Чепак-Гизбрехт, М.В. Особенности неизотермической зернограничной диффузии в $Ti_3Al$ / М.В. Чепак-Гизбрехт, А.Г. Князева. – DOI: 10.15593/perm.mech/2024.6.08 // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2024. – № 6. – С. 81–93.

Perm Polytech Style: Chepak-Gizbrekht M.V., Knyazeva A.G. Features of Non-Isothermal Grain Boundary Diffusion in $Ti_3Al$. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2024, no. 6, pp. 81-93. DOI: 10.15593/perm.mech/2024.6.08

пермский политех

**ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА**
**№ 6, 2024**
**PNRPU MECHANICS BULLETIN**
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2024.6.08
УДК 519.6:539.3

# ОСОБЕННОСТИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ В $TI_3AL$

**М.В. Чепак-Гизбрехт, А.Г. Князева**

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Российская Федерация

О СТАТЬЕ

Получена: 19 августа 2024 г.
Одобрена: 21 сентября 2024 г.
Принята к публикации:
16 декабря 2024 г.

*Ключевые слова:*

двумерная математическая модель, зернограничная диффузия, окисление.

АННОТАЦИЯ

Для исследования диффузии кислорода вдоль границ зерен на динамику окисления интерметаллидного сплава $Ti_3Al$ предложена двумерная диффузионно-кинетическая модель. Оценка вклада границ зерен проводится на основе сравнения динамики процессов в структуре с явно выделенными зернами и границами и в материале с эффективными свойствами, где коэффициент диффузии рассчитывался в зависимости от доли граничной фазы. Диффузия кислорода происходит в смешанном кинетическом режиме, характерном для наноразмерных структур, изготовленных аддитивно. Структура с явным учетом зерен и стыков в модели обладает симметрией. Прямоугольные зерна расположены друг относительно друга аналогично «кирпичной кладке» так, что образуют тройные стыки. Материал с эффективными свойствами представляет собой сплошную прямоугольную область, в которой доля граничной фазы учитывается через коэффициент диффузии. На поверхности задается постоянный источник кислорода. Задача решается численно в безразмерных переменных. Для решения уравнения диффузии использована неявная разностная схема расщепления по координатам. Для решения кинетических уравнений используется метод, подобный явному методу Эйлера, с организацией итерационного процесса. Проведено сравнение результатов для изотермического режима и для условий линейного нагрева с последующим остыванием. Исследование проводится для начального этапа окисления наноразмерного интерметаллидного сплава $Ti_3Al$. Вклад границ зерен в динамику окисления оценивается в диапазоне доли граничной фазы от 0,1 до 0,5, которая изменяется за счет варьирования размеров зерен относительно ширины границ. Полученные результаты качественно согласуются с литературными данными.

© **Чепак-Гизбрехт Мария Владимировна** – к. ф.-м. н., н. с. лаборатории нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем, e-mail: mv2016@mail.ru.
**Князева Анна Георгиевна** – д. ф.-м. н., проф., гл. н. с. лаборатории нелинейной механики метаматериалов и многоуровневых систем, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru.

**Maria V. Chepak-Gizbrekht** – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems, e-mail: mv2016@mail.ru.
**Anna G. Knyazeva** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher, Laboratory of Nonlinear Mechanics of Metamaterials and Multilevel Systems, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru.

Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

# FEATURES OF NON-ISOTHERMAL GRAIN BOUNDARY DIFFUSION IN $Ti_3AL$

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

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch
Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS), Tomsk, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 19 August 2024
Approved: 21 September 2024
Accepted for publication:
16 December 2024

*Keywords:*

two-dimensional mathematical model, grain boundary diffusion, oxidation.

ABSTRACT

A two-dimensional diffusion-kinetic model is proposed to research the effect of oxygen diffusion along grain boundaries on the oxidation dynamics of the intermetallic alloy $Ti_3Al$. The contribution of grain boundaries is evaluated by comparing the dynamics of processes in a structure with clearly defined grains and boundaries and in a material with effective properties, where the diffusion coefficient was calculated depending on the fraction of the boundary phase. Oxygen diffusion occurs in a mixed kinetic mode typical of additively fabricated nanoscale structures. The structure with an explicit consideration of grains and boundaries in the model has its symmetry. Rectangular grains are located relative to each other similar to "brickwork" so that they form triple junctions. The material with effective properties is a continuous rectangular region, in which the fraction of the boundary phase is taken into account through the diffusion coefficient. A constant oxygen source is specified on the surface. The problem is solved numerically in dimensionless variables. An implicit difference scheme of splitting by coordinates is used to solve the diffusion equation. To solve the kinetic equations, a method similar to the explicit Euler method is used with the organization of the iterative process. The results are compared for the isothermal mode and for the conditions of linear heating with subsequent cooling. The study is carried out for the initial stage of oxidation of the nanosized intermetallic alloy $Ti_3Al$. The contribution of grain boundaries to the oxidation dynamics is estimated in the range of the fraction of the boundary phase from 0.1 to 0.5, which changes due to the variation of the grain sizes relative to the boundary width. The results obtained are in a qualitative agreement with the literature data.

Интерметаллидные сплавы на основе титана и алюминия ($\gamma$-TiAl, $\alpha_2$-$Ti_3Al$) обладают высокой прочностью в сочетании с низкой плотностью. Актуальными являются исследования, направленные на установление необходимой доли алюминия в титане для улучшения механических свойств по сравнению с традиционными титановыми сплавами. Основными методами получения таких сплавов являются традиционные технологии порошковой металлургии и их современное развитие в аддитивных технологиях [1–3]. Особый интерес вызывают технологические условия, способствующие формированию микро и нано размерных зерен (от 10 нм до 100 мкм) сплавов [4]. Свойства таких материалов могут существенно отличаться от свойств исходных чистых компонентов за счет изменения фазового состава, параметров кристаллической решетки и вследствие формирования особой структуры зерен [5; 6]. Все эти факторы влияют на коррозионную стойкость таких сплавов.

Стойкость к коррозионному окислению в кислородосодержащей среде зависит не только от состава материала, но и от температуры эксплуатации. С ее повышением характер окисления чистого титана меняется по разным законам – от логарифмического и параболического законов до линейного закона и закона с убывающей параболической скоростью [7]. Исследование окисления чистого алюминия еще более трудоемкая задача, не решенная до сих пор [8]. Добавление легирующих компонентов не всегда решает проблему окисления сплавов. Например, легирование оксида алюминия иттрием замедляет зернограничную диффузию кислорода [9]. Добавление легирующих компонентов в Ti-Al сплавы в одних интервалах температур замедляет окисление, а в других напротив – ускоряет [10; 11]. Несмотря на успешное использование программных комплексов для моделирования многокомпонентной диффузии в сплавах [12; 13], исследования по выявлению наиболее удачных легирующих компонентов для подавления процесса окисления сплавов (особенно интерметаллидных и многокомпонентных) далеки от завершения.

Высокие температуры способствуют ускорению диффузии вдоль границ зерен, активации химических реакций и проявлению ползучести [14; 15]. Однако металлы, образующие интерметаллидные фазы, могут вести себя иначе, чем иные металлы и сплавы, с чем связаны многочисленные исследования. Например, обнаружено, что легирование монокристалла сапфира титаном уменьшает скорость ползучести в 8–15 раз [16]. Увеличение доли алюминия в Ti-Al сплаве способствует химическому упорядочению и подавляет движение дислокаций [4]. Al диффундирует в $Ti_3Al$ и TiAl медленнее и с более высокой энергией активации, чем Ti [17]. Малый размер зерен и связанная с этим высокая доля граничной фазы вносят свой вклад, не всегда положительный. Таким образом, существует потребность в исследовании роли диффузии кислорода вдоль границ зерен Ti-Al сплавов на окисление в условиях высоких температур.

Наиболее известная модель для исследования диффузии по границам зерен – двумерная модель изолированной границы, предложенная Фишером [18]. Полученное на ее основе аналитическое решение позволяет интерпретировать экспериментальные данные по тройному произведению $s\delta D'$ для оценки коэффициента зер-

нограничной диффузии (в этом произведении $s$ есть коэффициент сегрегации, δ есть толщина границы, $D'$ есть коэффициент диффузии вдоль границ). Однако приближения, использованные Фишером и его последователями для получения аналитических решений, некорректно использовать в случае смешанных режимов диффузии по Харрисону и в случае, когда границы зерен пересекаются. Для таких условий используют иные модели. Например, для построения аналитического решения рассматривают диффузию в материале с плотно упакованным сферическим зерном малого диаметра [19]. Для исследования зернограничной диффузии с зернами в форме многоугольников, расположенных симметрично или произвольно относительно друг друга, используют двумерные и трехмерные модели, а для их анализа – разнообразные численные методы [20; 21]. В [22; 23] численно исследована диффузия в материале, модель структуры которого получена из анализа поверхности образца методом обратного рассеяния электронов. Механические напряжения в этих работах – дополнительный осложняющий фактор. Однако возможные химические реакции там не анализировались.

