан с тем, что на начальном этапе к моменту времени $\tau = 0.5$ для Ti_3Al и $\tau = 1$ для $TiAl$ накапливается достаточное количество кислорода, титана и алюминия для активации окислительных реакций. После этого периода начинается этап постепенного накопления оксидов, когда поступающий

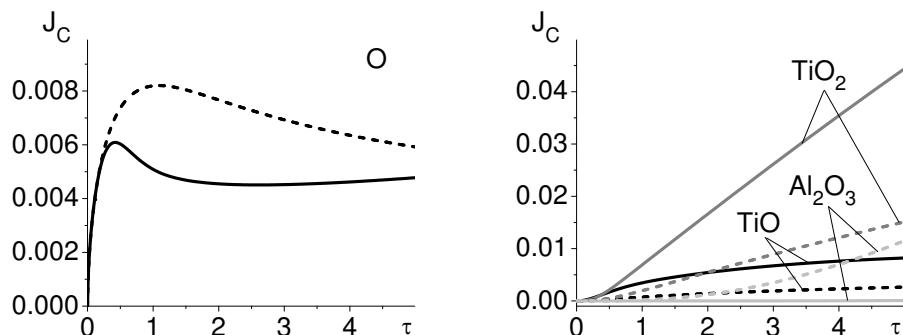


Рис. 5. Зависимость от времени интегральной концентрации кислорода и оксидов для разных материалов: сплошные линии – Ti_3Al , пунктирные линии – $TiAl$

посредством диффузии кислород проходит преимущественно вдоль границ зерен и частично расходуется на окисление.

На рис. 4 и 5 представлен начальный процесс окисления, однако если наблюдать за процессом более длительное время, то при определенном соотношении констант реакций можно выявить максимум в зависимости от времени интегральной концентрации TiO , связанный с превращением TiO в более стабильный TiO_2 . Эти данные косвенно согласуются с термодинамическими оценками [2, 25] и экспериментальными данными [26].

5. Заключение

Таким образом, в работе представлена двумерная диффузионно-кинетическая модель для исследования окисления сплавов $TiAl$ и Ti_3Al . На примере распределения концентрации кислорода иmonoоксида титана вдоль одной из осей продемонстрирована точность численного решения. При сравнении динамики окисления $TiAl$ и Ti_3Al показано, что разные коэффициенты диффузии в зернах 1 и 2 и граничной фазе приводят к появлению локальных неоднородностей в распределении кислорода и оксидов вдоль оси ζ . Вдоль оси ζ распределение monoоксида титана имеет область максимальных концентраций на некотором расстоянии от поверхности с источником кислорода, что связано с последовательно протекающими реакциями окисления титана и monoоксида титана. При сравнении динамики накопления концентраций кислорода и оксидов для одинаковых диффузионных и кинетических параметров в ходе окисления $TiAl$ и Ti_3Al обнаружено, что при окислении Ti_3Al кислород интенсивнее расходуется на окисление титана и monoоксида титана, при этом оксид алюминия образуется существенно медленнее, чем при окислении $TiAl$, что согласуется с литературными данными.

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003.

