

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-Технический
Направление подготовки Физика конденсированного состояния
Кафедра Общей физики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Механизмы самодиффузии в титане и сплаве TiNi

УДК 661.78:661.961.001.5

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Спиридонова Татьяна Игоревна		04.05.2017

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Проф.	Кулькова Светлана Евгеньевна	д.ф.-м.н., проф.		06.06.2017

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.		04.05.2017

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Проф.	Федорчук Юрий Митрофанович	д.т.н.		30.05.2017

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой	Лидер Андрей Маркович	к.ф.-м.н.		

Томск – 2017 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (Выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Общекультурные (универсальные) компетенции</i>		
P1	Понимает необходимость самостоятельного обучения и повышения квалификации в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-7), критерий 5 АИОР
P2	Проявляет способность эффективно работать самостоятельно в качестве члена команды по междисциплинарной тематике, быть лидером в команде, консультировать по вопросам проектирования научных исследований, а также быть готовым к педагогической деятельности.	Требования ФГОС (ОК-6, ПК-11), критерий 5 АИОР
P3	Умеет находить зарубежных и отечественных партнеров, владеет иностранным языком, позволяющим работать с зарубежными партнерами с учетом культурных, языковых и социально-экономических условий.	Требования ФГОС (ОК-2, ОК-4), критерий 5 АИОР
P4	Проявляет понимание используемых методов, области их применения, вопросов безопасности и здравоохранения, юридических аспектов, ответственности за профессиональную деятельность и ее влияния на окружающую среду.	Требования ФГОС (ОК-3), критерий 5 АИОР
P5	Следует кодексу профессиональной этики, ответственности и нормам научно-исследовательской деятельности.	Требования ФГОС (ОК-5), критерий 5 АИОР
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P6	Проявляет глубокие естественнонаучные, математические профессиональные знания в проведении научных исследований в перспективных областях профессиональной деятельности.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-1), критерий 5 АИОР
P7	Принимает участие в фундаментальных исследованиях и проектах в области физики металлов и материаловедения, а также в модернизации современных и создании новых методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел.	Требования ФГОС (ПК-2), критерий 5 АИОР
P8	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научной деятельности.	Требования ФГОС (ПК-4), критерий 5 АИОР
P9	Способен применять полученные знания для решения нечетко определенных задач, в нестандартных ситуациях, использует творческий подход для разработки новых оригинальных идей и методов исследования в области физики металлов, материаловедения и термообработки.	Требования ФГОС (ПК-3), критерий 5 АИОР

P10	<p>Способен планировать проведение аналитических имитационных исследований по профессиональной деятельности с применением современных достижений науки и техники, передового отечественного и зарубежного опыта в области научных исследований, умеет критически оценивать полученные теоретические и экспериментальные данные и делает выводы, знает правовые основы в области интеллектуальной собственности.</p>	<p>Требования ФГОС (ОК-4, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9), критерий 5 АИОР</p>
P11	<p>Умеет интегрировать знания в различных и смежных областях научных исследований и решает задачи, требующие абстрактного и креативного мышления и оригинальности в разработке концептуальных аспектов проектов научных исследований.</p>	<p>Требования ФГОС (ОК-5, ПК-10), критерий 5 АИОР</p>

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт Физико-Технический
 Направление подготовки Физика конденсированного состояния
 Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

_____ _____ Лидер А.М.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Спиридоновой Татьяне Игоревне

Тема работы:

Механизмы самодиффузии в титане и сплаве TiNi

Утверждена приказом директора (дата, номер)	приказ 2833/с от 19.04.2017
---	-----------------------------

Срок сдачи студентом выполненной работы:	6.06.2017
--	-----------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Зарубежная научная литература по теме исследования, справочные данные по титану и никелиду титана.
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	<ol style="list-style-type: none"> 1. Литературный обзор по параметрам процессов самодиффузии в титане и его интерметаллических соединениях; 2. проведение тестовых расчетов для определения параметров дальнейшего исследования; 3. расчет энергии образования точечных дефектов в Ti и TiNi; 4. расчет энергетических барьеров и изменения электронной структуры при самодиффузии в чистом титане; 5. исследование влияния примеси замещения Mn на величину энергетических барьеров и электронную структуру при самодиффузии в Ti;

	4. расчет величины энергетических барьеров в TiNi при миграции вакансии по различным диффузионным механизмам; 5. анализ полученных результатов; 6. дополнительные разделы: «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение», «Социальная ответственность».
Перечень графического материала	Энергетические профили диффузии в чистом и легированном титане; плотности электронных состояний атомов титана и марганца; коэффициенты самодиффузии ГПУ-металлов в зависимости от обратной температуры; распределение зарядовой плотности в титане в области вакансии.

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы

Раздел	Консультант
Литературный обзор	Кулькова С.Е., проф., д.ф.-м.н.
Расчетная часть	Кулькова С.Е., проф., д.ф.-м.н.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Т. Г., доцент каф. МЕН ФТИ ТПУ
Социальная ответственность	Федорчук Ю.М., профессор каф. ЭБЖ ЭНИН ТПУ

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Глава 1. Методы и приближения в рамках теории функционала электронной плотности
Глава 2. Исследования диффузии в металлах с гексагональной структурой
Глава 3. Энергетические характеристики диффузии в α -титане
Глава 4. Механизмы самодиффузии в TiNi
Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение
Глава 6. Социальная ответственность

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
---	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор	Кулькова Светлана Евгеньевна	д.ф.-м.н., проф.		15.10.2015

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ51	Спиридонова Татьяна Игоревна		17.10.2015

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ51	Спиридоновой Татьяне Игоревне

Институт	ФТИ	Кафедра	ОФ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Использование информации, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах и изданиях, нормативно-правовых документах.
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта.
2. <i>Определение возможных альтернатив проведения научных исследований</i>	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.
3. <i>Планирование процесса управления НИИ: структура и график проведения, бюджет, риски.</i>	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИИ
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности.</i>	Проведение оценки экономической эффективности исследования.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i>
2. <i>Матрица SWOT</i>
3. <i>Оценка готовности проекта к коммерциализации</i>
4. <i>Календарный план-график и бюджет НИИ</i>
5. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИИ</i>
6. <i>Сравнительная эффективность разработки</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Спиридонова Татьяна Игоревна		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
ОБМ11	Спиридоновой Татьяне Игоревне

Тема работы:

Механизмы самодиффузии в титане и сплаве TiNi

Институт	ФТИ	Кафедра	Общей физики
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Физика конденсированного состояния вещества

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. <i>Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения)</i> – <i>опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы)</i> – <i>негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу)</i> – <i>чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера)</i> 	<p>Данная работа проводилась в институте физики прочности и материаловедения СО РАН. При выполнении работы возможно возникновение следующих вредных и опасных факторов: нарушение микроклимата в помещении, электрический ток, нарушение норм освещенности помещения и долгое нахождение в сидячем положении. В процессе выполнения исследований возможно возникновение чрезвычайных ситуаций: короткое замыкание, возникновение пожароопасной ситуации вследствие возгорания бумажных документов и пособий, превышение уровня шума и различные ЧС стихийного характера. Также существует угроза ухудшения здоровья – в частности, снижение остроты зрения, различные заболевания глаз, возникновение болей как в верхней, так и в нижней части тела, особенно в конечностях и шейном отделе.</p>
<p>2. <i>Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</i></p>	<p>По данной теме основные рассмотренные законодательные и нормативные документы: СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03, ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ, ГОСТ 30494-2011, ГОСТ ИСО 8995-2002, ГОСТ 12.1.002-84 ССБТ, СанПиН 2.2.2.1332-03, СанПиН 2.2.4.1294-</p>

	03, ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ, ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
<p>1. Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства) 	<p>Микроклимат в помещении: для комфортной и безопасной работы влажность и освещенность не должны превышать или быть значительно ниже установленного предела.</p>
<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения) 	<p>Ожоги кожных покровов: источник – перегретые части ПК; защита – соблюдение правил эксплуатации устройства и его своевременный ремонт с привлечением специалистов.</p> <p>Воздействие электрического тока: источник – ПК, работающий от сети питания 220В. Средства защиты – изоляция и контроль токопроводящих частей.</p>
<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Используемое устройство (ПК, или ПЭВМ) при правильной эксплуатации не производит вредных выбросов в окружающую среду.</p> <p>В процессе выполнения работы возникают следующие отходы: бумага, использованные лампы накаливания и картриджи.</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС: <ul style="list-style-type: none"> 1. сильные морозы; 2. попытка проникновения посторонних на рабочее место; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; 	<p>В процессе работы могут возникнуть следующие ЧС: короткое замыкание и возникновение пожара. В случае возникновения пожара необходимо прекратить работу, позвонить в подразделение пожарной охраны и покинуть здание согласно плану эвакуации.</p>

– разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий	
5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны	
Перечень графического материала:	
При необходимости представить эскизные графические материалы к расчётному заданию (обязательно для специалистов и магистров)	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор каф. ЭБЖ ИНК ТПУ	Федорчук Ю.М.	д.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ51	Спиридонова Т.И.		

Министерство образования и науки Российской Федерации
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт физико-технический
 Направление подготовки (специальность) – физика конденсированного состояния
 Уровень образования – магистр
 Кафедра общей физики
 Период выполнения – весенний семестр 2016/2017 учебного года

Форма представления работы:

магистерская работа

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
 выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
	Глава 1. Методы и приближения в рамках теории функционала электронной плотности	...
	Глава 2. Исследования диффузии в металлах с гексагональной структурой	...
	Глава 3. Энергетические характеристики диффузии в α -титане	
	Глава 4. Механизмы самодиффузии в TiNi	
	Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	
	Глава 6. Социальная ответственность	

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. Каф. ОФ	Лидер А.М.	к. ф.-м. н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Общей физики	Лидер А.М.	к. ф.-м. н.		

Реферат

Выпускная квалификационная работа состоит из 163 страниц, 36 рисунков, 55 таблиц и 141 источника.

Ключевые слова: металлы IVB группы, B2-интерметаллиды, самодиффузия, точечные дефекты.

Объектом исследования является модель суперячейки металла при наличии примеси замещения марганца, а также модель суперячейки никелида титана.

Цель работы – исследование самодиффузии в титане и его сплавах на примере никелида титана.

Расчет электронной структуры металлов и сплавов проводился методом проекционных присоединенных волн с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала. Были проведены тестовые вычисления для определения оптимальных параметров расчета титановых сплавов. В процессе изучения механизмов самодиффузии в титановых сплавах вакансия добавлялась в систему путем удаления одного из атомов матрицы, а примесный атом помещался в положение, ближайшее к вакансии.

В результате исследования было установлено, что диффузионные барьеры и коэффициенты диффузии в ГПУ-металлах слабо зависят от направления миграции вакансии. В легированном марганцем титане вакансия диффундирует вокруг примесного атома по замкнутой траектории. Установлено, что наиболее энергетически выгодными точечными дефектами в никелиде титана являются антиструктурные дефекты никеля на титановой подрешетке для основного состояния. Кроме того, показано, что циклический четырехпрыжковый механизм диффузии вакансии в интерметаллическом соединении B2-TiNi энергетически более предпочтительный (на $\sim 0,5$ эВ), чем диффузия по никелевой подрешетке по вторым координационным сферам.

Обозначения и сокращения

ЭПФ – эффект памяти формы;

УШ – уравнение Шредингера;

ВФ – волновая функция;

ПФ – поверхность Ферми;

DFT – (англ. Density Functional Theory) теория функционала электронной плотности;

GGA – обобщенное градиентное приближение;

APW – метод присоединенных плоских волн;

LMTO – метод маффин-тин орбиталей;

OPW – метод ортогонализированных плоских волн;

PAW – метод проекционных присоединенных волн;

VASP – Vienna Ab initio simulation package;

CI-NEB – (англ. Climbing Nudged Elastic Band Method) метод подталкивающих изображений;

6JC – (англ. Six-jump-cycle) циклический шестипрыжковый механизм диффузии;

4JC – (англ. Four-jump-cycle) циклический четырехпрыжковый механизм диффузии;

ASB – (англ. antistructural-bridge) механизм антиструктурного моста;

NN – (англ. nearest-neighbor vacancy jump) механизм диффузии вакансии по первым ближайшим соседям;

NNN – (англ. next-nearest-neighbor vacancy jump) механизм диффузии вакансии по вторым ближайшим соседям;

ΔE_f – энергия образования вакансии;

ΔE_m – энергия миграции вакансии;

Q – энергия активации;

A_H – анизотропия;

D_0 – коэффициент самодиффузии.

Оглавление

Введение.....	16
Глава 1. Методы и приближения в рамках теории функционала электронной плотности	20
1.1. Теория функционала электронной плотности	20
1.2. Метод псевдопотенциала	26
1.3. Метод проекционных присоединенных волн	29
1.4. Алгоритмы, реализованные в теории функционала электронной плотности для расчета электронной структуры кристаллов	31
1.5. Реализация метода	34
Глава 2. Исследования диффузии в металлах с гексагональной структурой	37
2.1. Экспериментальное и теоретическое изучение самодиффузии в металлах IVB группы	37
2.2. Механизмы самодиффузии в интерметаллических B2-соединениях.....	48
2.3. Экспериментальное и теоретическое изучение самодиффузии в интерметаллических B2-соединениях	53
Глава 3. Энергетические характеристики диффузии в α -титане.....	68
3.1. Определение параметров расчета самодиффузии в α -титане	68
3.1.1. Влияние энергии обрезания плоских волн на энергетические барьеры в металлах с гексагональной структурой	68
3.1.2. Влияние количества k -точек на энергетические барьеры в металлах с гексагональной структурой.....	69
3.1.3. Влияние приближения для обменно-корреляционного функционала на энергетические барьеры в металлах с гексагональной структурой	70
3.1.4. Влияние размера ячейки и способа релаксации на энергетические барьеры в металлах с гексагональной структурой	71
3.2. Миграционные пути и энергетические барьеры в чистом титане	72
3.3. Влияние примесей на миграционные барьеры в титане	82
3.4. Изменение электронной структуры чистого титана в процессе самодиффузии	84

3.5. Влияние примесей замещения на электронную структуру титана в процессе самодиффузии	86
Глава 4. Механизмы самодиффузии в TiNi	91
4.1 Расчет энергий образования точечных дефектов при конечных температурах	91
4.2. Влияние ключевых параметров на энергетические характеристики диффузии.....	97
4.3 Механизмы самодиффузии в TiNi.....	99
Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	103
5.1. Предпроектный анализ	103
5.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования	103
5.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	104
5.1.3. SWOT-анализ	105
5.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации	107
5.2. Инициация проекта.....	108
5.3. Планирование управления научно-техническим проектом	110
5.3.1. План проекта	110
5.3.2. Бюджет научного исследования.....	114
5.3.3. Организационная структура проекта	117
5.3.4. Матрица ответственности	117
5.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	119
5.4.1. Динамические методы экономической оценки инвестиций	119
5.4.2. Чистая текущая стоимость (NPV)	120
5.4.3. Дисконтированный срок окупаемости	121
5.4.4. Внутренняя ставка доходности (IRR).....	122
5.4.5. Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI)	124
5.5. Оценка сравнительной эффективности исследования.....	124

Глава 6. Социальная ответственность	128
6.1. Опасные и вредные производственные факторы при работе на ЭВМ....	128
6.1.1. Шум	129
6.1.2. Освещение	132
6.1.3. Микроклимат.....	134
6.1.4. Электромагнитное поле.....	136
6.2. Электробезопасность.....	137
6.5. Пожарная безопасность.....	142
6.6. Экологичность.....	145
6.7. Чрезвычайные ситуации.....	147
6.7.1. Природная ЧС	148
6.7.2. Техногенная ЧС.....	149
6.8. Расчет уровня шума в помещении при выполнении НИР	150
6.9. Перечень нормативных документов	151
Выводы	152
Список публикаций.....	155
Список литературы	156
Приложение А	168
Приложение Б.....	169
Приложение В.....	171
Приложение Г	173

Введение

В настоящее время титан и сплавы на его основе являются одними из наиболее широко используемых в промышленности материалов. Технически чистый титан применяется для производства деталей электровакуумных приборов, работающих при высоких температурах, а также в производстве насосов, клапанов, трубопроводов и арматуры, эксплуатируемых в условиях агрессивной среды. В частности, на сегодняшний день только сплавы на основе титана возможно использовать в качестве конструкционных материалов в хлорной промышленности. Широкое применение титановые сплавы получили также в авиа- и ракетостроении, судостроении, медицине и военной промышленности.