Влияние изменения размеров зерен (и связанное с этим изменение доли граничной фазы) на окисление оценивается лишь в некоторых экспериментальных работах. Например, в статье [24] показано, что нанокристаллизация поверхности аустенитной нержавеющей стали приводит к изменению механизма ее окисления за счет ускорения диффузии хрома по отношению к скорости образования окислов железа. Авторы работы [25] предлагают использовать импульсное электрическое поле для формирования симметричной микроструктуры границ зерен в алюминиевых сплавах и регулирования коррозионной стойкости.

Для исследования динамики окисления поверхности чистых металлов и сплавов чаще других используют модели Вагнера и их модификации [26], где предметом исследования является закон роста сплошного окисленного слоя. Эта модель удобна для описания экспериментальных результатов. Окисление сплавов TiAl и $Ti_3Al$ по традиции описывают с использованием аналогичных моделей [1; 27], не прибегая к детализации стадий. Некоторые модели типа Вагнера предполагают диффузионный характер поступления окислителя в металл, но ни одна из них не учитывает роль границ зерен. Большая часть опубликованных работ направлена на исследования типа кинетического закона окисления (линейный, параболический, логарифмический и т.д.). Например, окисление поверхности нанокристаллического алюминия исследуют с использованием молекулярно-динамического моделирования [28]. Межкристаллитную коррозию поверхности алюминия в среде электролита исследуют с использованием вероятностной модели клеточных автоматов для структуры с тройными стыками зерен [29]. В статье [30] на основе моделей Фишера и Вагнера предложена двумерная блочно-щелевая диффузионно-кинетическая модель. Предполагается, что окислитель диффундирует преимущественно через вертикальные границы (щели) между блоками (зернами или кристаллитами), перенос окислителя через горизонтальные щели между блоками пренебрежимо мал. Таким образом, исходные условия задачи аналогичны формулировке Фишера. Далее уравнения модифицируют, учитывая подвижность границы и концентрационное равновесие между образующимся оксидом и металлом относительно вертикальных щелей. В результате математических преобразований и уменьшения размерности исходных уравнений получается новая система уравнений, решением которой являются концентрация окислителя в металле и в окисленном слое и закон окисления (зависимость толщины окисленного слоя от времени). Полученные аналитические выражения удобны для анализа предельных вариантов массообмена, однако использовать их для интерпретации экспериментальных данных затруднительно.

Пересечение границ зерен влияет на динамику переноса окислителя, процессы могут идти по смешанному типу кинетики Харрисона или даже существенно от них отличаться в том случае, когда диффузионные и кинетические свойства зерен и границ близки. Такие свойства вполне могут быть присуще структуре, полученной в существенно неравновесных условиях синтеза. Например, в работе [31] исследовали коррозию сплава Cu–20Co–30Cr с размерами зерен 100 мкм и 23 нм, изготовленных с использованием порошковой металлургии. Обнаружили, что измельчение зерна до нанометрового размера способствует уменьшению скорости коррозии.

Для объяснения получаемых экспериментально результатов необходимы теоретические исследования, учитывающие специфику всех вышеперечисленных факторов, влияющих на окисление.

В настоящей работе на основе двумерной модели [32] изучается окисление интерметаллидного сплава на основе Ti-Al. Эта модель удобна для исследования роли зернограничной диффузии в $Ti_3Al$ как в изотермических, так и в неизотермических условиях. В отличие от предыдущих работ [32; 33], в настоящей работе мы анализируем динамику окисления интерметаллида $Ti_3Al$ в неизотермических условиях, учитывая явный и неявный вклад границ зерен в диффузию и окисление.

## 1. Постановка задачи

Для описания процесса окисления $Ti_3Al$ вследствие зернограничной диффузии кислорода используем двумерную модель с явным выделением зерен и границ (рис. 1, *a*, *b*). Для выявления вклада зернограничной диффузии в динамику окисления проведем сравнение этой модели с явным выделением границ [32] (рис. 1, *a*, *b*) и модели с эффективными свойствами (рис. 1, *c*). Модель, соответствующая схеме, представленной на рисунке, является расширением классической модели Фишера зернограничной диффузии для регулярной структуры,

содержащей тройные стыки зерен. Принято, что в направлении осей координат структура является симметричной и в расчетах в направлении оси O*x* может повторяться сколько угодно раз в зависимости от цели исследования. Под эффективным коэффициентом диффузии в работе понимаем некоторую среднюю величину, которая рассчитывается по известным формулам, учитывающим величины коэффициентов диффузии по границам и диффузии в объеме зерен. Осреднение по выделенному объему (выделенной расчетной области) не производим.

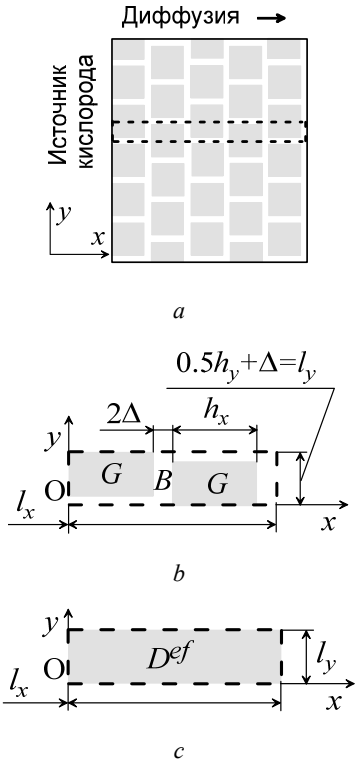



Рис. 1. Структура расположения зерен при моделировании (*a*) и соответствующая ей расчетная область для структуры с явным выделением зерен *G* и границ *B* (*b*) и материала с эффективными свойствами (*c*)

Fig. 1. The structure of the grain arrangement during modeling (*a*) and the corresponding computational domain for a structure with an explicit separation of grains *G*, boundaries *B* (*b*) and a material with effective properties (*c*)

Полагаем, что вследствие нагрева в интерметаллиде $Ti_3Al$ наиболее вероятны следующие реакции [1; 27; 34]:

(I) TiAl = Ti + Al;

(II) Ti + Al = TiAl;

(III) Ti + O = TiO;

(IV) TiO + O = $TiO_2$;

(V) 2Al + 3O = $Al_2O_3$;

(VI) $Ti_3Al$ = TiAl + 2Ti;

(VII) TiAl + 2Ti = $Ti_3Al$.

Математическая модель подобна представленной в статье [32] и дополнена системой кинетических уравнений, соответствующих представленной схеме реакций (I)–(VII). Уравнение диффузии кислорода для двумерной структуры с эффективными свойствами включает слагаемое, учитывающее расход кислорода на реакции окисления. В начальный момент времени кислород и продукты реакций в $Ti_3Al$ отсутствуют. На внешней поверхности поддерживается постоянная концентрация атомарного кислорода. Вдали от внешней поверхности сток диффузанта отсутствует. В нормальном к внешней поверхности направлении выполняются условия симметрии.

Для обеспечения общности результатов задача решена в безразмерных переменных. Они имеют те же обозначения, что и в [32] и соответствуют диффузии кислорода и росту оксидов в $Ti_3Al$.

## 2. Метод решения

Введем обозначения концентраций для реагентов и продуктов: [O] = $C$, [Ti] = $C_1$, [TiO] = $C_2$, [$TiO_2$] = $C_3$, [Al] = $C_4$, [$Al_2O_3$] = $C_5$, [TiAl] = $C_6$, [$Ti_3Al$] = $C_7$. В безразмерных переменных $\tau = t/t_*$, $\xi = x/\Delta$, $\zeta = y/\Delta$, $t_* = \Delta^2 \exp\left(-E_D^G/RT_*\right)/D_0^G$ диффузионно-кинетическая задача для двумерной структуры с эффективными свойствами имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial \xi}\left[D^{ef}\frac{\partial C}{\partial \xi}\right] + \frac{\partial}{\partial \zeta}\left[D^{ef}\frac{\partial C}{\partial \zeta}\right] - \left(K_{III}CC_1 + K_{IV}C_2C + 3K_V C_4^2 C^3\right), \quad (1)$$

$$\frac{dC_1}{d\tau} = K_I C_6 - K_{II}C_1C_4 - K_{III}CC_1 + 2K_{VI}C_7 - 2K_{VII}C_6C_1^2, \quad (2)$$

$$\frac{dC_2}{d\tau} = K_{III}CC_1 - K_{VI}C_7, \quad (3)$$

$$\frac{dC_3}{d\tau} = K_{IV}C_2C, \quad (4)$$

$$\frac{dC_4}{d\tau} = K_I C_6 - K_{II}C_1C_4 - 2K_V C_4^2 C^3, \quad (5)$$

$$\frac{dC_5}{d\tau} = K_V C_4^2 C^3, \quad (6)$$

$$\frac{dC_6}{d\tau} = -K_I C_6 + K_{II}C_1C_4 + K_{VI}C_7 - K_{VII}C_6C_1^2, \quad (7)$$

$$\frac{dC_7}{d\tau} = -K_{VI}C_7 + K_{VII}C_6C_1^2. \quad (8)$$

$$\tau = 0:\ C = 0,\ C_j = 0,\ j = 1,2,3,4,5,6.\ C_7 = 1. \quad (9)$$

$$\xi = 0:\ C = C_0,\ \xi \to \infty:\ \frac{\partial C}{\partial \xi} = 0, \quad (10)$$

$$\zeta = 0\,,\ \zeta = L_\zeta :\ \frac{\partial C}{\partial \zeta} = 0\,. \qquad (11)$$

Здесь $\Delta$ – кратчайшее расстояние между соседними зернами, $t_*$ – характерный масштаб времени, $T_*$ – характерный масштаб температуры, $E_D^G$ и $D_0^G$ – энергия активации и предэкспонент в зависимости коэффициента диффузии от температуры в зерне, $R$ = 8,314 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная, $C_0$ – концентрация атомарного кислорода на внешней поверхности.