Литература

1. *Swadzba R., Marugi K., Pyclik J.* STEM investigations of γ -TiAl produced by additive manufacturing after isothermal oxidation // Corros. Sci. 2020. V. 169. Art. 108617. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108617>.
2. *Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F.* High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review // J. Alloys Compd. 2016. V. 685. P. 784–798. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.212>.
3. *Колубаев Е.А., Рубцов В.Е., Чумаковский А.В., Астафурова Е.Г.* Научные подходы к микро-, мезо- и макроструктурному дизайну объемных металлических и полиметаллических материалов с использованием метода электронно-лучевого аддитивного производства // Физ. мезомехан. 2022. Т. 25, № 4. С. 5–18. https://doi.org/10.55652/1683-805X_2022_25_4_5.
4. *Lim H.P., Liew W.Y.H., Melvin G.J.H., Jiang Z.-T.* A short review on the phase structures, oxidation kinetics, and mechanical properties of complex Ti-Al alloys // Materials. 2021. V. 14, No 7. Art. 1677. <https://doi.org/10.3390/ma14071677>.
5. *Fisher J.C.* Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion // J. Appl. Phys. 1951. V. 22, No 1. P. 74–77. <https://doi.org/10.1063/1.1699825>.
6. *Kaur I., Gust W.* Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion. Stuttgart: Ziegler Press, 1989. 422 p.
7. *Herzig C., Divinski S.V.* Grain boundary diffusion in metals: Recent developments // Mater. Trans. 2003. V. 44, No 1. P. 14–27. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.14>.
8. *Belova I.V., Murch G.E.* Diffusion in nanocrystalline materials // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64, No 5. P. 873–878. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00421-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00421-3).
9. *Knyazeva A., Kryukova O., Maslov A.* Two-level model of the grain boundary diffusion under electron beam action // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 196. Art. 110548. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110548>.
10. *Gryaznov D., Fleig J., Maier J.* Finite element simulation of diffusion into polycrystalline materials // Solid State Sci. 2008. V. 10, No 6. P. 754–760. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.030>.
11. *Jaseliunaite J., Galdikas A.* Kinetic modeling of grain boundary diffusion: The influence of grain size and surface processes // Materials. 2020. V. 13, No 5. Art. 1051. <https://doi.org/10.3390/ma13051051>.
12. *Díaz A., Cuesta I.I., Martínez-Pañeda E., Alegre J.M.* Analysis of hydrogen permeation tests considering two different modelling approaches for grain boundary trapping in iron // Int. J. Fract. 2020. V. 223, No 1–2. P. 17–35. <https://doi.org/10.1007/s10704-019-00411-8>.
13. *Jaseliunaite J., Povilaitis M., Galdikas A.* Kinetic modeling of grain boundary diffusion: Typical, bi-modal, and semi-lamellar polycrystalline coating morphologies // Coatings. 2022. V. 12, No 7. Art. 992. <https://doi.org/10.3390/coatings12070992>.
14. *Hamm M., Pundt A.* FEM simulation supported evaluation of a hydrogen grain boundary diffusion coefficient in MgH₂ // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42, No 35. P. 22530–22537. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.050>.
15. *Svoboda J., Stopka J., Fisher F.D.* Two-dimensional simulation of reactive diffusion in binary systems // Comput. Mater. Sci. 2014. V. 95. P. 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.041>.
16. *Bhatia M.A., Zhang X., Azarnoush M., Lu G., Solanki K.N.* Effects of oxygen on prismatic faults in α -Ti: A combined quantum mechanics/molecular mechanics study // Scripta Mater. 2015. V. 98. P. 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.11.008>.

17. Chen X., Huang L., Jiao Y., Wang S., An Q., Bao Y., Geng L. Mechanisms of oxidation anisotropy between α -Ti (0001) and (011 $\bar{1}$ 0) crystallographic planes in titanium matrix composites // Mater. Lett. 2021. V. 286. Art. 129230. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129230>.
18. Bokstein B., Rodin A., Itckovitch A., Klinger L. Segregation and phase transitions in grain boundaries // Diffus. Found. 2019. V. 22, P. 160–169. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.22.160>.
19. Poletaev G.M. Self-diffusion in liquid and solid alloys of the Ti-Al system: Molecular dynamics simulation // J. Exp. Theor. Phys. 2021. V. 133, No 4. P. 455–460. <https://doi.org/10.1134/S1063776121090041>.
20. Rakitin M.S., Mirzaev A.A., Mirzaev D.A. First-principles and thermodynamic simulation of elastic stress effect on energy of hydrogen dissolution in alpha iron // Russ. Phys. J. 2018. V. 60, No 12. P. 2136–2143. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1337-2>.
21. Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Oxidation of TiAl alloy by oxygen grain boundary diffusion // Intermetallics. 2023. V. 162. Art. 107993. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107993>.
22. Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Grain boundary diffusion effect on Ti_3Al alloy oxidation // Russ. Phys. J. 2022. V. 65, No 7. P. 1130–1137. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02741-y>.
23. Mishin Y., Herzog Chr. Diffusion in the Ti-Al system // Acta Mater. 2000. V. 48, No 3. P. 589–623. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00400-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00400-0).
24. Das S. The Al-O-Ti (Aluminum-oxygen-titanium) system // J. Phase Equilib. 2002. V. 23, No 6. P. 525–536. <https://doi.org/10.1361/105497102770331271>.
25. Datta P.K., Du H.L., Burnell-Gray J.S., Ricker R. Corrosion of intermetallics // ASM Handbook. V. 13B: Corrosion: Materials. Cramer S.D., Covino, B.S., Jr. (Eds.). ASM Intl., OH: Materials Park, 2005. P. 490–512. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13b.9781627081832>.
26. Jing Y., Lingyan K., Xinyu C., Yongshan T., Tiefan L., Tianying X. Improvement in the oxidation resistance of TiAl based alloy by cold spraying Al coating and subsequent interdiffusion treatment // Персп. матер. 2011. № S13. С. 295–300.
27. Гарип Й., Озdemir O. Изучение термоциклического окисления двухфазных электропеченных титаналюминиевых сплавов с добавками хрома, молибдена и кремния // Физ. метал. и металловед. 2020. Т. 121, № 1. С. 365–373. <https://doi.org/10.31857/S001532302004004X>.
28. Demidov V.N., Knyazeva A.G. Multistage kinetics of the synthesis of $Ti-T_xCi_y$ composite // Nanosci. Technol. Int. J. 2019. V. 10, No 3. P. 195–218. <https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2019031220>.
29. Cobbinah P.V., Matizamhuka W.R. Solid-state processing route, mechanical behaviour, and oxidation resistance of TiAl alloys // Adv. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 2019. Art. 4251953. <https://doi.org/10.1155/2019/4251953>.