Интерметаллиды, благодаря их уникальным химическим свойствам, высокой твердости и износостойкости, уже в течение длительного времени широко используются в стоматологии, ювелирной промышленности и других областях. Многие сплавы находят применение в инженерии благодаря их особым свойствам, например, магнитному поведению, сверхпроводимости или химической стабильности в условиях агрессивной среды. В последние десятилетия исследования в области интерметаллических сплавов были сосредоточены в основном на разработке высокотемпературных материалов для аэрокосмической (авиадвигатели, края крыльев самолетов), автомобильной (автомобильные клапаны) промышленности, а также на изучении материалов с эффектом памяти формы (ЭПФ). Наиболее востребованным из них является никелид титана или нитинол. Данный сплав обладает также сверхпластичностью, а наличие ЭПФ позволяет применять его в различных фиксирующих приборах, основанных на ЭПФ, электрических переключателях, в пожарной сигнализации, в регуляторах температуры, при производстве антенн спутников и соединительных муфт. Приводы из TiNi могут использоваться в устройствах, таких как лопатки двигателя для самолетов вертикального взлета, применение которых очень перспективно как в коммерческой, так и военной авиации. Никелид титана широко используется в

медицине в качестве ортопедических дентальных и костных имплантатов, а также конструкций для замещения дефектов костей.

Наличие различных дефектов и примесей, проникающих в материал в процессе его изготовления и эксплуатации, оказывает значительное влияние на механические и эксплуатационные свойства титана и сплавов на его основе, такие как хрупкость, прочность, пластичность, износостойкость, хладостойкость, антифрикционность, а также на кинетику фазовых превращений, формирование микроструктуры, границ зерен и другие характеристики. Основными характеристиками, контролирующими структуру и свойства точечных дефектов и их комплексов, являются энергия их образования и атомная конфигурация. Экспериментальное определение энергии образования вакансий и вакансионных комплексов затруднено, так как в реальных поликристаллических материалах одновременно присутствуют различные типы дефектов в различных концентрациях. Фундаментальные энергетические характеристики таких систем получают преимущественно при помощи теоретических расчетов.

Образование и миграция вакансий в титане в последние десятилетия широко изучались экспериментальными и теоретическими методами в ряде работ [1-39]. Однако до сих пор существует ряд неразрешенных вопросов в этой области. Во-первых, наблюдается достаточно большое ($>0,5$ эВ) отличие теоретически полученных значений энергии формирования вакансий в титане от экспериментальных. Во-вторых, существует большой разброс значений коэффициентов самодиффузии и энергий активации для миграции вакансий в ГПУ-металлах. И, наконец, в настоящее время нет полного объяснения наличия аномального диффузионного пути или аномальной скорости диффузии вакансий вдоль некоторых направлений в ряде металлов с ГПУ-структурой, в том числе и в титане.

В последние десятилетия также активно изучается дефектная структура и диффузионные свойства интерметаллических соединений [40-86]. Несмотря на проводимые интенсивные исследования в этой области, количество работ по

диффузии примесей и самодиффузии в интерметаллических соединениях остается на порядок ниже, чем для металлов. Например, диффузионные свойства никелида титана изучались ранее в работах [50-52,65-73,77-79]. В то же время понимание процессов диффузии в таких соединениях является крайне важным для производства и применения интерметаллидов. Например, их прочность при высоких температурах ограничена ползучестью, которая зависит от диффузионных свойств материала. Одним из наиболее важных вопросов в этой области является влияние конкретной кристаллической структуры на процессы самодиффузии в таких материалах. Считается, что диффузия в интерметаллидах происходит по вакансионному механизму путем миграции вакансии по ближайшим соседям. Однако из-за наличия разных сортов атомов случайные термические блуждания вакансий будут приводить к разупорядочению сплавов. Поэтому для сохранения дальнего порядка в интерметаллических В2-соединениях был предложен ряд диффузионных механизмов (трехдефектная модель, модель циклических шести прыжков, модель антиструктурного моста и модель диффузии атомов по одной из подрешеток), рассмотренных ниже. Однако до сих пор спорными вопросами являются энергетические параметры диффузии, энергии образования дефектов и предпочтительность различных диффузионных механизмов в никелиде титана.

Таким образом, существует ряд проблем при исследовании диффузионных свойств титана и его сплавов, которые требуют дальнейшего изучения. Целью данной работы является исследование самодиффузии в титане и его сплавах на примере никелида титана.

Положения, выносимые на защиту:

1. Коэффициенты самодиффузии и энергетические барьеры в титане имеют слабо выраженную анизотропию.
2. При наличии в титане примеси замещения марганца вакансия будет диффундировать вокруг примесного атома по замкнутым траекториям.

3. Циклический четырехпрыжковый механизм диффузии вакансии в интерметаллическом соединении $B2-TiNi$ энергетически более предпочтительный (на ~ 0.5 эВ), чем диффузия по никелевой подрешетке по вторым координационным сферам (NNN-механизм).

Глава 1. Методы и приближения в рамках теории функционала электронной плотности

1.1. Теория функционала электронной плотности

Для нахождения энергетической структуры кристалла необходимо решать уравнение Шредингера (УШ) для большого количества электронов и атомных ядер, составляющих кристаллическую решетку конкретного материала [87-89]. Однако, если бы даже удалось найти такую волновую функцию (ВФ), которая зависит от положений всех электронов и ядер, использование ее для вычисления различных физических величин представлялось бы весьма сложным. Многие свойства кристаллов можно описать, располагая лишь информацией об энергетическом спектре и нескольких корреляционных функциях, таких как электронная плотность состояний и т.д., зависящих от небольшого числа переменных. Так как интересны, прежде всего, низколежащие ветви возбуждений энергетического спектра кристалла, то возможно введение концепции квазичастиц, которые являются элементарными возбуждениями системы. Тогда задача состоит лишь в определении закона дисперсии квазичастиц и исследовании их взаимодействия. Но даже сформулированная в таком виде проблема определения энергетической структуры кристаллов все еще остается сложной и требует дальнейших упрощений.

Первое упрощение получило название адиабатического приближения (приближение Борна-Оппенгеймера [90]), в котором движение электронов рассматривается в поле практически покоящихся ядер. При этом становится возможным разделить энергетические ветви фононов и электронов. Для количественного описания целого ряда свойств уже в первом приближении необходимо учитывать электрон-фононное взаимодействие, несмотря на достаточно слабое влияние взаимодействия между электронами и фононами на электронные энергетические зоны и поверхность Ферми (ПФ). К таким свойствам можно отнести, например, все транспортные свойства. В дальнейшем мы будем рассматривать только электронную подсистему. При

использовании одноэлектронного приближения, позволяющего описать движение одного электрона в самосогласованном поле других электронов, гамильтониан многоэлектронной системы (без учета релятивистских эффектов) может быть представлен в виде:

$$H = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} - \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|\bar{R}_{\alpha} - \bar{R}_{\beta}|} - \sum_{i, \alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\bar{R}_{\alpha} - \bar{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i, j} \frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|}, \quad (1)$$

где первые два члена представляют сумму кинетических энергий ядер и электронов, третий член описывает взаимодействие между ядрами, четвертый – взаимодействие каждого из электронов с ядрами, а последний член описывает кулоновское взаимодействие всевозможных пар электронов. Основной задачей в данном подходе является построение эффективного кристаллического потенциала, который включает не только кулоновское взаимодействие электронов, но и многочастичные эффекты обмена и корреляции [87], для чего используются различные приближения, например, [91-99].

Нахождение волновой функции электронов предполагает решение уравнения Шредингера

$$H\Psi = E\Psi \quad (2)$$

с гамильтонианом вида (1), где Ψ – многоэлектронная волновая функция

$$\Psi(\{\bar{R}_{\alpha}\}, \bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N) \equiv \Psi(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_N). \quad (3)$$

При помощи вариационного принципа Ритца

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (4)$$

можно найти основное состояние системы путем минимизации ее полной энергии (4) по всевозможным волновым функциям с гамильтонианом вида

$$H = T + V_{e-e} + V_{ext}, \quad (5)$$

где V_{e-e} описывает кулоновское взаимодействие электронов, а V_{ext} – взаимодействие электронов с внешним полем. Уравнение Шредингера с гамильтонианом (1) может быть сведено к одноэлектронному уравнению Хартри-Фока [87,88]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi_i(\vec{r})+U^{ion}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})+U^{el}(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})-\sum_j\int d\vec{r}'\frac{e^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\Psi_i(\vec{r}')\Psi_j^*(\vec{r}')\Psi_j(\vec{r})=E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (6)$$

путем представления многоэлектронной волновой функции в виде детерминанта Слетера [90].

В теории функционала электронной плотности (DFT – Density Functional Theory), которая была основана на теореме Хоенберга и Кона [100,101], энергия основного состояния системы взаимодействующих частиц в заданном внешнем поле $V_{ext}(\vec{r})$ представляет собой однозначный функционал электронной плотности $\rho(\vec{r})$. Точное определение вида данного функционала является трудной и до сих пор нерешенной задачей. Однако как для однородных, так и для неоднородных систем в настоящее время существуют хорошо разработанные приближенные методы определения структуры этого функционала [89].

Вместо обычного гамильтониана системы (1) вводится функционал вида:

$$E[\rho(\vec{r})]=T[\rho(\vec{r})]+\int\rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}+\iint\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}'+E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (6)$$

где $T[\rho]$ – кинетическая энергия невзаимодействующих частиц, второй член – энергия электронов во внешнем поле, третий – электростатическая энергия, связанная с распределением зарядовой плотности в системе, функционал $E_{xc}[\rho]$ содержит такие многоэлектронные эффекты как обмен и корреляция. Так, для определения полной энергии системы достаточно определить некоторый функционал $E[\rho]$ и найти его минимум, причем знание волновых функций всех электронов не требуется. Чтобы найти минимум данного функционала, плотность электронов можно представить в виде:

$$\rho(\vec{r})=\sum_i^N|\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (7)$$

где N – число электронов, а $\psi_i(\vec{r})$ – одноэлектронная волновая функция. Выполняя варьирование по новым переменным с их нормировкой, получаем

систему одноэлектронных уравнений

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}), \quad (8)$$

где $V(\vec{r})$ – потенциал, эффективно учитывающий многоэлектронный характер системы (обмен и корреляцию в движении электронов), который можно представить как:

$$V(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{\text{xc}}(\vec{r}), \quad (9)$$

где $V_{\text{xc}}(\vec{r}) = \delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]/\delta\rho(\vec{r})$ – обменно-корреляционный потенциал. Одной из основных проблем DFT остается построение функционала $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$, который в приближении локальной плотности (LDA) имеет вид:

$$E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (10)$$

где ε_{xc} – обменно-корреляционная энергия в однородном электронном газе плотностью ρ . Для определения ε_{xc} используются различные приближения [90-95]. В последние годы интенсивно используется обобщенное градиентное приближение (GGA), предложенное группой Пердюю [96-99], в котором функционал $E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ зависит не только от электронной плотности, но и от ее градиента (то есть позволяет учесть нелокальные эффекты). Однако конкретные расчеты показывают, что результаты вычислений в целом отличаются в пределах нескольких процентов.

Из уравнения (9) можно получить электронную плотность $\rho(\vec{r})$ и полную энергию системы в основном состоянии. Несмотря на то, что теория ФЭП является обоснованной лишь для основного состояния системы, а для обменно-корреляционной энергии применяются достаточно грубые приближения, значение этой теории для практических приложений весьма велико, так как она позволяет свести многоэлектронную задачу к одночастичной с эффективным локальным потенциалом.

Уравнение (9) нужно решать самосогласованно, так как $V(\vec{r})$ зависит от искомых орбиталей $\psi_i(\vec{r})$. Условно разделим задачу вычисления электронной

структуры кристалла на две части: 1) вычисление энергетических зон и блоховских волновых функций в данном кристаллическом потенциале путем решения уравнения Шредингера и 2) построение этого эффективного потенциала. Энергетическая зонная структура определяется зависимостью энергий и волновых функций от квазиимпульса. Почти во всех методах зонной теории используется один подход. Волновая функция валентного электрона в кристалле представляется как линейная комбинация базисных функций

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}). \quad (11)$$

Далее необходимо решить алгебраическую задачу на собственные значения и собственные вектора данного дифференциального уравнения 2-го порядка, для чего используется вариационный метод. Волновая функция подставляется в УШ и производится варьирование по коэффициентам C_i , что приводит к секулярному уравнению

$$\sum_i (H_{ij} - EO_{ij})C_j = 0, \quad (12)$$

где $j = 1, 2, \dots, N$, а N – число базисных функций; матричные элементы гамильтониана и матрицы перекрытия H_{ij} и O_{ij} определяются как

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int \phi_i^*(r) \hat{H} \phi_j(r) dr \\ O_{ij} &= \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr. \end{aligned} \quad (13)$$

Функция $E(\vec{k})$ определяется нулями секулярного уравнения

$$\det |H_{ij} - EO_{ij}| = 0. \quad (14)$$

Некоторые методы зонной теории могут быть получены из одного функционала, так как часто различным в них является лишь выбор базисных функций. Примерами этого могут служить метод присоединенных плоских волн (APW) и МТ-орбиталей (LMTO), или Корринги-Кона-Ростокера (KKR) и ортогонализированных плоских волн (OPW) [89].