Эффективный коэффициент диффузии можно определить разными способами в зависимости от формы зерен, их взаимного расположения и соотношения величин коэффициентов диффузии в зернах и границах [35–38]. H.S. Levine C.J. MacCallum еще в 1960 г. показали [39], что для сферического, цилиндрического и некоторого эмпирического зерен геометрическая форма зерна влияет на зависимость потока диффузанта в зерно несущественно, если выполняется соотношение $(\eta^B)^2 h < 0{,}1$, где $\eta^B$ есть доля граничной фазы, $h$ есть размер зерна. В 2013 г. E. Legrand с соавторами [20] моделировали проникновение водорода через поликристаллическую мембрану с использованием случайно сгенерированных методом Вороного зерен и получили те же результаты, что и H.S. Levine C.J. MacCallum, так как принятые в исследовании размеры зерен соответствовали доле граничной фазы менее 0,1. При экспериментальном исследовании проникновения водорода через поликристаллический никель A. Oudriss и коллеги [40] обнаружили, что эффективный коэффициент диффузии изменяется в процессе сорбции и десорбции в зависимости от размера зерна нелинейно. Важно, что диапазоны изменения размеров зерен в этом исследовании соответствовали доле граничной фазы от 0,1 до 0,5, хотя в самой работе об этом не упоминается и теоретических обоснований для объяснения причин такого поведения не приведено. Исходя из этих исследований, мы полагаем, что на величину эффективного коэффициента диффузии более существенное влияние оказывает доля граничной фазы, а не форма зерен, тем более что задача работы состоит не в вычислении эффективных коэффициентов, а в исследовании процесса окисления. Недавние численные исследования [35] показали, что эффективный коэффициент диффузии подчиняется закону смешения коэффициентов диффузии в зернах и границах зерен, предложенному Хартом [41], но с учетом направлений границ зерен, ориентированных случайным образом по сравнению с направлением диффузии. В настоящей работе полагается, что в структуре с явно выделенными зернами и границами границы зерен расположены симметрично относительно источника таким образом, что образуются тройные стыки (рис. 1, *a*, *b*). В силу симметрии и подобия доля граничной фазы в безразмерной расчетной области (рис. 1, *b*) точно та же, что и во всем материале, какого бы размера он ни был (рис. 1, *a*), т.е. это вполне конкретная величина, не зависящая от статистики и выбора представительного объема в физических единицах измерения. В модели с явным выделением зерен и границ (рис. 1, *a*, *b*) доля граничной фазы, которая приходится на единицу площади расчетной области, связана с размером зерна:

$$\eta^B = \frac{2\left(h_\xi + h_\zeta + 2\right)}{\left(h_\xi + 2\right)\left(h_\zeta + 2\right)}\,.$$

Полагаем, что в структуре с эффективными свойствами (рис. 1, *c*) эффективный коэффициент диффузии зависит от доли граничной фазы $\eta^B$ аналогично выражению, предложенному Хартом [41] и от безразмерной температуры $\theta$:

$$D^{ef} = \eta^B \delta_D \exp\left[\beta_D \varepsilon_D \frac{\theta - 1}{\theta + \sigma}\right] + \left(1 - \eta^B\right)\exp\left[\beta_D \frac{\theta - 1}{\theta + \sigma}\right].$$

Скорости химических реакций полагаем одинаковыми в зернах и границах (хотя в общем случае скорости реакций в граничной фазе и в объеме зерен могут различаться [33]). В этом случае они совпадают с эффективными скоростями соответствующих реакций и зависят только от безразмерной температуры $\theta$:

$$K_i = \delta_R \kappa_i \exp\left[\beta_R \left(1 - \varepsilon_i \frac{1+\sigma}{\theta + \sigma}\right)\right].$$

Здесь индекс $i$ соответствует порядковому номеру химической реакции (I)–(VII), $h_\xi = h_x/\Delta$ и $h_\zeta = h_y/\Delta$ – размеры зерен вдоль осей $\xi$ и $\zeta$, $L_\xi = l_x/\Delta$ и $L_\zeta = l_y/\Delta$ – размеры расчетной области вдоль осей $\xi$ и $\zeta$. Таким образом, коэффициент диффузии и скорости химических реакций в среде с явно выделенными зернами и границами и в среде с эффективными свойствами связаны между собой следующими безразмерными параметрами:

$$h_\xi = \frac{h_x}{\Delta};\ h_\zeta = \frac{h_y}{\Delta};\ \sigma = \frac{T_0}{T_* - T_0};\ \delta_D = \frac{D_0^B \exp\left(-E_D^B/RT_*\right)}{D_0^G \exp\left(-E_D^G/RT_*\right)};$$

$$\beta_D = \frac{E_D^G}{RT_*};\ \varepsilon_D = \frac{E_D^B}{E_D^G};\ \delta_R = \frac{\Delta^2 k_{0,IV} \exp\left(-E_{IV}/RT_*\right)}{D_0^G \exp\left(-E_D^G/RT_*\right)};$$

$$\kappa_i = \frac{k_{0,i}}{k_{0,IV}};\ \beta_R = \frac{E_{IV}}{RT_*};\ \varepsilon_i = \frac{E_i}{E_{IV}}\,.$$

Задача решена численно с использованием неявной разностной схемы расщепления по координатам для уравнения (10) и алгоритма, подобного явному методу Эйлера для уравнений (2)–(8), при организации итерационного процесса. Исследование сходимости алгоритмов и сравнение численных результатов с аналитическим решением для разных частных вариантов представлено в работе [42].

Кислород диффундирует преимущественно вдоль границ зерен, меняя траекторию относительно оси $\zeta$ в структуре с явным выделением зерен и границ. Формирование оксидов происходит одновременно с диффузи-

ей. Для формирования оксидов расходуется титан, алюминий, TiO и кислород. Поэтому максимальная концентрация $TiO_2$ и $Al_2O_3$ находится на поверхности, а оксид TiO расходуется в поверхностном слое и максимум его концентрации смещается на некоторое расстояние по мере превращения TiO в $TiO_2$. В качестве характеристик процесса окисления важно оценить долю оксидов в поверхностном слое и скорость роста толщины оксидного слоя. Помощь в их оценке дают специальные величины:

– интегральные концентрации отдельных компонентов по всей расчетной области

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

– распределение суммарной концентрации кислорода вдоль оси ξ

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

– распределение суммарной концентрации оксидов вдоль оси ξ

$$\sum J = \frac{1}{L_\zeta}\int_0^{L_\xi} C_2(\xi,\zeta)\,d\zeta + \frac{1}{L_\zeta}\int_0^{L_\xi} C_3(\xi,\zeta)\,d\zeta + \frac{1}{L_\zeta}\int_0^{L_\xi} C_5(\xi,\zeta)\,d\zeta;$$

– максимальная концентрация оксида $C_{\max}$;

– максимальная величина насыщенной кислородом зоны $\xi^{O}$ и максимальный размер области формирования оксидов $\xi^{Ox}$ оцениваются как наиболее удаленные от поверхности ξ = 0 точки, в которых концентрация кислорода или оксида в два раза ниже его максимального значения $C_{\max}$;

– среднее значение глубины зоны, насыщенной кислородом, и среднее значение области формирования оксидов оцениваются как среднее арифметическое суммы всех максимально удаленных от поверхности ξ = 0 точек, определенных в каждой точке вдоль оси ζ, в которых концентрация в 2 раза меньше, чем $C_{\max}$

$$\xi_m^{O} = \frac{1}{m}\sum_{k=0}^{m}\xi^{O}\ ,\ \xi_m^{Ox} = \frac{1}{m}\sum_{k=0}^{m}\xi^{Ox}\ .$$

## 3. Результаты моделирования

Для расчетов приняты следующие значения безразмерных параметров, которые соответствуют зернограничной диффузии кислорода и окислению в нанокристаллическом $Ti_3Al$ [17; 43]:

$$\sigma = 0{,}3,\ \delta_G = 1,\ \delta_B = 160,\ \beta_D = 12,$$
$$\varepsilon_G = 1,\ \varepsilon_B = 0{,}2,\ \delta_R = 4,\ \beta_R = 1{,}6,$$
$$\kappa_{I} = 0{,}06,\ \kappa_{II} = 0{,}04,\ \kappa_{III} = 14,\ \kappa_{IV} = 15,$$
$$\kappa_{V} = 10,\ \kappa_{VI} = 0{,}08,\ \kappa_{VII} = 0{,}01,$$
$$\varepsilon_{I} = 0{,}82,\ \varepsilon_{II} = 0{,}82,\ \varepsilon_{III} = 0{,}9,\ \varepsilon_{IV} = 0{,}95,$$
$$\varepsilon_{V} = 1,\ \varepsilon_{VI} = 0{,}8,\ \varepsilon_{VII} = 0{,}8.$$

Зависимости от температуры коэффициентов диффузии в зернах, границах и эффективного коэффициента диффузии для доли граничной фазы $\eta^B = 0{,}3$ (соответствующей зернам с размерами $h_\xi = 2h_\zeta = 10$) и принятых параметров и законов представлены в табл. 1. Видно, что эффективный коэффициент диффузии примерно в три раза ниже, чем коэффициент диффузии в граничной фазе во всем интервале температур, и от одного до 18 порядков (в зависимости от температуры) выше, чем в объеме зерен.