Поступила в редакцию 25.08.2023
Принята к публикации 30.09.2023

Чепак-Гизбрехт Мария Владимировна, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)
Академический просп., д. 2/4, г. Томск, 634021, Россия

E-mail: mv2016@mail.ru

Князева Анна Георгиевна, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)

Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)
Академический просп., д. 2/4, г. Томск, 634021, Россия
E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

ISSN 2541-7746 (Print)
ISSN 2500-2198 (Online)

UCHENYE ZAPISKI KAZANSKOGO UNIVERSITETA.
SERIYA FIZIKO-MATEMATICHESKIE NAUKI
(Proceedings of Kazan University. Physics and Mathematics Series)

2023, vol. 165, no. 3, pp. 307–321

ORIGINAL ARTICLE

doi: [10.26907/2541-7746.2023.3.307-321](https://doi.org/10.26907/2541-7746.2023.3.307-321)

Modeling the Oxidation Process of TiAl and Ti₃Al Intermetallic Compounds Due to Grain-Boundary Diffusion of Oxygen

M. V. Chepak-Gizbrekht*, A. G. Knyazeva**

*Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634021 Russia
E-mail: *mv2016@mail.ru, **anna-knyazeva@mail.ru*

Received August 25, 2023; Accepted September 30, 2023

Abstract

A diffusion-kinetic model was proposed to analyze the oxidation process in a nanostructured material with explicit identification of grain boundaries. It was assumed that oxygen migrates faster along the boundaries than it does in the grain volume. The model takes into account the stages of decomposition and formation of intermetallic compounds, as well as the formation of oxides, both within the boundaries and in the grain volume. The problem was solved numerically, and the oxidation dynamics were compared for various materials with different grain properties.

Keywords: grain boundary diffusion, oxidation, mathematical modeling, intermetallic compounds

Acknowledgments. This study was performed as part of the state assignment to the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (project no. FWRRW-2022-0003).

Figure Captions

Fig. 1. a) Structural arrangement of the grains (G) and boundaries (B) during modeling and b) the corresponding computational domain (dotted line). c) Computational domain in the problem with the same phase composition of grains 1 and 2. h_x and h_y – the grain sizes along the x and y axes, respectively, 2Δ – the distance between adjacent grains, l_x and l_y – the dimensions of the computational domain along the x and y axes, respectively.

Fig. 2. Distribution of the oxygen concentration along the ξ axis at $\zeta = h_\zeta + 2$ at successive moments of time 1) $\tau = 0.1$, 2) $\tau = 1$. The spatial steps along the ζ and ξ axes are the same and equal to 0.01, the time step is 0.01. Solid lines – the analytical solution, symbols – the numerical solution.