Для представления волновой функции электрона существуют два крайних случая: метод сильной связи или метод почти свободных электронов. В первом методе ВФ валентного электрона определяется как линейная

комбинация атомных орбиталей, которые центрированы на различных атомах. В кристалле вклад в ВФ электрона вносят и базисные орбитали других атомов, экспоненциально убывающие с расстоянием, а не только орбитали данного атома. При вычислении интегралов перекрытия это создает определенные математические трудности. Еще одним недостатком метода является то, что он мало приспособлен для расчета зон проводимости. Слабо локализованные состояния не удастся оптимально аппроксимировать при помощи данных базисных функций.

В методе слабой связи или, как его еще называют, почти свободных электронов ВФ валентного электрона представляется как разложение в ряд Фурье (по плоским волнам). Предположением, на котором основан этот метод, является то, что в поле кристалла потенциальная энергия электрона мала по сравнению с кинетической. Сходимость метода определяется числом векторов обратной решетки и достигается лишь при учете большого их количества, так как в сердцевине атома потенциал достаточно велик и волновые функции сильно осциллируют. Таким образом, достаточно простой метод становится крайне громоздким при конкретных расчетах. По этим причинам оба вышеупомянутых метода используются для нахождения зонной структуры кристаллов достаточно редко. Помимо прочего, специфика исследуемой системы существенно влияет на выбор метода расчета.

В середине прошлого столетия были широко распространены методы KKR и APW [88,89]. В обоих методах используется один и тот же кристаллический потенциал, что приводит к идентичной зонной структуре. Однако матричные элементы неявно зависят от энергии, из-за чего возникает необходимость вычисления большого числа определителей высокого порядка в каждой \vec{k} -точке зоны Бриллюэна, что значительно увеличивает машинное время. Эта неявная зависимость возникает из-за зависимости радиальной волновой функции от энергии. Освободиться от неё можно, при фиксированном значении энергии разложив базисную функцию в ряд Тейлора и ограничившись линейным по энергии членом. Внесенная в результате ошибка оказывается

значительно меньше ошибок, возникающих из-за неопределенности в выборе кристаллического потенциала. Скорость расчета увеличивается приблизительно на два порядка, так как гамильтониан и матрица перекрывания в этом случае не зависят от энергии. Однако алгоритмы расчетов продолжают оставаться сложными. В последние годы наиболее широкое применение получили псевдопотенциальные методы (PP), в частности метод проекционных присоединенных волн (PAW) [102-103]. Данные методы особенно широко используются при изучении свойств структур с большим числом атомов, в том числе низко-размерных структур, так как позволяют с высокой точностью рассчитывать полную энергию и силы, действующие на атомы, что особенно важно при изучении релаксации сложных атомных структур, поверхностей, а также границ раздела.

1.2. Метод псевдопотенциала

Известно, что для описания ряда свойств твердых тел информация об остовных электронах не важна, поскольку химическая связь между атомами в кристалле определяется, прежде всего, валентными электронами. В этой связи удобным методом, позволяющим исключить остовные электроны из расчетов, является метод псевдопотенциала, который возник как обобщение метода ортогонализированных плоских волн. В рамках этого метода эффективный одноэлектронный потенциал равен сумме кулоновского потенциала от средней плотности валентных электронов и псевдопотенциала. Обычно используется плоско-волновой базис для разложения волновых функций, ортогонализированных к нижележащим остовным состояниям φ_c . Базисная волновая функция представляется в виде ортогонализированной плоской волны

$$\varphi_{\text{OPW}}(\vec{k} + \vec{G}) = \varphi_{\text{PW}}(\vec{k} + \vec{G}) - \sum_{\alpha,c} \langle \varphi_c | \varphi_{\text{PW}}(\vec{k} + \vec{G}) | \varphi_c \rangle, \quad (15)$$

где φ_{PW} – гладкая функция, обычно представляемая в виде плоской волны, а φ_c – волновая функция остовных состояний. Удобно ввести волновую функцию так называемых псевдосостояний

$$\varphi_v^{\text{PS}} = \varphi_v + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varphi_c, \quad (16)$$

где $a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{\text{PS}} \rangle$, а φ_v – волновая функция валентных состояний. Подставляя данную функцию в уравнение Шредингера можно получить

$$H|\varphi_v^{\text{PS}}\rangle = \varepsilon_v|\varphi_v\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varepsilon_c |\varphi_c\rangle = \varepsilon_v|\varphi_v^{\text{PS}}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_c\rangle, \quad (17)$$

где ε_c и ε_v – остовные и валентные собственные значения.

Введенные псевдосостояния удовлетворяют эффективному уравнению Шредингера

$$\left[H + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c| \right] \varphi_v^{\text{PS}} = \varepsilon_v^{\text{PS}} \varphi_v^{\text{PS}} \quad (18)$$

с дополнительным вкладом в гамильтониан

$$V^R = \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_c) |\varphi_c\rangle\langle\varphi_c|. \quad (19)$$

Добавление потенциала V^R к исходному потенциалу V приводит к псевдопотенциалу Филлипса-Клейнмана [104]. Вдали от ядра псевдопотенциал равен V , поскольку остовные волновые функции стремятся к нулю. Это означает, что для каждого атома имеется некий радиус r_c – радиус обрезания, за пределами которого вкладом данного атома можно пренебречь. На рисунке 1 схематически показано поведение псевдопотенциала, реальной и псевдоволновой функций остовной области и вне её. Кристаллический потенциал $V(r)$ является отрицательным, а дополнительный вклад (V^R) – положительным. Данные потенциалы частично компенсируют друг друга и уменьшают значение псевдопотенциала. Таким образом, псевдопотенциал представляет собой более плавную функцию координат, чем кристаллический потенциал, входящий в уравнение Шредингера. Псевдопотенциал в отличие от истинного потенциала не создает связанных состояний, локализованных в пределах атомного остова. Применяя вариационную процедуру Ритца к функции, построенной на псевдоволновых функциях, можно получить секулярное уравнение, а также найти закон дисперсии $E(\vec{k})$ из первых принципов.

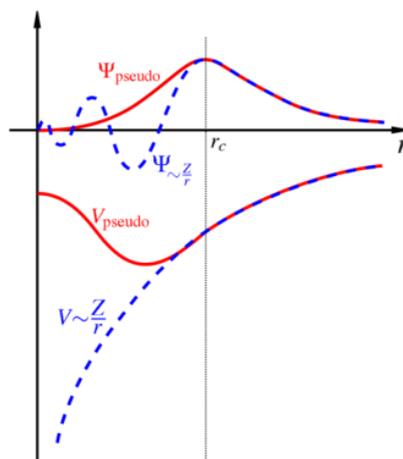


Рисунок 1 – Поведение реальной волновой функции (Ψ) и потенциала (V) вблизи ядра, а также псевдоволновой функции (Ψ_{pseudo}) и псевдопотенциала (V_{pseudo}) показаны пунктирными и сплошными линиями, соответственно

Основные требования к псевдопотенциалу определяются следующими положениями:

1) псевдопотенциал должен быть как можно мягче, т.е. валентные псевдоволновые функции должны содержать как можно меньшее число плоских волн;

2) псевдопотенциал для данной атомной конфигурации должен также аккуратно воспроизводить другие конфигурации, а именно быть трансферабельным;

3) псевдозарядовая плотность должна воспроизводить валентную зарядовую плотность по возможности максимально точно.

Данные положения были решены в подходе нормосохраняющих псевдопотенциалов [105]. При этом псевдоволновые функции и псевдопотенциал должны быть равными настоящим волновым функциям и потенциалу за пределами радиуса обрезания r_c , тогда как внутри r_c должно выполняться условие сохранения нормы волновых функций

$$\int_0^{r_c} d\vec{r} r^2 \varphi^{\text{PS}*}(\vec{r}) \varphi^{\text{PS}}(\vec{r}) = \int_0^{r_c} d\vec{r} r^2 \varphi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) \quad (20)$$

Вандербильтом (Vanderbilt) [106] был предложен радикальный способ, позволяющий отойти от концепции сохранения нормы. В его подходе внутри r_c ,

как и для нормосохраняющих псевдопотенциалов, требуется равенство псевдо и полноэлектронных волновых функций, но за пределами r_c им позволено быть как можно мягче, т.е. условие сохранения нормы было убрано. Хотя это и вносит некоторые дополнительные сложности, но дает существенное уменьшение числа плоских волн, особенно благодаря тому, что в данной схеме могут использоваться достаточно большие значения r_c .

1.3. Метод проекционных присоединенных волн

Развитием методов присоединенных волн и метода псевдопотенциала является метод проекционных присоединенных волн [102,103], сочетающий достоинства этих двух методов, но обладающий сравнительной математической сложностью. Суть этого метода состоит в построении преобразования, которое преобразует псевдоволновые функции, получаемые в методе псевдопотенциала, в полноэлектронные волновые функции, тем самым восстанавливая информацию, теряемую при рассмотрении псевдоволновых функций.

В основе RAW метода лежит преобразование, отображающее истинные волновые функции с их полной узловой структурой на вспомогательные волновые функции, которые удобны для численных расчетов. В качестве таких вспомогательных ВФ обычно выбираются гладкие быстро сходящиеся в плоско-волновом разложении функции. При помощи подобного преобразования вспомогательные волновые функции можно разложить в удобный базисный набор и впоследствии вычислять физические свойства исследуемых систем при помощи восстановления соответствующих истинных волновых функций. Истинную одночастичную волновую функцию обозначим как $|\Psi_n\rangle$, а вспомогательную волновую функцию как $|\tilde{\Psi}_n\rangle$, тогда преобразовать одну функцию в другую можно при помощи выражения:

$$|\Psi_n\rangle = \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle, \quad (21)$$

где τ – оператор преобразования, n – индекс одночастичного состояния, который содержит номер зоны, k -точку и спиновый индекс.

Применяя данное преобразование к уравнению Кона-Шэма $H|\Psi_n\rangle = \varepsilon_n|\Psi_n\rangle$, получаем

$$\tau^+ H \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle = \varepsilon_n \tau^+ \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle. \quad (22)$$

Выражение (22) также является уравнением Шредингера с гладкими волновыми функциями и гамильтонианом $\tilde{H} = \tau^+ H \tau$, где $\tilde{O} = \tau^+ \tau$ – оператор перекрытия.

Результирующая ВФ должна иметь правильную осциллирующую форму, поэтому оператор преобразования представляется в виде

$$\tau = 1 + \sum_R \tau_R. \quad (23)$$

Члены τ_R определяются из решений уравнения Шредингера $|\phi_i\rangle$ для изолированных атомов как $|\phi_i\rangle = (1 + \tau_R)|\tilde{\phi}_i\rangle$. При этом функции $|\tilde{\phi}_i\rangle$ обычно выбирают гладкими в пределах некоторого радиуса r_c , а за его пределами – тождественными функциям $|\phi_i\rangle$. Набор парциальных волн может служить базисом для валентных волновых функций, так как является полным.

$$\Psi(r) = \sum_i \phi_i(r) c_i, \quad |r - R_R| < r_c, \quad (24)$$

где c_i – коэффициенты разложения, а R_R – координата атома, имеющего тип R . Основные волновые функции можно рассматривать отдельно, так как они не распространяются на соседние атомы. Обычно используется приближение замороженной остовой области.

Исходя из тождества $|\phi_i\rangle = \tau|\tilde{\phi}_i\rangle$, вспомогательные ВФ можно разложить по функциям $|\tilde{\phi}_i\rangle$ с теми же коэффициентами:

$$\tilde{\Psi}(r) = \sum_i \tilde{\phi}_i(r) c_i, \quad |r - R_R| < r_c, \quad R_R. \quad (25)$$

Коэффициенты обычно выбираются как скалярное произведение

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (26)$$

где $\langle \tilde{p}_i |$ – проекционные функции, которые удовлетворяют соотношению

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{i,j} . \quad (27)$$

Тогда оператор преобразования можно представить в виде

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | , \quad (28)$$

а истинную волновую функцию как

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle , \quad (29)$$

Среднее значение оператора динамической переменной Ψ может выражаться как в базисе истинных, так и вспомогательных волновых функций. Его нахождение необходимо для вычисления наблюдаемых физических величин.

При выполнении конкретных расчетов довольно часто используется GGA приближение [99], которое позволяет учесть нелокальные эффекты. В GGA обменно-корреляционный функционал зависит как от плотности, так и от ее первой пространственной производной. Данное приближение позволяет хорошо описывать ряд физических систем. Так, например, было найдено основное состояние ферромагнетика Fe и антиферромагнетиков Cr и Mn. Кроме того, в работах [107,108] удалось верно предсказать магнитоструктурные эффекты. Однако бывают случаи, где использование GGA ведет к появлению нефизичных эффектов. Например, при расчете димеров атомов благородных газов и молекулярного кристалла N₂ использование GGA приводит к отсутствию связи в данных структурах [109].

Таким образом, можно отметить, что в рамках теории функционала электронной плотности критерием выбора приближения для обменно-корреляционного потенциала систем реальных атомов служит соответствие между рассчитанными характеристиками и экспериментально определенными.