Таблица 1

Зависимость коэффициентов диффузии от температуры

Table 1

Dependence of diffusion coefficients on temperature

| $\bar{D}$ , $D^{ef}$ | θ = 0 | θ = 0,25 | θ = 0,5 | θ = 0,75 | θ = 1 |
|---|---|---|---|---|---|
| В зерне | $4{,}42\cdot10^{-18}$ | $8{,}17\cdot10^{-8}$ | $5{,}53\cdot10^{-4}$ | 0,06 | 1 |
| В граничной фазе | 2,94 | 31,28 | 75,52 | 120,16 | 160 |
| Эффективный | 0,88 | 9,38 | 22,66 | 36,09 | 48,7 |

Если размер зерна будет изменяться, изменится и отношение долей граничной фазы и зерен в расчетной области. В табл. 2 представлена зависимость от доли граничной фазы эффективного коэффициента диффузии для температуры θ = 1. Видно, что с увеличением размеров зерен и соответствующим этому уменьшением доли граничной фазы в 5 раз эффективный коэффициент диффузии уменьшается практически в 5 раз.

Таблица 2

Зависимость эффективного коэффициента диффузии от доли граничной фазы

Table 2

Dependence of the effective diffusion coefficient on the fraction of the boundary phase

| $\eta^B$ | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 |
|---|---|---|---|---|---|
| $D^{ef}$ | 80,5 | 64,6 | 48,7 | 32,8 | 16,9 |

Таким образом, для оценки степени влияния зернограничной диффузии на окисление $Ti_3Al$ сравним расчеты для условно предельных вариантов соотношений температур и долей граничной фазы.

### 3.1. Динамика окисления в условиях постоянной и изменяющейся температуры в структуре с явно выделенными зернами и границами

Сначала сравним динамику образования оксидов в структуре с явно выделенными зернами и границами (см. рис. 1, *b*) для размеров зерен $h_\xi = 2h_\zeta = 5$. Размеры расчетной области $L_\xi = 70$ и $L_\zeta = 3{,}5$. Им соответствует

доля граничной фазы $\eta^B$ = 0,5. Анализируем процесс окисления для постоянной температуры

$$\theta_1 = 1$$

и при нагреве с последующим охлаждением по заданным законам:

$$\theta_2 = \begin{cases} \tau - 2(n-1), & 2(n-1) < \tau < 2n-1 \\ 2n - \tau, & 2n-1 < \tau < 2n \end{cases}, \; n = 1,2.$$

На рис. 2 представлены зависимости интегральных концентраций от времени при постоянной температуре $\theta_1$ и при нагреве с последующим охлаждением $\theta_2$. Интегральная концентрация оксида алюминия к окончанию процесса окисления не превышает значения $10^{-6}$, поэтому не представлена на рисунках.

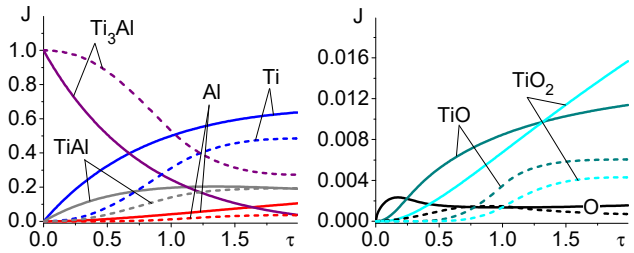



Рис. 2. Зависимость интегральной концентрации от времени при постоянной температуре $\theta_1$ – сплошные линии и при нагреве и остывании $\theta_2$ – пунктирные линии

Fig. 2. The dependence of the integral concentration on time at a constant temperature, $\theta_1$ is a solid line, and during heating and cooling, $\theta_2$ is a dotted line

Рисунок 3 демонстрирует зависимость максимальных концентраций оксидов титана от времени. Очевидно, что при постоянной температуре $\theta_1$ (см. рис. 2, сплошные кривые) реакции протекают с постоянной скоростью, в то время как при последовательных нагреве и остывании $\theta_2$ скорости реакций последовательно увеличиваются и уменьшаются с изменением температуры (см. рис. 2, пунктирные кривые).

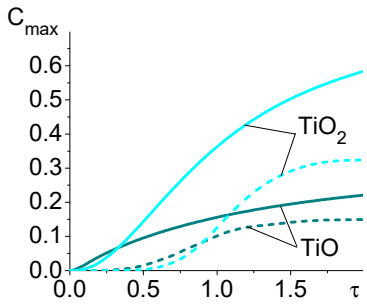
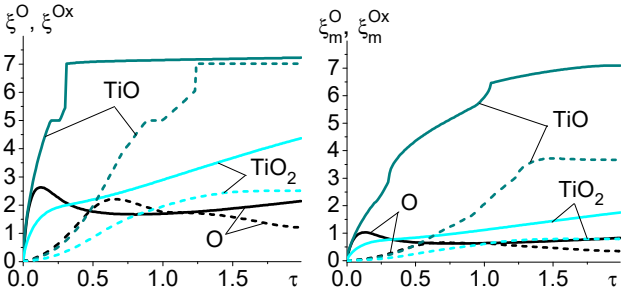



Рис. 3 Зависимость максимальной концентрации от времени при постоянной температуре $\theta_1$ – сплошные линии и при нагреве и остывании $\theta_2$ – пунктирные линии

Fig. 3. Dependence of the maximum concentration on time at a constant temperature, $\theta_1$ is a solid line and during heating and cooling $\theta_2$ is a dotted line

Таким образом, к моменту времени τ = 2 в режиме постоянного нагрева, по сравнению с нагревом и остыванием, концентрация титана выше в 1,3 раза, кислорода – в 2,2 раза, TiO – в 1,9 раза, $TiO_2$ – в 3,7 раза; максимальная концентрация TiO выше в 1,5 раза, $TiO_2$ – в 1,8 раза (рис. 3). Период нагрева 0<τ<1 сопровождается активацией накопления кислорода и ростом содержания оксидов; в ходе остывания 1<τ<2 интегральная и максимальная концентрация кислорода и оксидов растет существенно медленнее, чем при поддержании постоянной температуры (рис. 2 и 3).

По зависимости максимального размера насыщенной кислородом зоны и зоны формирования окислов от времени (рис. 4) видно, что в начале процесса (до τ = 0,2 при постоянной температуре и до τ = 0,5 на стадии нагрева) кислород проникает вдоль границы примерно до середины зерна (ξ = 2,5), а затем он активно тратится на образование оксидов.




*a* *b*

Рис. 4. Зависимость от времени максимального размера насыщенной кислородом зоны и зоны формирования окислов (*a*). Зависимость от времени максимальной глубины проникновения кислорода и формирования окислов, усредненной вдоль оси ζ (*b*). При постоянной температуре $\theta_1$ – сплошные линии и при нагреве и остывании $\theta_2$ – пунктирные линии

Fig. 4. Time dependence of the maximum size of the oxygen-saturated zone and formation of oxide (*a*). Time dependence of the maximum depth of oxygen penetration and oxide formation, averaged along the ζ axis (*b*). At constant temperature $\theta_1$ is a solid line and during heating and cooling $\theta_2$ is a dotted line

Вследствие этого глубина, на которой концентрация кислорода в два раза меньше $C_0$, снижается. В то же время размер зоны формирования окислов TiO и $TiO_2$, где концентрация ниже максимальной (см. рис. 3), в два раза увеличивается вдоль граничной фазы примерно в 5 раз раньше для постоянной температуры, чем при нагреве и последующем остывании. Поворот направления движения диффузанта вдоль границы и препятствие в виде второго зерна отражаются на зависимости от времени максимальной глубины насыщенной кислородом области и глубины формирования оксидов (см. рис. 4, *a*) в виде «ступеньки» между ξ = 5 и ξ = 7 для TiO, что отличается от динамики ее усредненной вдоль оси ζ величины (см. рис. 4, *b*). Во время остывания 1<τ<2 диффузия кислорода замедляется, т.е. приток его с поверхности вдоль границ становится медленнее,

чем расход на образование оксидов. Именно с этим связано уменьшение $\xi^{O}$ и $\xi_m^{O}$ для кислорода и сохранение величин $\xi^{Ox}$ и $\xi_m^{Ox}$ для TiO и $TiO_2$ в период остывания (см. рис. 4, пунктирные линии) по сравнению с постоянным ростом при поддержании постоянной температуры (см. рис. 4, сплошные линии).