Fig. 3. Distribution of the oxygen and titanium monoxide concentrations along the ξ axis 1) in the boundary phase at $\zeta = 0$, 2) in the grain at $\zeta = 0.5h_\zeta + 1$. Solid lines – the time step of 0.01, dotted lines – the time step of 0.001.

Fig. 4. Two-dimensional distribution of the concentrations at time $\tau = 5$ during the oxidation of TiAl and $Ti_3 Al$.

Fig. 5. Dependence of the integral concentration of oxygen and oxides on time for different materials: solid lines – $Ti_3 Al$, dotted lines – TiAl.

References

1. Swadźba R., Marugi K., Pyclik J. STEM investigations of γ -TiAl produced by additive manufacturing after isothermal oxidation. *Corros. Sci.*, 2020, vol. 169, art. 108617. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108617>.
2. Dai J., Zhu J., Chen C., Weng F. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review. *J. Alloys Compd.*, 2016, vol. 685, pp. 784–798. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.212>.
3. Kolubaev E.A., Rubtsov V.E., Chumaeovsky A.V., Astafurova E.G. Micro-, meso- and macrostructural design of bulk metallic and polymetallic materials by wire-feed electron-beam additive manufacturing. *Phys. Mesomech.*, 2022, vol. 25, no. 4, pp. 479–491. <https://doi.org/doi.org/10.1134/S1029959922060017>.
4. Lim H.P., Liew W.Y.H., Melvin G.J.H., Jiang Z.-T. A short review on the phase structures, oxidation kinetics, and mechanical properties of complex Ti-Al alloys. *Materials*, 2021, vol. 14, no. 7, art. 1677. <https://doi.org/10.3390/ma14071677>.
5. Fisher J.C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. *J. Appl. Phys.*, 1951, vol. 22, no. 1, pp. 74–77. <https://doi.org/10.1063/1.1699825>.
6. Kaur I., Gust W. *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*. Stuttgart, Ziegler Press, 1989. 422 p.
7. Herzig C., Divinski S.V. Grain boundary diffusion in metals: Recent developments. *Mater. Trans.*, 2003, vol. 44, no. 1, pp. 14–27. <https://doi.org/10.2320/matertrans.44.14>.
8. Belova I.V., Murch G.E. Diffusion in nanocrystalline materials. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, vol. 64, no. 5, pp. 873–878. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00421-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00421-3).
9. Knyazeva A., Kryukova O., Maslov A. Two-level model of the grain boundary diffusion under electron beam action. *Comput. Mater. Sci.*, 2021, vol. 196, art. 110548. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110548>.
10. Gryaznov D., Fleig J., Maier J. Finite element simulation of diffusion into polycrystalline materials. *Solid State Sci.*, 2008, vol. 10, no. 6, pp. 754–760. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.03.030>.