1.4. Алгоритмы, реализованные в теории функционала электронной плотности для расчета электронной структуры кристаллов

Описанные выше методы расчета атомной и электронной структуры твердых тел успешно реализованы в ряде программных кодов, таких как

Quantum Espresso, Siesta, Abinit, Castep, VASP [110,111] и др. Для вычисления основного состояния при конечной температуре обычно используются стандартные итерационные методы с учетом смешивания зарядовой плотности, получаемой на разных итерациях. В первую очередь выбирается подходящий набор волновых функций $\{\varphi_n, n = 1, \dots, N_b\}$ и начальная зарядовая плотность ρ_{in} , соответствующая суперпозиции атомных псевдо-зарядовых плотностей компонентов. Локальный потенциал в соответствии с этой зарядовой плотностью оценивается как

$$V_{loc} = V_{lov}^{ion} + V^H[\rho_{in}] + V^{xc}[\rho_{in}], \quad (30)$$

и соответствующие поправки

$$E_{d.c.}[\rho_{in}] = -\frac{1}{2}E^H[\rho_{in}] + E^{xc}[\rho_{in}] - \int d^3r V^{xc}(\vec{r})\rho_{in}(\vec{r}). \quad (31)$$

Нелокальная часть псевдопотенциала также зависит от локального потенциала. Далее изменяются затравочные волновые функции, и новые собственные значения используются для получения новой энергии Ферми. В результате полная свободная энергия для текущей итерации вычисляется как сумма зонной энергии, энтропийного члена и двойных поправок:

$$F = \sum_n f_n e_n^{app} - \sum_n \sigma S\left(\frac{e_n - \mu}{\sigma}\right) + E_{d.c.}[\rho_{in}]. \quad (32)$$

Чтобы получить самосогласованную энергию основного состояния Кона-Шема по отношению к входной зарядовой плотности, необходимо, чтобы вектор разности плотностей

$$R[\rho_{in}] = \rho_{out} - \rho_{in} \quad (33)$$

был равен нулю. Расчет вектора разности $R[\rho_{in}]$, а также использование информации из предыдущих шагов позволяет вычислять новые зарядовые плотности ρ_{in} для последующего цикла самосогласования. Несмотря на относительную легкость расчета сил на атомах, при использовании ультрамягких псевдопотенциалов вычисления значительно усложняются. Если представить ВФ в виде суммы конечного набора плоских волн $|q\rangle$:

$$|\phi_n\rangle = \sum_q C_{nq} |q\rangle, \quad (34)$$

то электронная энергия E и свободная энергия F являются функциями коэффициентов разложения C_{nq} , частичных занятостей f_n и положений ионов \vec{R} :

$$F \rightarrow F[\{C\}, \{f\}, \{\vec{R}\}]. \quad (35)$$

Используя формализм Лагранжа, вводим функцию

$$F[\{C\}, \{\gamma\}, \{f\}, \mu, \{\vec{R}\}] = F - \sum_{m'q'} \gamma_{m'} C_{nq'}^* S_{q'q} C_{nq} - \mu \left(\sum_n f_n - N_{el} \right), \quad (36)$$

где $S_{q'q}$ определяется в виде

$$S_{q'q} = \langle q' | A | q \rangle. \quad (37)$$

В основном состоянии множители Лагранжа определяются следующим образом $\gamma_{n'n} = \delta_{n'n} \varepsilon_n f_n$, где ε_n – точные собственные значения уравнения Кона-Шэма. Функция \bar{F} должна быть минимальной по отношению к произвольным изменениям C_{nq} , $\gamma_{m'}$, f_n и μ . Изменение свободной энергии определяется как

$$dF = \sum_N \frac{\partial \bar{F}[\{C\}, \{\gamma\}, \{f\}, \mu, \{\vec{R}\}]}{\partial R_N} d\vec{R}_N, \quad (38)$$

что позволяет ввести силы F_N как

$$F_N = \frac{\partial F}{\partial R_N}. \quad (39)$$

Выражение (39) содержит как Геллманн-Фейнмановские, так и Пулаевские вклады. Подобная формула также сохраняется для тензора напряжения. Можно показать, что выражение (39) может быть переписано в виде

$$F_N = \sum_{nq'} f_n C_{nq'}^* \frac{\partial (H[\rho, \{\vec{R}\}] - e_n S[\{\vec{R}\}])}{\partial R_N} q'q C_{nq}, \quad (40)$$

где изменения гамильтониана H , вызванные изменениями в самосогласованной зарядовой плотности, не должны вычисляться.

Кроме итерационной схемы матричной диагонализации в программном коде VASP используются алгоритмы, основанные на методе сопряженного

градиента, методе Дэвидсона или методе разностной минимизации непосредственным обращением в итеративном подпространстве (RMM-DIIS). Наряду с указанными выше алгоритмами и методами в VASP реализована возможность использования различных методов построения сетки k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. Как правило используется метод Монхорста-Пака, а также Γ -центрированной сетки, которая эффективна для систем с гексагональной симметрией.

Таким образом, программный комплекс VASP, реализующий метод псевдопотенциалов и метод проекционных присоединенных волн, в настоящее время является одним из самых эффективных программных кодов для нахождения атомной и электронной структуры кристаллических тел. Расчеты, выполненные в рамках первопринципных методов и реализованные в современных методах DFT, позволяют получать достоверные результаты и обеспечивают возможность выполнения поставленных в работе задач.

1.5. Реализация метода

Расчет электронной структуры титана в гексагональной фазе проводился методом проекционных присоединенных волн в рамках программного кода VASP с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (GGA-PBE) [99]. Для исследования диффузии вакансий и примесных атомов в титане использовалась суперячейка размером $4 \times 4 \times 3$, содержащая 96 атомов титана. Вакансия добавлялась в систему путем удаления одного из атомов матрицы. Примесный атом помещался в положение, ближайшее к вакансии либо в той же базальной плоскости, либо в соседней, как показано на рисунке 2а. При изучении самодиффузии в интерметаллическом соединении TiNi были использованы суперячейки размером $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$ и $4 \times 4 \times 4$, содержащие соответственно 8, 27 и 64 атомов титана и 8, 27 и 64 атомов никеля (рисунок 2б). Энергия обрезания для плоских волн в расчетах составляла 400 эВ. Сходимость считалась достигнутой, если разница в полных энергиях между двумя последовательными итерациями не превышала 5×10^{-5}

eV. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием Γ -центрированной сетки k -векторов $3 \times 3 \times 3$, $5 \times 5 \times 5$ и $7 \times 7 \times 7$. Атомные позиции релаксировались до достижения сил на атомах порядка 0.1 eV/\AA . В настоящей работе для атома титана рассматривалась следующая электронная конфигурация $4s^2 3p^6 3d^2$, то есть заполненные p -состояния рассматривались как валентные. Полученные данным методом параметры решетки ГПУ титана ($a = 2,937 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,585$) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными $a = 2,945 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,588$ [88] и отличаются менее, чем на 1 %. Теоретический параметр решетки TiNi ($a = 3,003 \text{ \AA}$) отличается от экспериментального значения ($a = 3,015 \text{ \AA}$ [112]) меньше, чем на 0.4%.

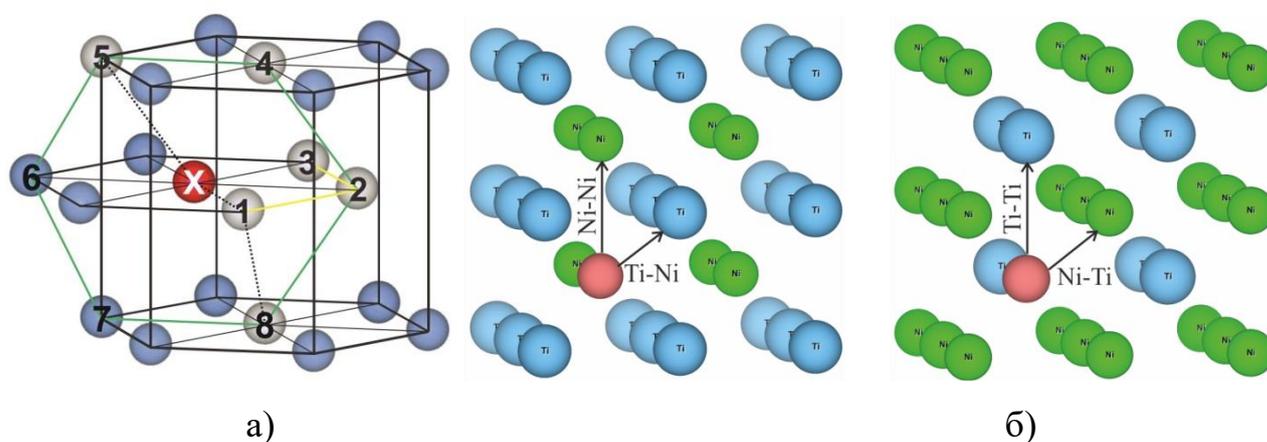


Рисунок 2 – а) Атомная структура α -Ti (атомы титана – голубые шары) с примесным атомом (красный шар) и моновакансиями (серые шары) в ближайших от примесного атома соседях. Некоторые диффузионные пути для вакансии показаны пунктирными линиями. Наиболее предпочтительный миграционный путь титановой вакансии показан зелеными сплошными линиями; б) атомная структура никелида титана, атомы никеля показаны зелеными шарами (на рисунке показан также атом титана, принадлежащий соседней ячейке)

Для нахождения наиболее энергетически выгодных диффузионных путей использовался метод восходящих изображений, Climbing Nudged Elastic Band Method (CI-NEB) [113,114]. Методом интерполяций определялись промежуточные конфигурации или изображения между начальной и конечной позицией вакансии в металле или сплаве. Используя данный подход можно

определить седловую точку с наибольшей энергией. Высота диффузионного барьера при этом рассчитывалась как разница полных энергий систем с вакансией в начальном положении и в данной седловой точке. Проведенные тесты с 3-7 изображениями между начальной и конечной конфигурацией показали, что ошибка в определении миграционного барьера составляет 0,02-0,05 эВ. В то же время увеличение числа промежуточных конфигураций ведет к существенному увеличению вычислительного времени. В этой связи в расчетах в основном использовалось пять промежуточных изображений для определения энергетических барьеров вдоль изученных путей диффузии вакансии.

Глава 2. Исследования диффузии в металлах с гексагональной структурой

2.1. Экспериментальное и теоретическое изучение самодиффузии в металлах IVB группы

В большинстве имеющихся работ предполагается, что самодиффузия в металлах с ГЦК-структурой проходит по вакансионному механизму, который применим при рассмотрении диффузии атомов замещения. Однако диффузия примесных атомов в материалах может происходить также по междоузельному механизму. В ряде экспериментальных работ было обнаружено, что некоторые примеси диффундируют в металлах со скоростями, на несколько порядков превосходящими скорость самодиффузии. Одной из первых работ, посвященных быстрой диффузии примесей металлов в металлической матрице, была работа Робертса-Аустена (Roberts-Austen) [1], посвященная золоту. После 1960 года число найденных быстро диффундирующих элементов значительно расширилось; в частности, среди одновалентных металлов способными к быстрой диффузии оказались К и Na, среди поливалентных – Pb, Sn, Tl и In, а также лантаноиды, актиноиды и полупроводники Si и Ge [2]. В титане с использованием поликристаллических образцов экспериментально были найдены коэффициенты диффузии примесей Ni [3], Co и Mn [4], а также был рассчитан коэффициент самодиффузии [5]. Хотя полученные результаты имели важное значение для практических целей, однако были получены усредненные значения коэффициентов диффузии. Для фундаментального понимания механизмов диффузии необходимо знать насколько отличается диффузия вдоль различных направлений, то есть принципиально важным является определение коэффициентов диффузии и самодиффузии в монокристаллах. В 80-х годах прошлого века такие данные в α -Ti были получены для Co [6], Fe [7], Ni [8], Mn [9], Cr [10] и P [11]. Немногим ранее было замечено различие величины коэффициентов диффузии от направления в чистом титане: коэффициент диффузии вдоль оси c оказался несколько больше, чем коэффициент диффузии в базальной плоскости перпендикулярно оси c [12]. Худ (Hood) в своих работах [13,14] показал, что скорость диффузии зависит, в том числе, от размера

примесного атома: примесные атомы меньшего размера диффундируют быстрее, чем атомы большего размера. В дальнейшем в работе [15] было показано, что примеси переходных металлов и фосфор в титане диффундируют на три-пять порядков быстрее по сравнению со скоростью самодиффузии, особенно в базальном направлении, перпендикулярном оси *c*. Кроме того, было обнаружено, что коэффициенты диффузии легких примесей, таких как С, N и О, являются сравнительно небольшими по сравнению с примесями металлов. В последующих экспериментах 80-х и 90-х годов стало ясно, что точное установление диффузионных параметров (энергии активации, предэкспоненциального фактора и т.д.) экспериментальным путем затруднительно, поскольку на результаты влияет множество факторов, например, наличие различных дефектов, температура, поли- или монокристалличность. В этой связи параметры диффузии находились при помощи дополнения экспериментальных измерений эмпирическими соотношениями [16].

Считается, что диффузия в переходных металлах IVB-группы (титане, цирконии и гафнии) имеет подобный характер, поэтому закономерности, полученные для одного металла, могут быть применимы также и к остальным. В конце прошлого века Бек и Вильям (Bacq и Willaime) [17] изучили формирование и миграцию вакансий в металлах IVB-группы с ГПУ и ОЦК-структурой теоретическим методом, а именно, полно-потенциальным методом линейных маффин-тин орбиталей (ПП ЛМТО) в приближении локальной плотности для обменно-корреляционного функционала. Рассчитанные авторами энергии образования моновакансий в металлах IVB-группы в различных конфигурациях представлены в Таблице 1. На основании сравнения полученных теоретических значений с имеющимися экспериментальными данными для циркония и гафния авторы сделали вывод, что метод разумно воспроизводит энергии образования вакансий. Отметим, что отношение энергии образования вакансий к энергии активации, полученной в [20,21], находится в согласии со значением, наблюдаемым для циркония (~0,56) в [19].

Таблица 1 – Энергии образования вакансий E_f в металлах IVB-группы. Экспериментально полученные значения энергии образования вакансий представлены в работе [19], энергии активации Q – в работах [20,21]

		число атомов	Ti	Zr	Hf
ГПУ	E_f	36	2,14	2,07	2,37
	E_f/Q [20,21]		0,68	$\geq 1,5$ [19]	$2,45 \pm 0,2$ [19]
ОЦК	E_f	27	2,24	2,34	2,39
		54	2,20	2,30	

Кроме того, авторами было рассчитано изменение объема при образовании вакансии в материале. Однако полученные значения отличались от эксперимента и поэтому требовали дальнейшего уточнения. Авторами было рассмотрено распределение заряда в металлах вблизи вакансии на примере циркония (таблица 2). Видно, что вакансия оказывает заметное влияние лишь на небольшое число ближайших атомов, которые теряют $\sim 0,05$ электрона. Значительное перераспределение заряда происходит в самой вакансии, приобретающей избыточный заряд. Предполагается, что достаточно далеко отстоящие от вакансии атомы остаются нейтральными, а ближайшие к ней также сохраняют свой заряд, частично перераспределившийся в пустое пространство вакансии. В целом, авторы указали на независимость энергии образования вакансии от структуры металла, а также предположили, что вакансией захватывается только часть заряда ближайших соседей, тогда как в целом атомы металлической матрицы остаются нейтральными.

Таблица 2 – Перераспределение заряда вблизи вакансии в ГПУ и ОЦК цирконии [17]

	ГПУ-Zr	ОЦК-Zr
вакансия	0,788	0,671
первый сосед	-0,052	-0,065
второй сосед	0,001	-0,007
третий сосед	-0,015	0,002

Позднее Хан и Ванг (Han, Wang) с соавторами в работе [22] методом ультрамягких псевдопотенциалов с обобщенным градиентным приближением

для обменно-корреляционного функционала исследовали влияние водорода на характеристики самодиффузии в α -титане. Расчётная суперячейка размером $2 \times 2 \times 2$ содержала 15 атомов титана и 1 вакансию. Предполагалось, что самодиффузия происходит по вакансионному механизму, в рамках которого энергия активации рассчитывается как сумма энергий образования вакансии и энергии миграции. Полученные авторами [22] энергии образования и миграции вакансии в титане в сопоставлении с экспериментальными данными представлены в Таблице 3. Авторы отметили, что экспериментально полученные значения энергии образования вакансий являются сомнительными. Полученные в работе [22] энергии активации оказались намного больше экспериментального значения, полученного в работе [25], но находились в согласии с экспериментальным значением из работы [18].