На рис. 5 представлено распределение суммарной концентрации кислорода и оксидов вдоль оси $\xi$ к моменту времени максимального нагрева $\tau = 1$ и к окончанию остывания $\tau = 2$ (пунктирные линии) по сравнению с изотермическим режимом (сплошные линии). Видно, что насыщенная кислородом область (где концентрация выше $C_0/2$) находится вблизи поверхности (рис. 5, *a*), что соотносится с максимальной суммарной концентрацией оксидов (рис. 5, *b*). В то же время концентрации кислорода в граничной фазе на глубине второго зерна ($\xi = 7$) достаточно для образования оксидов, концентрация которых соответствует $C_{max}/2$ на этой же глубине. То есть получается, что толщина сформировавшегося в граничной фазе окисленного слоя превышает глубину насыщенной кислородом области. Этот факт согласуется с данными по исследованию окисления сплава Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-Si с использованием модели высокотемпературного окисления $P_yTiO_x$ [27]. В целом за время $\tau = 2$ суммарная интегральная концентрация оксидов на поверхности не успевает достичь максимально возможного значения 0,9, что говорит о неполном окислении.

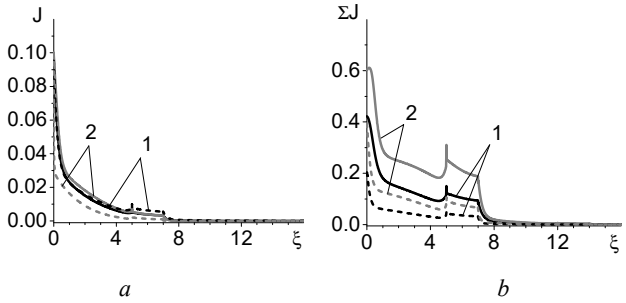



Рис. 5. Распределение вдоль оси $\xi$ интегральной концентрации кислорода (*a*) и суммарной интегральной концентрации оксидов TiO, $TiO_2$ и $Al_2O_3$ (*b*) в моменты времени $\tau = 1$ (*1*) и $\tau = 2$ (*2*). При постоянной температуре $\theta_1$ – сплошные линии и при нагреве и остывании $\theta_2$ – пунктирные линии

Fig. 5. Distribution along the $\xi$ axis of the integral oxygen concentration (*a*) and the total integral concentration of TiO, $TiO_2$ and $Al_2O_3$ oxides (*b*) at times $\tau = 1$ (*1*) and $\tau = 2$ (*2*). At a constant temperature $\theta_1$ is a solid line and during heating and cooling $\theta_2$ is a dotted line

## 3.2. Динамика окисления в условиях изменяющейся температуры для разных структур

Теперь сравним динамику образования оксидов в структуре с явно выделенными зернами и границами (см. рис. 1, *b*) и в однородной структуре с эффективными свойствами (см. рис. 1, *c*) для разных долей граничной фазы в условиях нескольких последовательных нагревов и охлаждений $\theta_2$. В структуре с явно выделенными зернами и границами доля граничной фазы $\eta^B = 0{,}5$ соответствует размерам зерен $h_\xi = 2h_\zeta = 5$, а доля граничной фазы $\eta^B = 0{,}1$ соответствует размерам зерен $h_\xi = 2h_\zeta = 32$. Таким образом, размеры расчетной области в обеих структурах с $\eta^B = 0{,}5$ соответствуют $L_\xi = 70$, $L_\zeta = 3{,}5$, а для $\eta^B = 0{,}1$ есть $L_\xi = 68$, $L_\zeta = 17$.

Разница в интегральных концентрациях ($Ti_3Al$, TiAl, Ti и Al) для структур с разными свойствами составляет менее 12 % к моменту времени $\tau = 4$ (на рисунках не представлено). Интегральные концентрации O, TiO и $TiO_2$ к этому же моменту времени в структуре с эффективными свойствами выше, чем в структуре с явно выделенными зернами и границами в 2 раза для $\eta^B = 0{,}5$ (рис. 6, *a*) и в 3,5 раза для $\eta^B = 0{,}1$ (рис. 6, *b*).

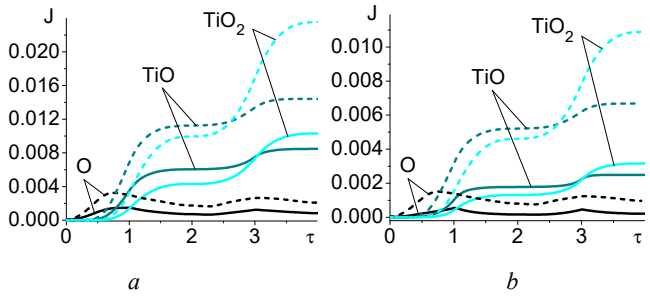



Рис. 6. Зависимость интегральной концентрации от времени для $\eta^B = 0{,}5$ (*a*) и $\eta^B = 0{,}1$ (*b*). Структура с явно выделенными зернами и границами – сплошные линии, структура с эффективными свойствами – пунктирные линии

Fig. 6. Dependence of the integral concentration on time for $\eta^B = 0.5$ (*a*) and $\eta^B = 0.1$ (*b*). The structure with clearly defined grains and boundaries is shown by solid lines, the structure with effective properties is shown by dashed lines

Несмотря на разницу в коэффициентах диффузии (см. табл. 1 и 2) и очевидную существенную разницу в интегральных концентрациях для разных структур, величины $\xi^{O}$ и $\xi^{Ox}$ относительно близки при доле граничной фазы 0.5 (рис. 7, *a*). Их количественное отличие составляет от 17 до 26 % к моменту $\tau = 4$. В то же время отличие в максимальном размере зоны, насыщенной кислородом, и в максимальной величине зоны окисления для доли граничной фазы 0,1 составляет от 66 до 68 % к этому же моменту времени (рис. 7, *b*).

Таким образом, в отличие от диффузии в кинетическом режиме типа *C*, где эффективный коэффициент диффузии не зависит от размеров зерен [21] и соответствующей доли граничной фазы, в смешанном кинетическом режиме, который исследуется в настоящей работе, уменьшение доли граничной фазы от 0,5 до 0,1 приводит к существенной разнице (практически в 2 раза) в размерах области, насыщенной кислородом, и в размере окисленной зоны для структуры с явным учетом зерен и границ и однородного материала с эффективными свойствами.

Распределение суммарных концентраций оксидов в структурах с разными свойствами к моменту времени $\tau = 4$ (рис. 8) отражает неполное превращение интерметаллидов в оксиды в обоих случаях.

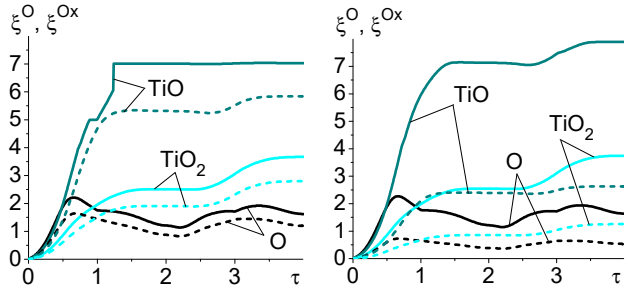



Рис. 7. Зависимость от времени максимального размера насыщенной кислородом зоны и формирования окислов для $\eta^B$ = 0.5 (*a*) и $\eta^B$ = 0.1 (*b*). Структура с явно выделенными зернами и границами – сплошные линии, структура с эффективными свойствами – пунктирные линии

Fig. 7. Time dependence of the maximum size of the oxygen-saturated zone and the formation of oxides for $\eta^B$ = 0.5 (*a*) and $\eta^B$ = 0.1 (*b*). The structure with clearly defined grains and boundaries is shown by solid lines, the structure with effective properties is shown by dashed lines

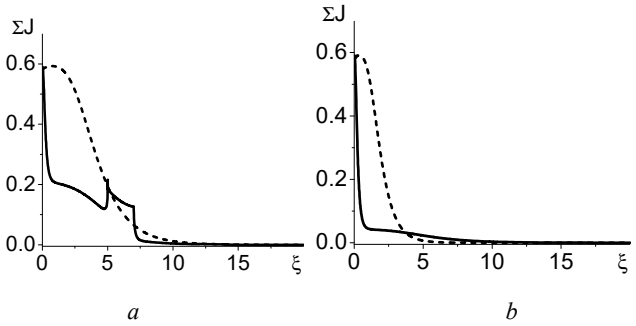



Рис. 8. Распределение вдоль оси ξ суммарной интегральной концентрации оксидов TiO, $TiO_2$ и $Al_2O_3$ в момент времени τ = 4 для $\eta^B$ = 0,5 (*a*) и $\eta^B$ = 0,1 (*b*). Структура с явно выделенными зернами и границами – сплошные линии, структура с эффективными свойствами – пунктирные линии

Fig. 8. Distribution along the ξ axis of the total integral concentration of TiO, $TiO_2$ and $Al_2O_3$ oxides at time τ = 4 for $\eta^B$ = 0.5 (a) and $\eta^B$ = 0.1 (b). The structure with clearly defined grains and boundaries is shown by solid lines, the structure with effective properties is shown by dashed lines

На рис. 9 представлены двумерные распределения концентраций кислорода и оксидов титана для структуры с явно выделенными зернами и границами и для структуры с эффективными свойствами в разных условиях термообработки – $\theta_1$ и $\theta_2$ и для разной доли граничной фазы. Градуировка цветом выбрана таким образом, чтобы выделить зоны, где концентрация выше или равна половине от максимальной концентрации (рис. 3) в момент времени τ = 2. Наглядно видно, что в структуре с явно выделенными зернами и границами (рис. 9, *a*, *b*, *d*) диффузия кислорода и окисление происходит преимущественно вдоль границ, в отличие от структуры с эффективными свойствами (рис. 9, *c*, *e*). Глубина слоя, содержащего оксиды, в первом случае значительно выше, чем во втором.