11. Jaseliunaite J., Galdikas A. Kinetic modeling of grain boundary diffusion: The influence of grain size and surface processes. *Materials*, 2020, vol. 13, no. 5, art. 1051. <https://doi.org/10.3390/ma13051051>.
12. Díaz A., Cuesta I.I., Martínez-Pañeda E., Alegre J.M. Analysis of hydrogen permeation tests considering two different modelling approaches for grain boundary trapping in iron. *Int. J. Fract.*, 2020, vol. 223, nos. 1–2, pp. 17–35. <https://doi.org/10.1007/s10704-019-00411-8>.
13. Jaseliunaite J., Povilaitis M., Galdikas A. Kinetic modeling of grain boundary diffusion: Typical, bi-modal, and semi-lamellar polycrystalline coating morphologies. *Coatings*, 2022, vol. 12, no. 7, art. 992. <https://doi.org/10.3390/coatings12070992>.
14. Hamm M., Pundt A. FEM simulation supported evaluation of a hydrogen grain boundary diffusion coefficient in MgH₂. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 35, pp. 22530–22537. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.050>.
15. Svoboda J., Stopka J., Fisher F.D. Two-dimensional simulation of reactive diffusion in binary systems. *Comput. Mater. Sci.*, 2014, vol. 95, pp. 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.041>.
16. Bhatia M.A., Zhang X., Azarnoush M., Lu G., Solanki K.N. Effects of oxygen on prismatic faults in α -Ti: A combined quantum mechanics/molecular mechanics study. *Scripta Mater.*, 2015, vol. 98, pp. 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.11.008>.
17. Chen X., Huang L., Jiao Y., Wang S., An Q., Bao Y., Geng L. Mechanisms of oxidation anisotropy between α -Ti (0001) and (011[−]0) crystallographic planes in titanium matrix composites. *Mater. Lett.*, 2021, vol. 286, art. 129230. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129230>.
18. Bokstein B., Rodin A., Itkovitch A., Klinger L. Segregation and phase transitions in grain boundaries. *Diffus. Found.*, 2019, vol. 22, pp. 160–169. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.22.160>.
19. Poletaev G.M. Self-diffusion in liquid and solid alloys of the Ti-Al system: Molecular dynamics simulation. *J. Exp. Theor. Phys.*, 2021, vol. 133, no. 4, pp. 455–460. <https://doi.org/10.1134/S1063776121090041>.
20. Rakitin M.S., Mirzoev A.A., Mirzaev D.A. First-principles and thermodynamic simulation of elastic stress effect on energy of hydrogen dissolution in alpha iron. *Russ. Phys. J.*, 2018, vol. 60, no. 12, pp. 2136–2143. <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1337-2>.
21. Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Oxidation of TiAl alloy by oxygen grain boundary diffusion. *Intermetallics*, 2023, vol. 162, art. 107993. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107993>.
22. Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Grain boundary diffusion effect on Ti₃Al alloy oxidation. *Russ. Phys. J.*, 2022, vol. 65, no. 7, pp. 1130–1137. <https://doi.org/10.1007/s11182-022-02741-y>.
23. Mishin Y., Herzig Chr. Diffusion in the Ti-Al system. *Acta Mater.*, 2000, vol. 48, no. 3, pp. 589–623. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00400-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00400-0).
24. Das S. The Al-O-Ti (Aluminum-oxygen-titanium) system. *J. Phase Equilib.*, 2002, vol. 23, no. 6, pp. 525–536. <https://doi.org/10.1361/105497102770331271>.
25. Datta P.K., Du H.L., Burnell-Gray J.S., Ricker R. Corrosion of intermetallics. In: Cramer S.D., Covino, B.S., Jr. (Eds.) *ASM Handbook*. Vol. 13B: Corrosion: Materials. ASM Intl., OH, Materials Park, 2005, pp. 490–512. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13b.9781627081832>.

26. Jing Y., Lingyan K., Xinyu C., Yongshan T., Tiefan L., Tianying X. Improvement in the oxidation resistance of TiAl based alloy by cold spraying Al coating and subsequent interdiffusion treatment. *Perspekt. Mater.*, 2011, no. S13, pp. 295–300.
27. Garip Y., Ozdemir O. Study of thermocyclic oxidation of two-phase electrosintered titanium-aluminum alloys with dopant of chromium, molybdenum, and silicon. *Fiz. Met. Metalloved.*, 2020, vol. 121, no. 1, pp. 365–373. doi: 10.31857/S001532302004004X. (In Russian)
28. Demidov V.N., Knyazeva A.G. Multistage kinetics of the synthesis of $Ti-T_x Ci_y$ composite. *Nanosci. Technol. Int. J.*, 2019, vol. 10, no. 3, pp. 195–218. <https://doi.org/10.1615/NanoSciTechnolIntJ.2019031220>.
29. Cobbinah P.V., Matizamhuka W.R. Solid-state processing route, mechanical behaviour, and oxidation resistance of TiAl alloys. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 2019, art. 4251953. <https://doi.org/10.1155/2019/4251953>.

Для цитирования: Чепак-Гизбрехт М.В., Князева А.Г. Моделирование процесса окисления интерметаллидов TiAl и Ti_3Al вследствие зернограничной диффузии кислорода // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. 2023. Т. 165, кн. 3. С. 307–321. URL: <https://doi.org/10.26907/2541-7746.2023.3.307-321>.

For citation: Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Modeling the oxidation process of TiAl and Ti_3Al intermetallic compounds due to grain-boundary diffusion of oxygen. // *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*, 2023, vol. 165, no. 3, pp. 307–321. URL: <https://doi.org/10.26907/2541-7746.2023.3.307-321>. (In Russian)