Таблица 3 – Энергии образования (E_v^f), миграции (E_v^m) и активации (Q_{Ti}) вакансии в титане. В скобках представлены значения, полученные без релаксации ячейки. Все величины даны в эВ

	E_v^f	E_v^m	Q_{Ti}
[22]	2,0783 (2,2402)	0,6971 (0,7962)	2,7754 (3,0364)
Эксперимент	1,56 [23]		1,27 [25]
	1,27 [24]		3,14 [18]

Позднее в работе [26] методом теории функционала электронной плотности с использованием двух приближений локальной плотности и обобщенного градиентного приближения для обменно-корреляционного функционала исследовалась зависимость параметров диффузии вакансии в металлах IVB-группы от направления. Как упоминалось выше, подобная анизотропия диффузионных свойств ранее наблюдалась и в эксперименте [12]. Для расчетов использовалась ячейка размером $3 \times 3 \times 2$, включающая в себя 35 атомов металла и вакансию. Значения энергии образования и миграции вакансий вдоль оси c и перпендикулярно ей в базальной плоскости, а также энергии активации, полученные авторами для титана, представлены в Таблице 4. Энергия активации была получена путем сложения энергии образования

вакансии и усредненного значения энергии миграции вдоль различных направлений. Авторы отметили, что экспериментально полученные значения энергий выше теоретических на ~0,5 эВ для титана, на ~0,4 эВ для циркония и на ~0,3 эВ для гафния. В то же время для Ti предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса отклоняется от стандартных значений для вакансионного механизма на три порядка. Авторы предположили, что либо самодиффузия в титане не контролируется вакансиями, либо этот вакансионный механизм обладает необычными характеристиками.

Таблица 4 – Энергии образования, миграции в различных направлениях и активации вакансии в титане [26]. Все величины даны в эВ

	E_m^{\parallel}	E_m^{\perp}	E_f	E_a
GGA	0.43	0.57	2.13	2.63
LDA			2.14	
Эксперимент [18]				3.14

Как видно из Таблицы 4, в титане величина энергии миграции параллельно оси *c* на 0,14 эВ меньше, чем в базальной плоскости. В своей работе [26] авторы показали, что данный эффект может быть вызван более сильной релаксацией атомов вдоль диффузионного пути в базальной плоскости.

Позже Раджи (Raji) с соавторами в работе [27] методом ультрамягких потенциалов с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала исследовали возникновение моно- и дивакансий, а также диффузию собственных междоузельных атомов в титане. Собственные междоузельные атомы встречаются достаточно редко по сравнению с вакансиями, однако их концентрация значительно увеличивается в материалах, подвергшихся ионной имплантации или высокоэнергетичному излучению. Авторами [27] было отмечено, что диффузия таких атомов может происходить быстрее, чем диффузия вакансий. При расчетах проводилась как оптимизация атомных позиций, так и параметров расчетной ячейки, содержащей различное число атома титана в каждом случае. Для нахождения диффузионного пути с минимальной энергией использовался метод восходящих изображений, Climbing Nudged Elastic Band method (CI-NEB). При

этом использовались 5 изображений между начальной и конечной точками траектории. Энергии образования моновакансии при различном количестве атомов в решетке представлены в Таблице 5. Видно, что полученные результаты значительно отличаются от экспериментальных значений. Поправка к теоретически полученным значениям с учетом поверхностной энергии не привела к лучшему согласию с экспериментом, и, таким образом, авторы [27] отметили, что значения энергии формирования моновакансии в титане нуждаются в дальнейшем уточнении.

Таблица 5 – Энергия образования вакансий в Ti в зависимости от числа атомов в ячейке [26]

E_{1v}^f	Число атомов					
	16	36	48	64	72	96
Теория	2,070	1,957	1,920	1,920	1,980	1,970
Эксперимент	1,27 [24]; 1,55 [30]					

В работе [31] методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности также изучалось образование и аномальная миграция вакансий в α -титане. Авторы отметили, что диффузионный барьер для нелегированных металлов, как правило, имеет колоколообразную форму, однако в ряде случаев данная закономерность нарушается [26]. В частности, в своей работе [31] авторы показали, что при самодиффузии в титане в базальной плоскости перпендикулярно оси c энергетический барьер имеет локальный минимум в седловой точке, образуя двугорбую структуру. Расчет проводился с использованием суперячейки размером $3 \times 3 \times 2$, включающей в себя 35 атомов титана и 1 вакансию. Минимальные энергетические пути диффузии рассчитывались при помощи метода восходящих изображений (CI-NEB) по пяти изображениям между исходной и конечной позициями. Авторы отметили, что результаты расчетов с использованием семи изображений существенно не отличались от представленных в Таблице 5. Из рисунка 3 видно, что в случае самодиффузии вдоль оси c энергетический барьер имеет стандартную колоколообразную форму с максимумом в седловой точке 3, тогда как при самодиффузии в

базальной плоскости в этой точке образуется локальный минимум и две энергетически эквивалентные седловые точки 2 и 4. Авторы предположили, что это может быть связано с растягивающими силами, действующими на атом по пути миграции.

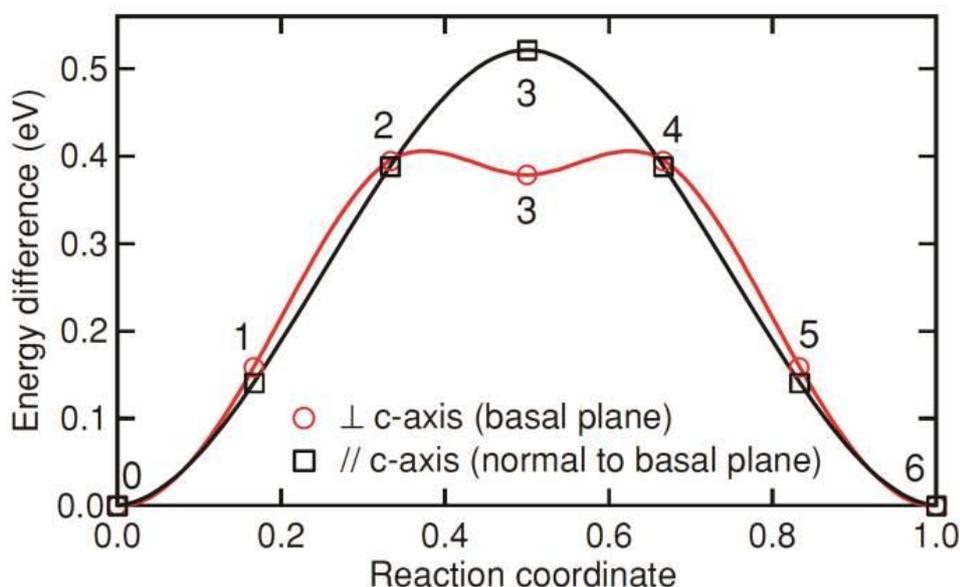


Рисунок 3 – Минимальные энергетические пути самодиффузии в α -титане в базальной плоскости (красная линия) и параллельно оси c (черная линия)

Было найдено, что при миграции в плоскости атом отклоняется от прямого пути на наибольшее расстояние 0,23 Å в точке 3, пытаясь следовать по пути фазового перехода ОЦК-ГПУ. Однако этому препятствует атом 8, и в результате электростатического отталкивания мигрирующий атом занимает позицию вакансии 6. Авторами также были рассмотрены силы, действующие на мигрирующий атом в локальном окружении, и измерены его длины связи с ближайшими соседями. Установлено, что средняя длина связи в точках 0, 2 и 3 диффузионного пути атома вдоль оси c уменьшается, тогда, как при миграции в базальной плоскости, она сначала уменьшается, а потом увеличивается, что соответствует локальным минимумам в точках 0 и 3. Авторы отметили, что подобные аномальные энергетические пути диффузии существуют и в других металлах IVB-группы [26], что может объясняться наличием у них высокотемпературной ОЦК-фазы.

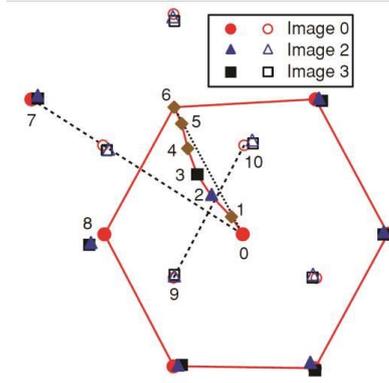


Рисунок 4 – Пути миграции вакансии в α -титане. Заполненные символы соответствуют атомам в базальной плоскости миграции, пустые – атомам в соседней плоскости. Штриховая линия 0-7 соответствует направлению относительного движения между соседними базальными плоскостями в соответствии со сдвиговой деформацией при фазовом переходе ОЦК-ГПУ (линия 9-10)

В работе [31] также были определены коэффициенты самодиффузии в титане в двух рассмотренных направлениях. Для ГПУ-структуры коэффициенты самодиффузии перпендикулярно оси c в базальной плоскости D_{\perp} и параллельно оси c D_{\parallel} определяются по следующим формулам:

$$D_{\perp} = \frac{1}{2} C a^2 (3f_{Ax} \omega_A + f_{Bx} \omega_B), \quad (41)$$

$$D_{\parallel} = \frac{3}{4} C c^2 f_{Bz} \omega_B, \quad (42)$$

где a и c – параметры решетки; ω_A и ω_B – частоты перескока в плоскости и параллельно оси c , соответственно; f_{Ax} , f_{Bx} и f_{Bz} – корреляционные факторы, определяющиеся соотношением ω_A/ω_B [32]. Известно, что концентрация вакансий C является функцией энергии образования вакансий:

$$C = \exp(-\Delta G_f / k_B T), \quad (43)$$

где

$$\Delta G_f = G_{IS} - [(N-1)/N] G_{PS}, \quad (44)$$

G_{PS} и G_{IS} – полные энергии системы без вакансии и с вакансией в начальном положении, соответственно. N – количество атомов в ячейке, T – температура,

k_B – постоянная Больцмана. Частота перескоков определялась согласно следующему выражению:

$$\omega = (k_B T / h) \exp(-\Delta G_m / k_B T), \quad (45)$$

где $\Delta G_m = G_{TS} - G_{IS}$; а G_{TS} – полная энергия системы в седловой точке.

Из закона Аррениуса следует, что коэффициент диффузии определяется как:

$$D = D_0 \exp(-Q / k_B T), \quad (46)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель, $Q = \Delta G_f + \Delta G_m$ – энергия активации.

Рассчитанные в работе [31] энергетические и диффузионные характеристики титана представлены в Таблице 6. Видно, что экспериментально измеренные значения предэкспоненциального множителя и энергии активации имеют достаточно большой разброс, в рамках которого находятся полученные авторами результаты.

Таблица 6 – Энергии формирования, миграции и активации моновакансии в α -титане, а также предэкспоненциальный множитель

	PW91	LDA	PBEsol	Эксперимент
ΔG_f , эВ	1,98 ^a	2,08 ^a	2,14 ^a 2,10 ^b	
$\Delta G_m(\perp)$, эВ	0,44	0,33	0,40	
$\Delta G_m(\parallel)$, эВ	0,55	0,46	0,52	
$D_{0\perp}$, м ² /с			1,07×10 ⁻⁵	1,07×10 ⁻⁸ [33]
$D_{0\parallel}$, м ² /с			1,20×10 ⁻⁵	1,35×10 ⁻³ [34]
Q_{\perp} , эВ			2,57	2,0 [33] 3,14 [34] 1,27-2,39 [35]
Q_{\parallel} , эВ			2,65	

^a результаты получены в ячейке из 36 атомов титана

^b результаты получены в ячейке из 72 атомов титана

В дальнейшем в работе [36] методом псевдопотенциала была исследована быстрая диффузия железа, кобальта, никеля и меди в ГПУ-цирконии и титане. Для расчетов использовалась суперячейка размером 4×4×3, содержащая 96 атомов металла IVB-группы. Примесный атом помещался в

различные позиции, показанные на рисунке 5, а также в позицию “Off”, слегка смещенную из решетки и непоказанную на рисунке 5. Энергии формирования точечных дефектов в различных позициях в титане представлены в Таблице 7.

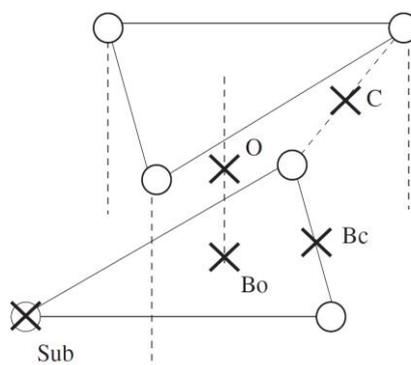


Рисунок 5 – Положение примесного атома в решетке металла IVB-группы в позиции замещения (Sub) и в различных междуузельных позициях: октаэдрической (O), базальной октаэдрической (Bo), в позиции краудиона (C) и базального краудиона (Bc)

Таблица 7 – Энергии образования точечных дефектов в титане.

	Fe	Co	Ni	Cu
O	0	0	0	0
Sub	-0.85	-1.13	-2.19	-2.76
C	-0.14	0.01	-0.14	-0.07
Bo	0.12	0.15	-0.27	-0.06
Off	-0.98	Sub	Sub	Sub
Bc	-0.05	0.02	-0.25	

Примечание: октаэдрическая позиция была выбрана в качестве нулевого уровня

Авторы отметили, что междуузельные положения энергетически различаются слабо, и диффузия через них возможна, если они более стабильны, чем позиции атомов замещения. В противном случае предпочтительным является вакансионный механизм диффузии. Из Таблицы 7 видно, что позиция атома внедрения (Sub) в титане гораздо более стабильна, чем октаэдрическая позиция (O). Однако в целом результаты работы в сопоставлении с экспериментальными данными указывают на то, что примеси в титане и цирконии диффундируют по междуузельному механизму. Также было показано, что наличие примесей замещения может значительно замедлять

процесс диффузии. Было сделано предположение, что отклонения от ожидаемых тенденций, основанных на размерном эффекте, могут быть обусловлены наличием химических связей, однако авторы отметили, что данный вопрос нуждается в дополнительном изучении. В работе [37] полнопотенциальным методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности были найдены энергии образования, миграции и активации вакансий в 82 элементах, а также концентрация вакансий и коэффициенты самодиффузии для них. Полученные авторами значения указанных величин в дальнейшем будут использованы для сравнения с результатами настоящей работы. На рисунке 6 представлены полученные в работе [37] энергии образования и активации вакансий в ГПУ-металлах с использованием различных приближений для обменно-корреляционного функционала в сопоставлении с экспериментальными данными. Видно, что практически все полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом.