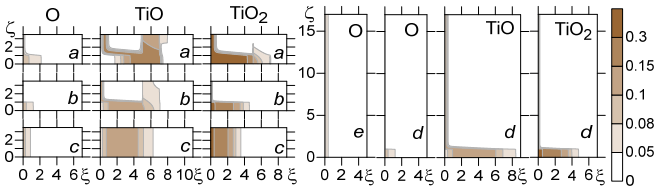



Рис. 9. Двумерное распределение концентрации кислорода и оксидов титана в момент времени τ = 2 для структуры с явным выделением зерен и границ (*a*), (*b*), (*d*) и для структуры с эффективными свойствами (*c*), (*e*) где $\eta^B$ = 0,5 (*a*), (*b*), (*c*) и $\eta^B$ = 0,1 (*d*), (*e*); При постоянной температуре $\theta_1$ (*a*) и при нагреве и остывании $\theta_2$ (*b*), (*c*), (*d*), (*e*)

Fig. 9. Two-dimensional distribution of oxygen and titanium oxide concentrations at time τ = 2 for a structure with clearly defined grains and boundaries (*a*), (*b*), (*d*) and for a structure with effective properties (*c*), (*e*) where $\eta^B$ = 0.5 (*a*), (*b*), (*c*) and $\eta^B$ = 0.1 (*d*), (*e*); at constant temperature $\theta_1$ (*a*) and during heating and cooling $\theta_2$ (*b*), (*c*), (*d*), (*e*)

## Заключение

Таким образом, анализ результатов выявил более высокие интегральные концентрации и более низкие значения глубины проникновения кислорода и оксидов в однородном материале с эффективными свойствами по сравнению со структурой с явным выделением зерен и границ как в изотермическом, так и в неизотермическом режиме обработки. Показано, что замедление диффузии кислорода в период остывания сопровождается сокращением размеров насыщенной кислородом зоны и сохранением размеров зоны окисления. Выявлено, что уменьшение доли граничной фазы от 0,5 до 0,1 приводит к существенной разнице (практически в 2 раза) в оценке размеров насыщенной кислородом области и размеров окисленной зоны для структур с явным учетом зерен и границ, по сравнению со структурой с эффективными свойствами. Таким образом, продемонстрировано, что явный учет зерен и границ при моделировании позволяет более детально исследовать динамику окисления в наноразмерных структурах.

Заметим, что экспериментальных исследований по зернограничной диффузии кислорода и связанному с этим окислению в $Ti_3Al$ не проводилось. Соответствующих публикаций не найдено. Имеются лишь интегральные данные, так что прямое сравнение расчетов с экспериментом провести невозможно. Однако косвенные сопоставления с известными результатами исследований по высокотемпературному окислению сплавов на основе Ti и Al [27; 44–47] говорят о непротиворечивости полученных в настоящей работе результатов:

– наблюдается преимущественное образование оксидов титана и не существенное образование оксида алюминия (исчезающе малая его концентрация на внешней поверхности);

– наблюдаются градиенты концентраций кислорода и оксидов вдоль границ и зерен, т.е. формируется неод-

нородный по составу окисленный слой (что обнаруживалось в экспериментах);

– толщина сформировавшегося в граничной фазе окисленного слоя превышает глубину насыщенной кислородом области.

Данная работа обращает внимание на важный вопрос о взаимосвязи зернограничной диффузии и окисления интерметаллидного сплава для того, чтобы побудить соответствующих специалистов исследовать эту проблему экспериментально.

## Библиографический список


1. Interactive effects of cyclic oxidation and structural evolution for Ti-6Al-4V/(TiC+TiB) alloy composites at elevated temperatures / S.L. Wei, L.J. Huang, X.T. Li, Q. An, L. Geng // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 752. – P. 164–178. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.118

2. Intergranular oxidation of additively manufactured Ni-base alloy 625: The role of Si / A. Chyrkin, W.J. Nowak, K.O. Gunduz, I. Fedorova, M. Sattari, J. Froitzheim, M. Halvarsson, K.M. Stiller // Corrosion Science – 2023. – Vol. 219. – P. 111234. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111234

3. Научные подходы к микро-, мезо- и макроструктурному дизайну объемных металлических и полиметаллических материалов с использованием метода электронно-лучевого аддитивного производства / Е.А. Колубаев [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2022. – Т. 25, № 4. – С. 5–18. DOI: 10.55652/1683-805X_2022_25_4_5

4. The influence of solute atom ordering on the deformation behavior of hexagonal close packed Ti-Al alloys / W. Hao, X. Yunlei, W. Zhihao, L. Zhenhua, L. Qinggang, L. Jinkai, W. Junyan // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – Vol. 52. – P. 235–242. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.02.064

5. Влияние кривизны кристаллической решетки на иерархию масштабов деформационных дефектов и характер пластического течения металлических материалов / В.Е. Панин [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2020. – Т. 23, № 4. – С. 5–12.

6. Васильев Л.С., Ломаев С.Л. Методы исследования структурно-фазовых превращений в наноматериалах, деформируемых под давлением // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2019. – № 2. – С. 63–85. DOI: 10.15593/perm.mech/2019.2.06

7. Кофстад, П. Высокотемпературное окисление металлов / П. Кофстад. – М.: Мир, 1969. – 392 с.

8. Formation and growth kinetics of the initial amorphous oxide film on the aluminum melt: A ReaxFF molecular dynamics simulation / J. Qian, P. Zheng, Y. Ma, X. Zhang, J. Huang, D. Zhang, Z. Li, Y. Jiang, W. Wu, H. Li // Computational Materials Science. – 2023. – Vol. 220. – P. 112035. DOI: 10.1016/j.commatsci.2023.112035

9. Yttrium doping effect on oxygen grain boundary diffusion in α-$Al_2O_3$ / T. Nakagawa, I. Sakaguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, H. Haneda, Y. Ikuhara // Acta Materialia. 2007. – Vol. 55, iss. 19. – P. 6627–6633. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.08.016

10. Effect of $TiB_2$/WC addition on the oxidation behavior of Ti(C,N)-304ss cermets during the early oxidation stage / L. He, Y. Gao, Y. Li, Z. Liu, W. Yuan, W. Chen, S. Zhao, H. Liu, W. Yan // Corrosion Science. – 2019. – Vol. 159. – P. 108118. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108118

11. Origin of anomalous laminar cracking, volume expansion and weight increase of $Ti_2AlC$ MAX phase powders at 600 °C / Z. Zhang, H. Jin, D.L.M. Ying, J. Chai, S. Wang, J. Pan // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 164. – P. 108349. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108349

12. Zhang, L. Chapter 6 – CALPHAD-Type Modeling of Diffusion Kinetics in Multicomponent Alloys / L. Zhang, Q. Chen // Handbook of Solid State Diffusion. – 2017. – Vol. 1. Diffusion Fundamentals and Techniques. – P. 321–362. DOI: 10.1016/B978-0-12-804287-8.00006-3

13. Self-diffusion in a triple-defect A-B binary system: Monte Carlo simulation / J. Betlej, P. Sowa, R. Kozubski, G.E. Murch, I.V. Belova // Computational Materials Science. – 2020. – Vol. 172. – P. 109316. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109316

14. Thermal oxidation of Ti-6Al–4V alloy and pure titanium under external bending strain: Experiment and modelling / Y. Zhang, G.-R. Ma, X.-C. Zhang, S. Li, S.-T. Tu // Corrosion Science. – 2017. – Vol. 122. – P. 61–73. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.01.009

15. Gifkins, R.C. Grain-boundary participation in high-temperature deformation: An historical review / R.C. Gifkins // Materials Characterization. – 1994. – Vol. 32, iss. 2. – P. 59–77. doi: 10.1016/1044-5803(94)90093-0

16. Heuer, A.H. Oxygen and aluminum diffusion in α-$Al_2O_3$: How much do we really understand? / A.H. Heuer // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28, iss. 7. – P. 1495–1507. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.020

17. Mishin, Y. Diffusion in the Ti–Al system / Y. Mishin, Chr. Herzig // Acta Materialia. – 2000. – Vol. 48, iss. 3. – P. 589–623. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00400-0

18. Fisher, J.C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion / J.C. Fisher // Journal of Applied Physics. – 1951. – Vol. 22, iss. 1. – P. 74–77. DOI: 10.1063/1.1699825

19. Preis, W. Surface exchange reactions and fast grain boundary diffusion in polycrystalline materials: Application of a spherical grain model / W. Preis, W. Sitte // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2005. – Vol. 66, iss. 10. – P. 1820–1827. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.09.047

20. Numerical analysis of the influence of scale effects and microstructure on hydrogen diffusion in polycrystalline aggregates / E. Legrand, J. Bouhattate, X. Feaugas, S. Touzain, H. Garmestani, M. Khaleel, D.S. Li // Computational Materials Science. – 2013. – Vol. 71. – P. 1–9. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.01.018

21. Deng, J. Kinetic Monte Carlo simulation of the effective diffusivity in grain boundary networks / J. Deng, D. Morgan, I. Szlufarska // Computational Materials Science. – 2014. – Vol. 93. – P. 36–45. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.06.028

22. Изучение влияния механических напряжений на диффузию в пластине с покрытием / М.А. Миколайчук, А.Г. Князева, Г.П. Грабовецкая, И.П. Мишин // Вестник ПНИПУ. – 2012. – № 3. – С. 121–135.