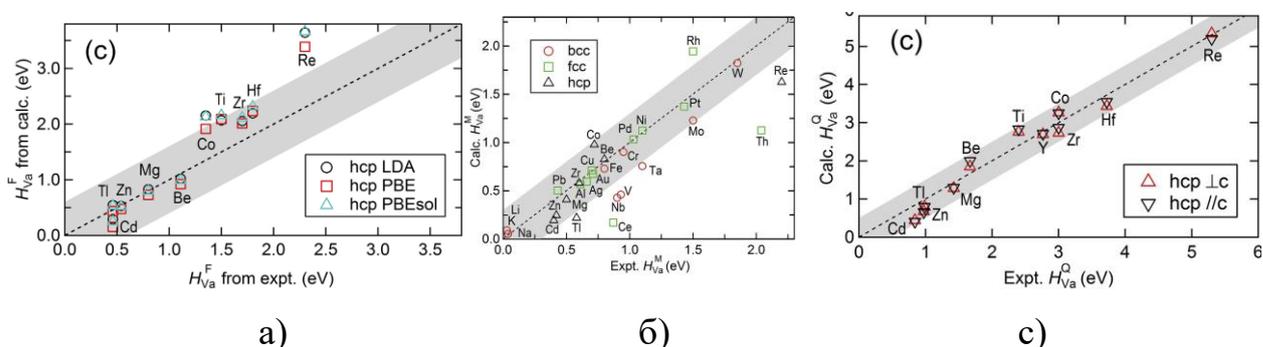


Рисунок 6 – Рассчитанные значения энергии образования (а), миграции (б) и активации (в) вакансий в металлах в сопоставлении с экспериментальными данными. Штриховая линия указывает на равенство значений, серая полоса обозначает область хорошего согласия с экспериментом

Также авторами были получены энергетические пути аномальной диффузии в некоторых элементах с гексагональной структурой, в том числе в титане, представленные на рисунке 7, что подтверждает наличие данной особенности в различных элементах с ГПУ-структурой. Видно, что энергетические профили представленных металлов IVB-группы имеют

подобный вид и сравнимую величину барьера, а также подчиняются похожим тенденциям.

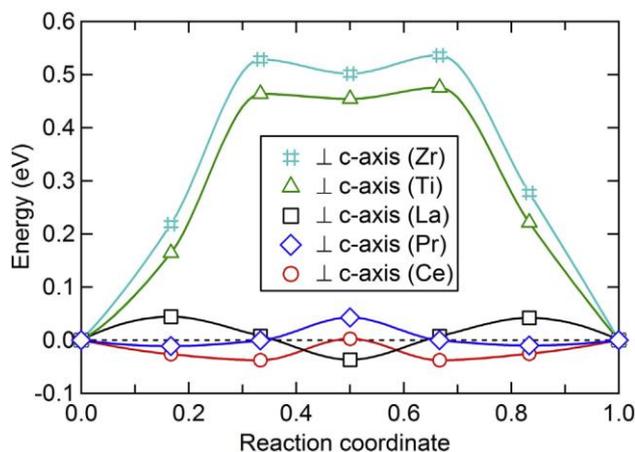


Рисунок 7 – Аномальные энергетические пути диффузии ГПУ-металлов в базальной плоскости

Таким образом, самодиффузия и быстрая диффузия примесей в металлах с ГПУ структурой и, в частности, в титане были изучены в ряде теоретических и экспериментальных работ. Тем не менее, несмотря на наличие значительной информации по диффузионным свойствам данных металлов остаются неразрешенными ряд проблем, среди которых значительное расхождение теоретически полученных значений энергии образования вакансий с экспериментальными данными, а также механизмы, ответственные за аномальный миграционный путь при самодиффузии в металлах IVB группы в базальной плоскости.

2.2. Механизмы самодиффузии в интерметаллических В2-соединениях

Понимание процессов диффузии в интерметаллических сплавах на атомном уровне является более сложной задачей по сравнению с металлами. Считается, что сплавах с В2 структурой, к которым относится никелид титана, диффузия происходит преимущественно по вакансионному механизму. В упорядоченном состоянии стехиометрическое АВ соединение с В2 структурой представляет собой две кубические решетки, вставленные друг в друга, где компонент сплава А занимает узлы одной подрешетки, а второй компонент В –

узлы другой (рисунок 8). При этом ближайшими соседями для каждого атома являются восемь атомов другого сорта.

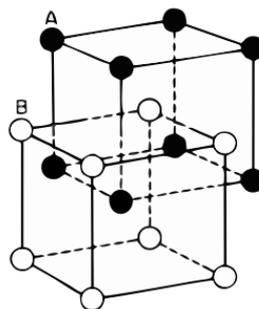


Рисунок 8 – Атомная структура B2-сплава

Основные структурные дефекты в интерметаллических B2-соединениях можно подразделить на несколько типов:

- 1) атом A на подрешетке B (антиструктурный дефект A_B);
- 2) атом B на подрешетке A (антиструктурный дефект B_A);
- 3) вакансия на A-подрешетке (V_A);
- 4) вакансия на B-подрешетке (V_B);
- 5) атом A на подрешетке B и атом B на подрешетке A одновременно (swap).

Концентрация различных типов дефектов в материале зависит от энергии их образования, от состава соединения и температуры. В зависимости от преимущественного типа дефектов B2-соединения подразделяются на две категории: соединения с антиструктурными дефектами замещения (antisite disorder) и с трехдефектным разупорядочением (triple-defect disorder), представленные на рисунке 9б и в, соответственно. К первой категории относятся, например, сплавы CuZn и FeCo. Как видно из рисунка 9б, в случае дефектов замещения атом одного из компонентов сплава находится на подрешетке второго компонента. Выше некоторой критической температуры вероятность обнаружения атомов компонентов сплава A и B на любой из подрешеток становится одинаковой и разделение структуры интерметаллического соединения на две подрешетки теряет смысл. Для второго типа разупорядочения характерно наличие антиструктурного дефекта на одной

из подрешеток (A_B) и вакансий на обеих подрешетках. В стехиометрических соединениях все три дефекта должны существовать одновременно для сохранения дальнего порядка.

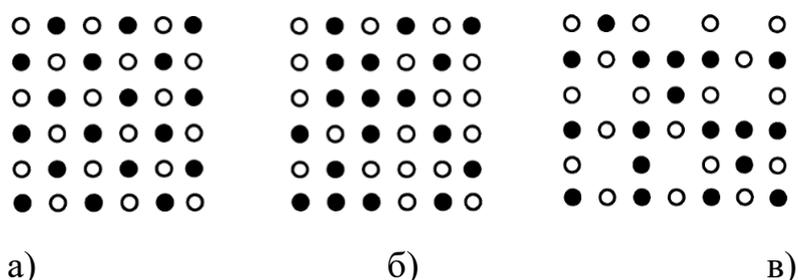


Рисунок 9 – Структура B2 AB соединений (а), дефектов замещения в них (б) и трехдефектной структуры (в)

В интерметаллидах самодиффузия путем случайного термического перемещения атомов была бы неэффективной, так как привела бы к разупорядочению сплава из-за образования антиструктурных дефектов A_B и B_A . Для сохранения дальнего порядка разупорядоченные области либо не должны возникать, либо должны быть каким-то образом скомпенсированы. Следовательно, вакансии мигрируют в таких интерметаллических соединениях по сложному пути.

Известны несколько возможных механизмов самодиффузии в B2-соединениях. Шестипрыжковый механизм (Six-jump-cycle, 6JC) первоначально был предложен Элкоком (Elcock) и Мак-Комби (McCombie) [40,41] и поддержан в дальнейшем Хантингтоном (Huntington) [42] и другими [43]. Траектория вакансии в таком случае представляет собой 6 последовательных прыжков по позициям ближайших соседей таким образом, что по завершению цикла порядок расположения атомов восстанавливается. Несколько возможных путей реализации такого цикла представлены на рисунке 10.

Так как при данном механизме в процессе диффузии участвуют атомы обоих элементов, их коэффициенты диффузии не слишком различаются. В высокоупорядоченных сплавах отношение коэффициентов диффузии различных компонентов D_A/D_B лежит в достаточно узких пределах:

$$\frac{1}{q} < \frac{D_A}{D_B} < q, \quad (47)$$

где q составляет 2,034.

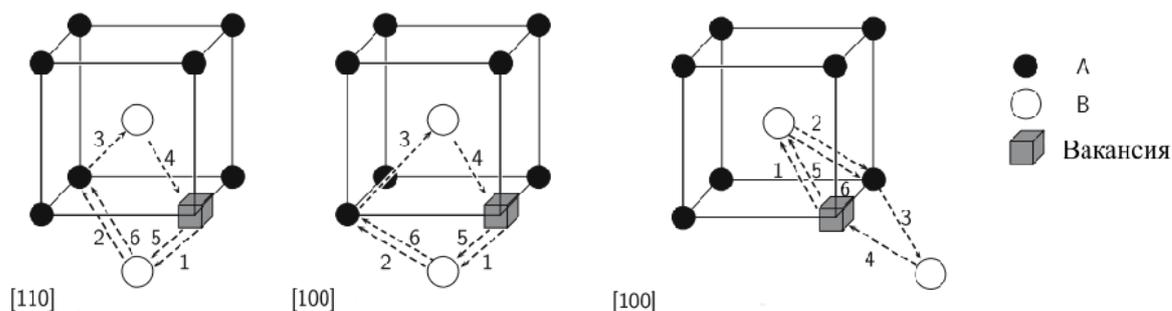


Рисунок 10 – Схема миграции вакансии при шестипрыжковом механизме диффузии в В2-соединениях. Пути миграции показаны пунктирными линиями, очередность прыжков указана цифрами

Если вакансия и антиструктурный дефект находятся на различных подрешетках, циклическая модель шести прыжков может быть преобразована в модель четырех прыжков, представленную на рисунке 11. Такая модель имеет две различные конфигурации, когда перескоки вакансии совершаются в одной плоскости (flat) и в различных плоскостях (bent). Трехдефектная модель предполагает наличие двух вакансий на одной подрешетке и антиструктурного дефекта на другой и может быть описана реакцией



где V_A (V_B) – вакансии на А и В подрешетках, соответственно, а A_B – антиструктурный дефект А на подрешетке В. Данный диффузионный механизм превалирует в инерметаллических сплавах с высокой энтальпией формирования V_B .

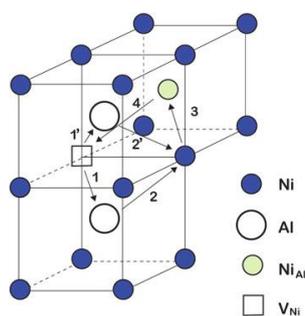


Рисунок 11 – Циклическая модель четырех прыжков в плоской (flat, $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$) и изогнутой (bent, $1' \rightarrow 2' \rightarrow 3 \rightarrow 4$) конфигурациях

Трехдефектная модель диффузии атомов в В2-соединениях впервые была предложена в работе [44] для сплава CoGa. Механизм трехдефектной

модели схематически представлен на рисунке 12. Отношение коэффициентов диффузии D_A/D_B в данном случае лежит в пределах $1/13,3 < D_A/D_B < 13,3$.

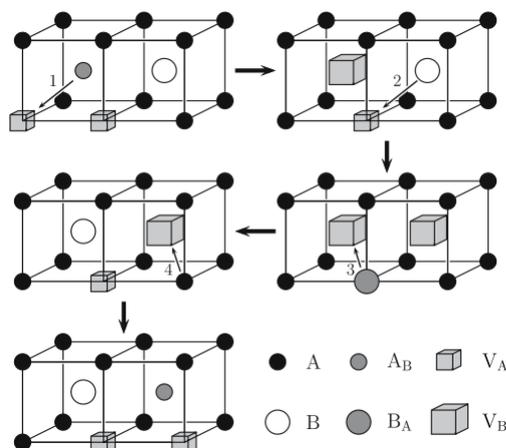


Рисунок 12 – Трехдефектная модель диффузии в B2-соединениях

Еще одним из наиболее известных механизмов диффузии в интерметаллидах является механизм антиструктурного моста (antistructural-bridge, ASB). Этот механизм был предложен Као (Као) и Чангом (Chang) [45] и схематически изображен на рисунке 13. Из рисунка 13 видно, что для реализации данного механизма необходимо наличие вакансии на одной из подрешеток и антиструктурного дефекта на другой, которые меняются местами в результате двух прыжков. Механизм ASB имеет порог перколяции, и диффузия вакансий на большие расстояния требует достаточной концентрации антиструктурных дефектов.

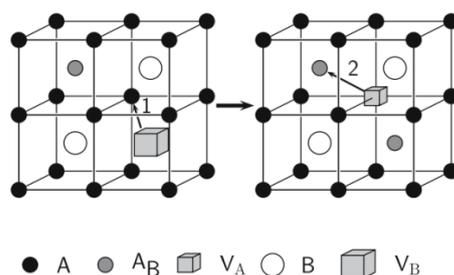


Рисунок 13 – Механизм антиструктурного моста

Механизм вакансионных пар предполагает наличие связанной пары вакансий, расположенных на обеих подрешетках на кратчайшем расстоянии друг от друга. Наличие такой пары вакансий может способствовать диффузии обоих компонентов сплава путем прыжков по вторым соседям. Считается, что такой механизм диффузии предпочтителен в основном для ионных кристаллов.

При диффузии по вторым ближайшим соседям (next-nearest-neighbor vacancy jump, NNN) атом совершает перескоки в вакантные узлы, расположенные на второй координационной сфере, то есть происходит миграция по одной из подрешеток, как показано на рисунке 14. Данный механизм эквивалентен обычному вакансионному механизму для простой кубической решетки, состоящей из атомов одного сорта.

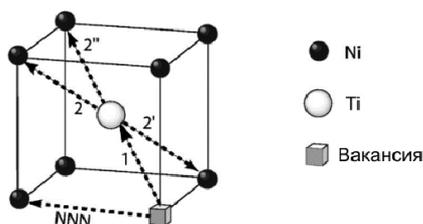


Рисунок 14 – Механизмы диффузии по вторым координационным сферам в TiNi (NNN) и первым координационным сферам вдоль направлений $[110]$ (1-2 на рисунке), $[100]$ (1-2') и $[111]$ (1-2'')

Теоретические расчеты [46] демонстрируют наименьшую энергию активации для NNN механизма. В то же время эксперименты по неупругому рассеянию нейтронов в NiGa и CoGa [47] показали, что диффузия атомов происходит все же по первым ближайшим соседям (nearest-neighbor vacancy jump, NN), но время жизни в промежуточных позициях мало, и акт диффузии выглядит как прыжок в вакантную позицию на второй координационной сфере (рисунок 13). Однако неясно, характерно ли такое поведение для всех В2-соединений.

2.3. Экспериментальное и теоретическое изучение самодиффузии в интерметаллических В2-соединениях

Экспериментальные исследования диффузии в интерметаллических соединениях начались еще в шестидесятых годах прошлого века [48,49] на примере сплава AgMg. Одной из первых работ, посвященных самодиффузии в никелиде титана, была экспериментальная работа Бастина (Bastin) и Райка

(Riesck). В первой части своей работы [50] авторы исследовали образование и рост интерметаллических соединений, а также их диффузионные свойства. Было установлено, что диффузия в сплавах титана с различным содержанием никеля происходит по механизму, характерному объемному материалу, а некоторые отклонения в энергиях активациях авторы объяснили воздействием на диффузию границ зерен или фазовых границ. В последующей работе этих же авторов [51] были рассчитаны коэффициенты диффузии для стехиометрического соединения TiNi и β -фазы Ti(Ni) с содержанием никеля 6 ат.%. Значительных изменений коэффициента диффузии в зависимости от концентрации никеля авторами установлено не было. Была обнаружена быстрая диффузия никелевой компоненты во всех рассмотренных соединениях.