23. Миколайчук, М.А. Модель диффузии примеси в структурно-неоднородной деформируемой среде / М.А. Миколайчук, А.Г. Князева // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 5/2. – С. 74–79.

24. High temperature oxidation behaviour of AISI 321 stainless steel with an ultrafine-grained surface at 800 °C in Ar–20 vol.% $O_2$ / S. Pour-Ali, M. Weiser, N.T. Nguyen, A.-R. Kiani-

Rashid, A. Babakhani, S. Virtanen // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 163. – P. 108282. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108282

25. Regulating solute partitioning utilized to decorate grain boundary for improving corrosion resistance in a model Al-Cu-Mg alloy / X. Liu, D. Zhang, H. Wang, Y. Yan, X. Zhang // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 181. – P. 109219. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109219

26. Danielewski, M. Diffusion processes determining the oxidation rate of multicomponent alloys / M. Danielewski, B. Wierzba // Corrosion Science. – 2008. – Vol. 50, iss. 4. – P. 1161–1168. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.11.024

27. Ciszak, C. Modelling the high temperature oxidation of titanium alloys: Development of a new numerical tool $P_yTiO_x$ / C. Ciszak, D. Monceau, C. Desgranges // Corrosion Science. – 2020. – Vol. 176. – P. 109005. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109005

28. Oxidation of nanocrystalline aluminum by variable charge molecular dynamics / A. Perron, S. Garruchet, O. Politano, G. Aral, V. Vignal // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2010. – Vol. 71, iss. 2. – P. 119–124. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.09.008

29. A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion / S.V. Lishchuk, R. Akid, K. Worden, J. Michalski // Corrosion Science. – 2011. – Vol. 53, iss. 8. – P. 2518–2526. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.04.027

30. Doilnitsyna, V.V. General diffusion-kinetic model of metallic oxidation / V.V. Doilnitsyna // Corrosion Science. – 2002. – Vol. 44, iss. 5. – P. 1113–1131. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00127-5

31. High temperature corrosion behavior of Cu–20Co–30Cr alloys with different grain size / Z.Q. Cao, H.J. Sun, J. Lu, K. Zhang, Y. Sun // Corrosion Science. – 2014. – Vol. 80. – P. 184–190. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.025

32. Chepak-Gizbrekht, M.V. Effect of Temperature Dynamics on TiAl Oxidation Due to Grain-Boundary Diffusion of Oxygen / M.V. Chepak-Gizbrekht // Russian Physics Journal. – 2023. – Vol. 66. – P. 88–94. DOI: 10.1007/s11182-023-02908-1

33. Чепак-Гизбрехт, М.В. Влияние зернограничной диффузии на окисление сплава $Ti_3Al$ / М.В. Чепак-Гизбрехт, А.Г. Князева // Известия вузов. Физика. – 2022. – Т. 65, № 7. – С. 62–68. doi: 10.17223/00213411/65/7/62

34. Dybkov, V.I. Solid State Reaction Kinetics / V.I. Dybkov. – Kyiv: IPMS Publications, 2013. – 400 p.

35. Finite element analysis of the grain size effect on diffusion in polycrystalline materials / V. Lacaille, C. Morel, E. Feulvarch, G. Kermouche, J.-M. Bergheau // Computational Materials Science. – 2014. – Vol. 95. – P. 187–191. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.07.026

36. Effects of grain-boundary networks on the macroscopic diffusivity of hydrogen in polycrystalline materials / B.O. Hoch, A. Metsue, J. Bouhattate, X. Feaugas // Computational Materials Science. – 2015. – Vol. 97. – P. 276–284. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.10.048

37. Knyazeva, A. Two-level model of the grain boundary diffusion under electron beam action / A. Knyazeva, O. Kryukova, A. Maslov // Computational Materials Science. – 2021. – Vol. 196. – P. 110548. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110548

38. Belova, I.V. Diffusion in nanocrystalline materials / I.V. Belova, G.E. Murch // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – Vol. 64, iss. 5. – P. 873–878. DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00421-3

39. Levine, H.S. Grain Boundary and Lattice Diffusion in Polycrystalline Bodies / H.S. Levine, C.J. MacCallum // Journal of Applied Physics. – 1960. – Vol. 31. – P. 595–599. DOI: 10.1063/1.1735634

40. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel / A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, E. Conforto, C. Berziou, C. Savall, X. Feaugas // Acta Materialia. – 2012. – Vol. 60, iss. 19. – P. 6814–6828. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.09.004

41. Hart, E. On the role of dislocations in bulk diffusion / E. Hart // Acta Metallurgica. – 1957. – Vol. 5, iss. 10. – P. 597. DOI: 10.1016/0001-6160(57)90127-X

42. Чепак-Гизбрехт, М.В. Моделирование процесса окисления интерметаллидов TiAl и $Ti_3Al$ вследствие зернограничной диффузии кислорода / М.В. Чепак-Гизбрехт, А.Г. Князева // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-матем. науки. – 2023. – Т. 165, № 3. – С. 307–321. DOI: 10.26907/2541-7746.2023.3.307-321

43. Das, S. The Al-O-Ti (Aluminum-oxygen-titanium) system / S. Das // Journal of Phase Equilibria. – 2002. – Vol. 23. – P. 525–536. DOI: 10.1361/105497102770331271

44. Бурков, А.А. Повышение жаростойкости титанового сплава ВТ20 путем формирования композиционных электроискровых $Ti_3Al$+Al/$Al_2O_3$ покрытий / А.А. Бурков // Письма о материалах. – 2015.– Т. 5, № 4 (20). – С. 371–375. DOI: 10.22226/2410-3535-2015-4-371-375

45. On the influence of alloy composition on the oxidation performance and oxygen-induced phase transformations in Ti–(0–8) wt%Al alloys / P. Samimi, D.A. Brice, R. Banerjee, M.J. Kaufman, P.C. Collins // Journal of Materials Science. – 2016. – Vol. 51. – P. 3684–3692. DOI: 10.1007/s10853-015-9681-x

46. Casadebaigt, A., Monceau, D., Hugues, J. High temperature oxidation of Ti-6Al-4V alloy fabricated by additive manufacturing. Influence on mechanical properties / A. Casadebaigt, D. Monceau, J. Hugues // MATEC Web of Conferences. – 2020. – Vol. 321. – P. 03006. DOI: 10.1051/matecconf/202032103006

47. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: a review / J. Dai, J. Zhu, C. Chen, F. Weng // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 685. – P. 784–798. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.06.212

## References

1. Wei, S.L., Huang, L.J., Li, X.T., An, Q., Geng, L. Interactive effects of cyclic oxidation and structural evolution for Ti-6Al-4V/(TiC+TiB) alloy composites at elevated temperatures. *Journal of Alloys and Compounds,* 2018, vol. 752, pp. 164-178. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.04.118.

2. Chyrkin, A., Nowak, W.J., Gunduz, K.O., Fedorova, I., Sattari, M., Froitzheim, J., Halvarsson, M., Stiller, K.M. Intergranular oxidation of additively manufactured Ni-base alloy 625: The role of Si. *Corrosion Science*, 2023, vol. 219, pp. 111234. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111234

3. Kolubaev, E.A., Rubtsov, V.E., Chumaevsky, A.V., Astafurova, E.G. Scientific approaches to micro-, meso- and macrostructural design of bulk metallic and polymetallic materials by wire-feed electron-beam additive manufacturing. *Physical Mesomechanics*, 2022, vol. 25, iss.4, pp. 5-18. DOI: 10.55652/1683-805X_2022_25_4_5 (in Russian).