В нескольких работах [52-54] диффузионные свойства были изучены в тонких Ti-Ni пленках или в многослойных пленках, а также в образцах, полученных спеканием порошков [55]. В целом результаты исследований находятся в согласии друг с другом. Энергия активации диффузии порядка 140 кДж моль⁻¹ (1,45 эВ) была получена для Ni-Ti сплавов в [51,54], а предэкспоненциальный множитель $\sim 10^{-7}$ м² сек⁻¹ в работе [51]. Несколько меньшие значения энергии активации ($Q = 120-130$ кДж моль⁻¹), были получены в работах [52,53,55], когда диффузия частично или полностью проходила в аморфной фазе. Необходимо отметить, что значительно меньшее значение энергии активации 84 кДж моль⁻¹ было получено в [54] для зернограничной диффузии Ni в Ti. С другой стороны изучение диффузии в B2-TiCo, проведенное Sprengel et al. [56] демонстрирует более высокое значение энергии активации (265 кДж моль⁻¹), чем измеренное в работе [50,51] для Ti-Ni системы. Таким образом, экспериментально было установлено в упомянутых выше работах, что коэффициент диффузии в Ti-Ni сплавах определяется диффузией Ni, поскольку Ti атомы диффундируют на один-два порядка медленнее. Однако энергия активации диффузии в TiNi значительно меньше, чем в других B2 интерметаллических соединениях.

Далее в [57] самодиффузия ^{63}Ni в сплаве Ni–50.07 ат.% Ti была измерена в температурном интервале 783–1288 К используя радио-изотопный метод, который является наиболее точным для определения диффузионных коэффициентов. Микроструктура образцов при этом тщательно контролировалась посредством просвечивающей электронной микроскопии. Отметим, что ранее экспериментальное определение коэффициентов диффузии и энергий активации проводилось либо посредством измерения взаимодиффузии диффузионных пар различных составов [51], либо при исследовании твердофазных реакций в тонких пленках или легированных порошках. Была получена несколько большая энергия активации 155 ± 6 кДж моль $^{-1}$, чем в ранних работах [52–56]. Более того, не было обнаружено отклонения от закона Аррениуса, что указывает на отсутствие диффузионных аномалий в этой системе. Необходимо подчеркнуть, что аномальная диффузия в чистом $\beta\text{-Zr}$ или $\beta\text{-Ti}$ связана с особенностями фононной системы, а именно с наличием мягкой моды [58]. Такой же эффект наблюдался в Ti–Ni сплавах [59].

В добавление отметим результаты работы [60]. Из зависимости диффузии никеля от давления в тех же образцах, что в работе [57] было показано, что активационный объем равен практически нулю в пределах экспериментальной погрешности ($V = (0,01 \pm 0,13)\Omega$). Авторы [57] предложили следующее объяснение данного факта: в случае диффузии Ni вакансии в TiNi низкая энергия активации и нулевой активационный объем означает, что концентрация вакансий не зависит от давления и должна иметь низкую энергию образования. Авторы отмечают, что при рассмотрении элементарного акта диффузии стоит принимать во внимание только диффузионный объем, достаточно малый для ОЦК структур. Кроме того, авторы предположили, что диффузия может проходить также по междоузлиям.

Необходимо отметить работы [61,62], в которых изучалось влияние вакансий на ЭПФ в TiNi. Как было показано из экспериментов по аннигиляции позитронов моновакансии в основном заморожены. К сожалению энергии образования вакансий не были оценены в данной работе. С другой стороны Ni

быстро диффундирует в β -Ti ($Q = 139$ кДж моль⁻¹) [63,64] как упоминалось выше. Поскольку в В2-TiNi, Ni имеет только атомы Ti в качестве ближайших соседей, то этот факт указывает на то, что механизм по типу внедрения также может иметь место. Некоторые авторы считают это невозможным [57,65].

Несколько слов необходимо сказать об измерениях энергии образования вакансий. Для ряда В2-сплавов такие измерения были проведены методом позитронной аннигиляции (PAS) в работах [66,67]. Было показано [68], что аннигиляция позитронов в TiNi при температурах ниже 500К обусловлена делокализованными состояниями, то есть его захват структурными дефектами не наблюдается. В [67] было получено два значения энергии образования вакансий в TiNi: $E_{v1} = 0,78 \pm 0,02$ эВ и $E_{v2} = (0,97 \pm 0,05)$ эВ. Отметим, что исследования проводились в интервале температур 480÷900 К. На основе интерпретации силовых констант [69] авторы [67] предположили, что первое значение может быть связано с энергией образования вакансии на Ni подрешетке, а второе – на Ti подрешетке. Почти такое же значение $E_v = 0,77 \pm 0,08$ eV было измерено недавно в работе [70], однако дефектный тип (Ni или Ti вакансия) не был определен. Значение $E_v = 1,48$ эВ для Ni вакансии, которое выше, чем экспериментальные значения было рассчитано в [71] методом молекулярной динамики. Более подробно эта работа будет обсуждена ниже.

Заметим, что в работе [72] по результатам измерений методом радиоактивных индикаторов отмечалось, что энергия активации диффузии составила 1,48 эВ, при этом она была определена как сумма энергии образования никелевой вакансии (0,78 эВ), которая существенно ниже, чем в [69], и энергии миграции (0,7 эВ). Кроме того, в этой работе подчеркивается, что элементарным актом диффузии в интерметаллических соединениях В2-типа являются перескоки атомов на первую координационную сферу согласно ранним экспериментам по квазиупругому рассеянию нейтронов. Однако время жизни атома в таком положении мало, и самодиффузия идет по одной из подрешеток.

Меньшее значение энергии образования никелевой вакансии по сравнению с работой [69] было получено также в работе [73] с использованием метода псевдопотенциала. В этой работе E_v оценивалось для высокотемпературной В2 фазы (1,09 эВ) и мартенситных В19 и В19' фаз (1,18 и 1,21 эВ). Энергия образования титановых вакансий в [73] была значительно выше (1,74 эВ), чем измеренное экспериментальное значение 0,98 эВ [67]. Разница между энергиями образования на двух подрешетках составила 0,65 эВ, что находится в согласии со значением $\sim 0,67$ эВ, полученным в [71]. Более подробно методика расчета энергий образования дефектов в работе [73] будет рассмотрена ниже.

Следует отметить, что в девяностых годах были изучены структура и свойства многих интерметаллических соединений при помощи компьютерного моделирования. В упомянутой ранее работе [71] изучался также TiFe. В данной работе для расчетов энергетических характеристик точечных дефектов в суперячейке, содержащей 1024 атома, температура повышалась до 500-700 К. Энергии образования точечных дефектов в исследуемых материалах, представленные в таблице 8, рассчитывались как разница между полной энергией системы, содержащей дефекты, и полной энергией идеальной структуры: $E = U - U_0$. Образование вакансии на одной из подрешеток обозначалось как дефект А-типа, а перемещение атома с другой подрешетки с образованием антиструктурного дефекта и вакансии – как дефект В-типа. Из таблицы 8 видно, что в TiNi и TiFe образование вакансий на подрешетках Ni или Fe является более энергетически выгодным, чем образование титановых вакансий. Энергетический барьер между конфигурациями А- и В-типа составил 0,134 эВ и 0,341 эВ для TiNi и TiFe, соответственно. В то же время в никелиде титана энергия образования антиструктурных пар (дефект В-типа) оказалась больше, чем в сплавах CuTi и CuTi₂, что объясняет большую энергию разупорядочения в TiNi. Отметим, что в [71] были рассчитаны две возможные конфигурации междоузельных дефектов. Первая конфигурация представляла собой гантель из двух атомов никеля или железа, ориентированную вдоль

направления $\langle 111 \rangle$ с центром на атоме титана рядом с антиструктурным дефектом. В этом случае было установлено значительное смещение атомов вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Вторая конфигурация, обнаруженная в TiFe, аналогична первой за исключением того, что атомы железа в гантели были ориентированы вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Авторами [71] было установлено соответствие рассчитанных величин с энергиями точечных дефектов в сплавах CuTi и CuTi₂.

Таблица 8 – Энергии образования точечных дефектов в TiNi и TiFe, эВ

Дефект	Кол-во атомов	TiNi	TiFe
Ni_{Ti} или Fe_{Ti}	1024	0,762	0,491
Ti_{Ni} или Ti_{Fe}	1024	0,253	0,235
V_{Ni} или V_{Fe}	1023	6,356	5,900
V_{Ti}	1023	7,024	6,336
Междоузельный атом Ni или Fe	1025	-2,395	-1,558
Междоузельный атом Ti	1025	-2,602	-1,945

Кроме того, в работе [71] было показано, что самодиффузия в данных В2-соединениях осуществляется по шестипрыжковому механизму, в результате которого мигрирующий атом никеля или железа переходит в соседний узел собственной подрешетки. Энергетические барьеры при этом составляют 1,272 и 1,738 эВ для TiNi и TiFe, соответственно.

Позднее Фу (Fu) с соавторами рассчитали параметры точечных дефектов в NiAl и FeAl [74]. В расчетах использовались суперячейки, содержащие 16 и 32 атома. Полученные энергии образования различных типов дефектов представлены в Таблице 9. Для NiAl энергетически выгодными оказались два типа дефектов: вакансии на подрешетке атомов никеля и антиструктурные дефекты на алюминиевой подрешетке. Аналогично, для FeAl более предпочтительны вакансии на подрешетке железа и антиструктурные дефекты на подрешетке Al. Авторами было указано, что основным отличием в структуре точечных дефектов соединений NiAl и FeAl является отсутствие антиструктурных дефектов алюминия на подрешетке переходного металла в

случае NiAl, т.е. атомам алюминия энергетически невыгодно находиться в положении ближайших соседей к другим атомам своего сорта.

Таблица 9 – Энергии образования дефектов в стехиометрических соединениях NiAl и FeAl, эВ. TM обозначает переходный металл

	V_{TM}	V_{Al}	Al_{TM}	TM_{Al}
NiAl	0,93	2,14	2,18	0,97
FeAl	0,97	4,00	1,03	0,95

В последующей работе [75] Фу (Fu) изучил параметры дефектов в серии алюминидов (PdAl, NiAl и FeAl). Исследования проводились полно-потенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW) в ячейке, содержащей 32 атома. Считалось, что дефекты не взаимодействуют друг с другом, поэтому учитывался только конфигурационный вклад в энтропию. Концентрация вакансий (n_V) и антиструктурных дефектов (n_B) на одной из подрешеток рассчитывались как:

$$n_V^\alpha = \frac{1}{2} \left[\frac{e^{-(E_V^\alpha + \mu_A)/k_B T}}{1 + e^{-(E_V^\alpha + \mu_A)/k_B T} + e^{-[E_B^\alpha - (\mu_B - \mu_A)]/k_B T}} \right], \quad (49)$$

$$n_B^\alpha = \frac{1}{2} \left[\frac{e^{-[E_B^\alpha - (\mu_B - \mu_A)]/k_B T}}{1 + e^{-(E_V^\alpha + \mu_A)/k_B T} + e^{-[E_B^\alpha - (\mu_B - \mu_A)]/k_B T}} \right], \quad (50)$$

где E_V^α и E_B^α – энергии вакансии и антиструктурного дефекта, μ_A и μ_B – химические потенциалы атомов различного сорта, которые получают из стехиометрического соотношения атомов различных сортов и отношения между свободной энергией и химическим потенциалом при нулевом давлении:

$$\frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{N/2 - N_V^\alpha + N_V^\beta - N_B^\alpha}{N - N_V^\alpha - N_V^\beta}, \quad (51)$$

$$E - TS = \mu_A N_A + \mu_B N_B, \quad (52)$$

где T – температура, S – конфигурационная энтропия, N_A и N_B – количества атомов сорта А и В, N_V^α (N_V^β) и N_B^β (N_B^α) – количество вакансий и антиструктурных дефектов на подрешетке α (β). Следует заметить, что энергия образования дефектов зависит от атомных процентов компонентов А и В из-за изменения химического потенциала. Полученные в работе [75] энергии

формирования различных точечных дефектов для рассмотренных соединений представлены в Таблице 10. Отметим, что результаты для FeAl несколько отличаются от результатов предыдущей работы [74]. В частности значение энергии образования Fe вакансии в FeAl было меньше на 0,16 эВ, чем в ранней работе. В FeAl на атоме Fe был получен магнитный момент, равный $2,05\mu_B$, вследствие чего энергия образования дефектов понизилась по сравнению с парамагнитным состоянием.

Таблица 10 – Энергии формирования точечных дефектов в стехиометрических сплавах PdAl, NiAl и FeAl, эВ. ТМ обозначает переходный металл

	V_{TM}	V_{Al}	Al_{TM}	TM_{Al}
PdAl	1,20	1,60	2,28	1,25
NiAl	0,93	2,14	2,18	0,97
FeAl	0,82	4,00	0,68	0,65

В том же году Майер (Mayer) с соавторами [76] исследовали зависимость концентрации дефектов в FeAl от стехиометрического состава. Анализировалась зависимость энергии образования дефектов от размера ячейки. В то время как в чистых металлах получаемые результаты, как правило, практически не отличаются даже при малом числе атомов в ячейке, в интерметаллических соединениях было обнаружено достаточно большое расхождение энергий образования дефектов для суперячеек из 16 и 32 атомов. Авторы предположили, что причиной такого расхождения может быть сложная структура плотности электронных состояний в интерметаллических соединениях. Добавление вакансии в систему с небольшим количеством атомов может кардинально менять плотность электронных состояний на уровне Ферми в зависимости от размера ячейки. Авторы сделали вывод, что из-за близкого к вершине пика расположения уровня Ферми невозможно определить, ячейка какого размера лучше подходит для расчетов энергий образования точечных дефектов.

Ху (Hu) с соавторами также исследовали зависимость концентрации точечных дефектов в интерметаллических соединениях от температуры [73,77].

В первой работе авторы представили модифицированную методику определения концентрации точечных дефектов в интерметаллидах, в которой эффективные энергии образования точечных дефектов рассчитывались с учетом степени упорядочения сплава, а также было введено строгое описание взаимосвязи химических потенциалов компонентов сплава. Для интерметаллического сплава A_aB_b , где $(a + b = 1)$, авторы обозначили подрешетку элемента А как α , а подрешетку элемента В как β . Канонический потенциал системы, содержащей вакансии, записывался как

$$g = g_0 + n_\alpha^V E_\alpha^V + n_\beta^V E_\beta^V + n_\beta^A E_\beta^A + n_\alpha^B E_\alpha^B + TS - \mu_A n^A - \mu_B n^B, \quad (53)$$

где g_0 – свободная энергия идеальной системы в расчете на атом; $n_\alpha^V, n_\beta^V, n_\beta^A$ и n_α^B – концентрации вакансионных и антиструктурных дефектов на обеих подрешетках; $E_\alpha^V, E_\beta^V, E_\beta^A$ и E_α^B – «raw» энергии образования, упоминавшиеся выше; μ_A и μ_B – химические потенциалы компонентов А и В, соответственно; n^A и n^B – количество атомов каждого сорта в системе.