4. Hao, W., Yunlei, X., Zhihao, W., Zhenhua, L., Qinggang, L., Jinkai, L., Junyan, W. The influence of solute atom ordering on the deformation behavior of hexagonal close packed Ti-Al alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, vol. 52, pp. 235-242. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.02.064

5. Panin, V.E., Egorushkin, V.E., Kuznetsov, P.V., Galchenko, N.K., Shugurov, A.R., Vlasov, I.V., Deryugin, Y.Y. Structural turbulence of plastic flow and ductile fracture in low-alloy steel under lattice curvature conditions. *Physical Mesomechanics*, 2020, vol. 23, no. 4, pp. 279-290. DOI: 10.1134/S1029959920040013

6. Vasil'ev, L.S., Lomaev, S.L. Research methods of structural and phase transformations in nanomaterials deformed under pressure. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2019, no. 2, pp. 63-85. DOI: 10.15593/perm.mech/2019.2.06 (in Russian)

7. Kofstad P.K. High-temperature oxidation of metals. New York: John Wiley & Sons, 1966, 340 p.

8. Qian, J., Zheng, P., Ma, Y., Zhang, X., Huang, J., Zhang, D., Li, Z., Jiang, Y., Wu, W., Li, H. Formation and growth kinetics of the initial amorphous oxide film on the aluminum melt: A ReaxFF molecular dynamics simulation. *Computational Materials Science*, 2023, vol. 220, pp. 112035, DOI: 10.1016/j.commatsci.2023.112035

9. Nakagawa, T., Sakaguchi, I., Shibata, N., Matsunaga, K., Mizoguchi, T., Yamamoto, T., Haneda, H., Ikuhara, Y. Yttrium doping effect on oxygen grain boundary diffusion in α-$Al_2O_3$. *Acta Materialia*, 2007, vol. 55, iss. 19, pp. 6627-6633. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.08.016

10. He, L., Gao, Y., Li, Y., Liu, Z., Yuan, W., Chen, W., Zhao, S., Liu, H., Yan, W. Effect of $TiB_2$/WC addition on the oxidation behavior of Ti(C,N)-304ss cermets during the early oxidation stage. *Corrosion Science*, 2019, vol. 159, pp. 108118. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108118

11. Zhang, Z., Jin, H., Ying, D.L.M., Chai, J., Wang, S., Pan, J. Origin of anomalous laminar cracking, volume expansion and weight increase of $Ti_2AlC$ MAX phase powders at 600 °C. *Corrosion Science*, 2020, vol. 164, p. 108349. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108349 Zhang, L., Chen Q. Chapter 6 - CALPHAD-Type Modeling of Diffusion Kinetics in Multicomponent Alloys. in *Handbook of Solid State Diffusion,* 2017, vol. 1. Diffusion Fundamentals and Techniques, pp. 321-362. DOI: 10.1016/B978-0-12-804287-8.00006-3

12. Betlej, J., Sowa, P., Kozubski, R., Murch, G.E., Belova, I.V. Self-diffusion in a triple-defect A-B binary system: Monte Carlo simulation. *Computational Materials Science*, 2020, vol. 172, pp. 109316. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109316

13. Zhang, Y., Ma, G.-R., Zhang, X.-C., Li, S., Tu, S.-T. Thermal oxidation of Ti-6Al–4V alloy and pure titanium under external bending strain: Experiment and modelling. *Corrosion Science*, 2017, vol. 122, pp. 61-73. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.01.009

14. Gifkins, R.C. Grain-boundary participation in high-temperature deformation: An historical review. *Materials Characterization*, 1994, vol. 32, iss. 2, pp. 59-77. DOI: 10.1016/1044-5803(94)90093-0

15. Heuer, A.H. Oxygen and aluminum diffusion in α-$Al_2O_3$: How much do we really understand? *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, iss. 7, pp. 1495-1507. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.020

16. Mishin, Y., Herzig, Chr. Diffusion in the Ti–Al system. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, iss. 3, pp. 589-623. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00400-0

17. Fisher, J.C. Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion. *Journal of Applied Physics*, 1951, vol. 22, iss. 1, pp. 74-77. DOI: 10.1063/1.1699825

18. Preis, W., Sitte, W. Surface exchange reactions and fast grain boundary diffusion in polycrystalline materials: Application of a spherical grain model. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, vol. 66, iss. 10, pp. 1820-1827. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.09.047

19. Legrand, E., Bouhattate, J., Feaugas, X., Touzain, S., Garmestani, H., Khaleel, M., Li, D.S. Numerical analysis of the influence of scale effects and microstructure on hydrogen diffusion in polycrystalline aggregates. *Computational Materials Science*, 2013, vol. 71, pp. 1-9. DOI: 10.1016/j.commatsci.2013.01.018

20. Deng, J., Morgan, D., Szlufarska, I. Kinetic Monte Carlo simulation of the effective diffusivity in grain boundary networks. *Computational Materials Science*, 2014, vol. 93, pp. 36-45. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.06.028

21. Mikolaychuk, M.A., Knyazeva, A.G., Grabovetskaya, G.P., Mishin, I.P. Research of stress influence on the diffusion in the coating plate. *PNRPU Mechanics Bulletin*, 2012, no. 3, pp. 120-134. (in Russian).

22. Mikolaichuk, M.A., Knyazeva, A.G. Model` diffuzii primesi v strukturno-neodnorodnoj deformiruemoj srede [Model of impurity diffusion in a structurally inhomogeneous deformable medium]. *Izvestiya vy`sshix uchebny`x zavedenij. Fizika – Russian Physics Journal*, 2012, vol. 55, no. 5/2, pp. 74-80. (in Russian).

23. Pour-Ali, S., Weiser, M., Nguyen, N.T., Kiani-Rashid, A.-R., Babakhani, A., Virtanen, S. High temperature oxidation behaviour of AISI 321 stainless steel with an ultrafine-grained surface at 800 °C in Ar–20 vol.% $O_2$. *Corrosion Science*, 2020, vol. 163, p. 108282. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108282

24. Liu, X., Zhang, D., Wang, H., Yan, Y., Zhang, X. Regulating solute partitioning utilized to decorate grain boundary for improving corrosion resistance in a model Al-Cu-Mg alloy. *Corrosion Science*, 2021, vol. 181, p. 109219. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109219

25. Danielewski, M., Wierzba. B. Diffusion processes determining the oxidation rate of multicomponent alloys. *Corrosion Science*, 2008, vol. 50, iss. 4, pp. 1161-1168. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.11.024

26. Ciszak, C., Monceau, D., Desgranges, C. Modelling the high temperature oxidation of titanium alloys: Development of a new numerical tool $P_yTiO_x$. *Corrosion Science*, 2020, vol. 176, p. 109005. DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109005

27. Perron, A., Garruchet, S., Politano, O., Aral, G., Vignal, V. Oxidation of nanocrystalline aluminum by variable charge molecular dynamics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, vol. 71, iss. 2, pp. 119-124. DOI: 10.1016/j.jpcs.2009.09.008

28. Lishchuk, S.V., Akid, R., Worden, K., Michalski, J. A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, iss. 8, pp. 2518-2526. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.04.027

29. Doilnitsyna, V.V. General diffusion-kinetic model of metallic oxidation. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, iss. 5, pp. 1113-1131. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00127-5

30. Cao, Z.Q., Sun, H.J., Lu, J., Zhang, K., Sun, Y. High temperature corrosion behavior of Cu–20Co–30Cr alloys with different grain size. *Corrosion Science*, 2014, vol. 80, pp. 184-190. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.11.025

31. Chepak-Gizbrekht, M.V. Effect of Temperature Dynamics on TiAl Oxidation Due to Grain-Boundary Diffusion of Oxygen. *Russian Physics Journal*, 2023, vol. 66, pp. 88-94. DOI: 10.1007/s11182-023-02908-1

32. Chepak-Gizbrekht, M.V., Knyazeva, A.G. Grain boundary diffusion effect on $Ti_3Al$ alloy oxidation. *Russian Physics Journal*, 2022, vol. 65, pp. 1130-1137. DOI: 10.1007/s11182-022-02741-y

33. Dybkov V.I. Solid State Reaction Kinetics, Kyiv: IPMS Publications, 2013, 400 p.

34. Lacaille, V., Morel, C., Feulvarch, E., Kermouche, G., Bergheau, J. -M. Finite element analysis of the grain size effect on diffusion in polycrystalline materials. *Computational*

*Materials Science*, 2014, vol. 95, pp. 187-191. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.07.026

35. Hoch, B.O., Metsue, A., Bouhattate, J., Feaugas, X. Effects of grain-boundary networks on the macroscopic diffusivity of hydrogen in polycrystalline materials. *Computational Materials Science*, 2015, vol. 97, pp. 276-284. DOI: 10.1016/j.commatsci.2014.10.048

36. Knyazeva A., Kryukova O., Maslov A. Two-level model of the grain boundary diffusion under electron beam action. *Computational Materials Science*, 2021, vol. 196, p. 110548. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110548

37. Belova I.V., Murch G.E. Diffusion in nanocrystalline materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2003, vol. 64, iss. 5, pp. 873-878. DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00421-3

38. Hart, E. On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta Metallurgica*, 1957, vol. 5, iss. 10, p. 597. DOI: 10.1016/0001-6160(57)90127-X

39. 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, iss. 3, pp. 307-321. DOI: 10.26907/2541-7746.2023.3.307-321 (In Russian).

40. Mishin, Y., Herzig, Chr. Diffusion in the Ti–Al system. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, iss. 3, pp. 589-623. DOI: 10.1016/S1359-6454(99)00400-0

41. Das, S. The Al-O-Ti (Aluminum-oxygen-titanium) system. *Journal of Phase Equilibria.* 2002, vol. 23, pp. 525-536. DOI: 10.1361/105497102770331271

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0003.
**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
**Вклад авторов равноценен.**

**Funding.** The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Problems of Materials Science SB RAS, topic number FWRW-2022-0003.
**Conflict of interest.** The authors declare no conflict of interest.
**The contribution of the authors is equivalent.**