Минимизируя потенциал (53), авторы получили следующие выражения для концентрации дефектов:

$$n_\alpha^V = \frac{a e^{-(E_\alpha^V + \mu_A)/kT}}{1 + e^{-(E_\alpha^V + \mu_A)/kT} + e^{-(E_\alpha^B + \mu_A - \mu_B)/kT}} \quad (54)$$

и

$$n_\alpha^B = \frac{a e^{-(E_\alpha^B + \mu_A - \mu_B)/kT}}{1 + e^{-(E_\alpha^V + \mu_A)/kT} + e^{-(E_\alpha^B + \mu_A - \mu_B)/kT}} \quad (55)$$

для подрешетки α . Для другой подрешетки формулы имеют аналогичный вид.

Для определения значений химических потенциалов μ_A и μ_B существует несколько подходов: расчет μ_A и μ_B в явном виде при фиксированном составе или подбор значений μ_A и μ_B так, чтобы концентрация точечных дефектов удовлетворяла соотношению

$$f = \frac{n^A}{n^B} = \frac{a - n_\alpha^V - n_\alpha^B + n_\beta^V}{b - n_\beta^V - n_\beta^A + n_\alpha^B}. \quad (56)$$

Авторы предположили, что “псевдоэффективная” энергия образования точечных дефектов линейно зависит от параметра дальнего порядка s :

$$E'_{\alpha/\beta} + \mu = (E_{\alpha/\beta}^D + \mu)s, \quad (57)$$

где $D = V, A$ или B . Параметр дальнего порядка традиционно определяется как

$$S = \frac{r_\alpha - c_A}{1 - c_A} = \frac{r_\beta - c_B}{1 - c_B}, \quad x_A \leq x_B, \quad (58)$$

где r_α и r_β – вероятности того, что атомы A и B занимают узлы своей подрешетки, а c_A и c_B – концентрации атомов вида A и B , соответственно. Однако для учета степени упорядоченности нестехиометрических сплавов и эффекта, оказываемого вакансиями на различных подрешетках, параметр порядка описывался как

$$S = \frac{1}{2} \left(\frac{r_\alpha - c_A}{1 - c_A} + \frac{r_\beta - c_B}{1 - c_B} \right), \quad (59)$$

где

$$\begin{aligned} r_\alpha &= 1 - \frac{a+b}{a} n_\alpha^B - \frac{a+b}{a} n_\alpha^V, \\ r_\beta &= 1 - \frac{a+b}{a} n_\beta^B - \frac{a+b}{a} n_\beta^V. \end{aligned} \quad (60)$$

Полная энергия на атом соединения ϵ_{A+B} рассчитывалась согласно выражению

$$\epsilon_{A+B} = a\mu_A + b\mu_B - \delta\epsilon, \quad (61)$$

где

$$\delta\epsilon = kT \ln \frac{(a - n_\alpha^V - n_\alpha^B)(b - n_\beta^V - n_\beta^A)}{ab}. \quad (62)$$

На рисунке 15 представлено сравнение концентраций точечных дефектов в NiAl и CuZn, полученных по модифицированной и обычной расчетным схемам.

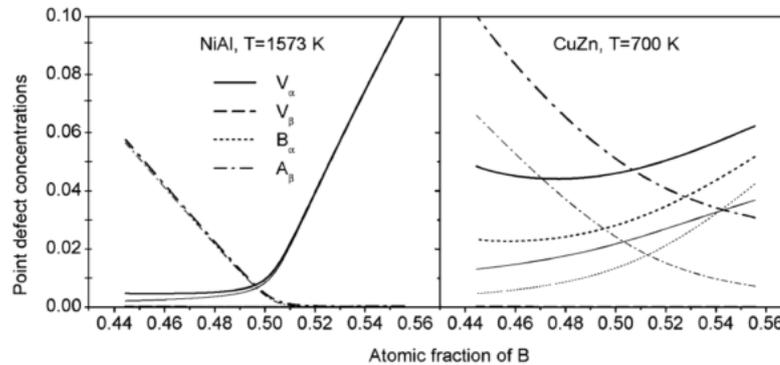


Рисунок 15 – Зависимость концентрации точечных дефектов от состава сплава для результатов, полученных по корректной (жирная линия) и некорректной (тонкая линия) схемам

Полученные результаты показали, что, по сравнению с обычной схемой, описываемая методика дает более высокие концентрации точечных дефектов. Кроме того, используя температурную зависимость параметра дальнего порядка (long-range order parameter (LRO)) и концентрацию точечных дефектов, авторы получили температуру перехода в неупорядоченное состояние, близкую к экспериментально определенной для CuZn.

В своей следующей работе [73] Ху (Hu) с соавторами рассмотрели возникновение и взаимодействие точечных дефектов в никелиде титана на основе расчетов методом псевдопотенциалов. Для расчета «raw» энергии использовалась суперячейка, содержащая 16 атомов никелида титана, тогда как для получения энергии взаимодействия дефектов использовалась суперячейка, содержащая 24 атома. Как отмечалось ранее, никелид титана рассматривался в трех фазах: B2, орторомбической B19 и моноклинной B19'. Энергии образования точечных дефектов рассчитывались как:

$$\begin{aligned}\Delta E_{\alpha}^V &= E_{\alpha}^V - \mu_{Ti}, \\ \Delta E_{\alpha}^{Ni} &= E_{\alpha}^{Ni} - \mu_{Ti} + \mu_{Ni},\end{aligned}\quad (63)$$

на примере титановой подрешетки. Формулы для энергий образования дефектов на подрешетке никеля аналогичны. Полученные значения энергий образования дефектов при температуре 323К представлены в Таблице 11. Видно, что антиструктурные дефекты более предпочтительны для всех рассмотренных фаз. Для исследования влияния дефектов на мартенситные превращения авторы рассчитали концентрацию дефектов при более высокой температуре. Из рисунка 16 видно, что преобладающим типом остаются антиструктурные дефекты, а в обогащенных титаном сплавах также наблюдалось значительное количество вакансий.

Таблица 11 – Эффективные энергии образования (эВ) точечных дефектов в TiNi при 323 К

Фаза	ΔE_{α}^V	ΔE_{α}^{Ni}	ΔE_{β}^V	ΔE_{β}^{Ti}
B2	1,74	0,65	1,09	0,64
B19	1,92	0,73	1,18	0,68
B19'	2,42	1,14	1,21	1,01

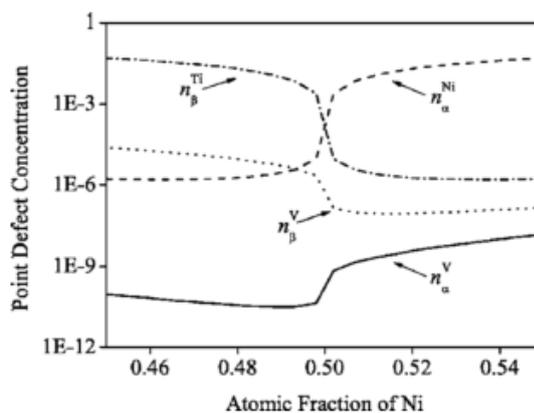


Рисунок 16 – Равновесная концентрация дефектов в В2-фазе TiNi при 923 К в зависимости от концентрации никеля

Отметим, что в работе Кульковой (Kulkova) с соавторами [78] методом проекционных присоединенных волн были также изучены энергетические характеристики дефектов в никелиде титана. Было показано, что наиболее энергетически выгодными являются антиструктурные дефекты никеля на титановой подрешетке, что отличается от вывода, сделанного в работе [71]. Энергия образования такого дефекта составила 0,40 эВ, что почти в два раза меньше энергии образования swar-дефекта (атомный обмен), которая составила 0,78 эВ, и энергии образования антиструктурных дефектов титана (0,96 эВ). Было установлено, что вакансии в никелиде титана менее энергетически выгодны, так как энергии их образования составили 1,70 эВ для никелевой вакансии и 2,16 эВ для титановой. Отметим, что расчеты энергии образования дефектов проводились без учета влияния температуры и энтропийного вклада, как в большинстве вышеупомянутых работ. В работе [79] эти же авторы изучили свойства точечных дефектов в TiNi в присутствии различных примесей и их влияние на электронную структуру сплава. Авторы отметили, что в соединениях TiMe с уменьшением количества валентных электронов второго компонента энергия образования антиструктурных дефектов металла значительно возрастает, и в таких сплавах более предпочтительными оказываются антиструктурные дефекты титана. Было показано, что при легировании TiNi предпочтительными остаются антиструктурные дефекты никеля. Наименьшие энергии образования таких дефектов получены при

легировании никелида титана благородными или простыми металлами. В целом было показано, что рассмотренные в работе [79] примеси замещения приводят к незначительному изменению электронной структуры вблизи уровня Ферми.

Необходимо отметить, что различные интерметаллические соединения и их диффузионные свойства интенсивно исследовались как экспериментальными, так и теоретическими методами, что хорошо освещено в обзорных работах [80-82]. Среди многочисленных теоретических работ следует отметить работы Мишина (Mishin) с соавторами [83,84]. Остановимся подробнее на некоторых наиболее важных работах этого автора. В работе [83] Мишин (Mishin) и Фаркас (Farkas) методом погруженного атома исследовали энергетические параметры диффузии в NiAl. Расчетная ячейка размером $9 \times 9 \times 9$ содержала 1458 атомов. Были рассмотрены четыре основных типа дефектов: вакансии и антиструктурные дефекты на обеих подрешетках. Авторами было введено понятие «гав-энергии» образования дефектов, равной разности полных энергий системы, содержащей дефекты, и идеальной системы. Эти величины необходимы для расчета концентрации дефектов. Диффузионный путь был разбит на несколько шагов, после каждого из которых рассчитывалась минимальная энергии системы. Седловой точкой являлась середина диффузионного пути. Авторами при помощи канонического формализма была рассчитана равновесная концентрация дефектов как функция от состава сплава вблизи равновесной концентрации, представленная на рисунке 17. В соответствии с трехдефектной моделью, при концентрации никеля меньше 50 ат.% преобладают вакансии на никелевой подрешетке, а при большей концентрации – антиструктурные дефекты на подрешетке алюминия. При миграции по вторым ближайшим соседям порядок в сплаве не нарушается. Энергетические барьеры для атомов Ni и Al при диффузии по этому механизму в работе [83] составили 2,07 и 1,70 эВ, соответственно. В работе [83] было показано, что в сплаве NiAl преобладающим диффузионным механизмом является миграция атомов никеля по своей подрешетке по вторым ближайшим соседям (NNN) за исключением сплавов, обогащенных никелем, где механизм антиструктурного моста также вносит значительный вклад в процесс диффузии.

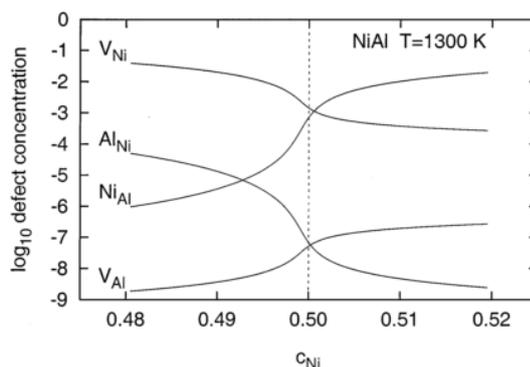


Рисунок 17 – Концентрация точечных дефектов в NiAl при 1300 К в зависимости от концентрации

В своей следующей работе [84] авторы рассмотрели диффузионные механизмы в системе Ti-Al экспериментальными и теоретическими методами. Дан краткий обзор применяемых для исследования диффузионных процессов экспериментальных техник и приведена полученная фазовая диаграмма системы Ti-Al. Кроме того, были представлены зависимости коэффициента диффузии от температуры для самодиффузии и диффузии примесей в α -Ti, β -Ti, Ti₃Al и TiAl. Результаты работы [84] свидетельствуют о том, что преобладающим типом точечных дефектов в обоих соединениях являются антиструктурные дефекты, что хорошо согласуется с другими теоретическими результатами [74].

В работе [85] посредством радиоактивных меток и сцинтилляционного счетчика была экспериментально изучена диффузия никеля в NiAl. Было показано, что температурная зависимость самодиффузии никеля в NiAl следует линейному закону Аррениуса для всех рассмотренных концентраций в интервале температур от 1000 до 1500 К. Кроме того, несмотря на высокую концентрацию никелевых вакансий в обогащенных алюминием сплавах, увеличения самодиффузии Ni по сравнению со стехиометрическим составом не наблюдается. По мнению авторов, это может свидетельствовать о том, что миграция по вторым соседям (NNN) не является преимущественным диффузионным механизмом для атомов никеля. Диффузия изолированных вакансий (например, по шестипрыжковому механизму), играет значительную роль только при низких температурах. Результаты измерений в работе [85]

свидетельствуют о том, что в обогащенных алюминием, стехиометрических сплавах и сплавах с небольшим преобладанием никеля доминирующим механизмом диффузии является трехдефектный механизм с энергией активации порядка 3,0 эВ. В сплавах с большим содержанием никеля коэффициент диффузии значительно возрастает при увеличении концентрации никеля. Авторы предположили, что это связано с дополнительным вкладом в диффузию механизма антиструктурного моста.

В заключении отметим работу [86], в которой методами молекулярной динамики и погруженного атома была исследована самодиффузия никеля в NiAl. Были рассмотрены пять диффузионных механизмов: диффузия по вторым ближайшим соседям (NNN), шестипрыжковый механизм (6JC) в направлении [110], прямой шестипрыжковый механизм в направлении [100], шестипрыжковый механизм по дуге (bent 6JC) в направлении [100] и трехдефектная модель диффузии. Расчеты показали, что диффузия никеля происходит преимущественно по трехдефектному механизму, что хорошо согласуется с выводами ранней работы [85]. Авторы отмечают, тем не менее, что остальные диффузионные механизмы также могут иметь место. Кроме того, на предпочтительность какого-либо механизма могут повлиять корреляционные эффекты, большие отклонения от стехиометрического состава и другие факторы, не учтенные в [86].

Таким образом, за последние два десятилетия было предложено несколько различных моделей диффузии атомов без нарушения дальнего порядка в интерметаллических В2-соединениях. Однако существуют противоречия между экспериментальными и теоретическими результатами о предпочтительности описанных механизмов для конкретных соединений. Для некоторых соединений, в частности, для никелида титана отсутствуют теоретические оценки энергетических барьеров. Кроме того, наблюдается отличие энергий образования дефектов, полученных различными теоретическими методами, в том числе с учетом температурного вклада, от экспериментальных значений.

Глава 3. Энергетические характеристики диффузии в α -титане

3.1. Определение параметров расчета самодиффузии в α -титане

Для изучения анизотропии диффузии в α -титане, прежде всего, необходимо выявить влияние основных параметров на величину энергетического барьера. В этой связи необходимо установить оптимальные значения параметров, таких как энергии обрезания плоских волн, сетки k -точек, размера суперячейки, метода ее оптимизации и приближения для обменного-корреляционного функционала для расчета полной энергии металла и энергетических барьеров. Ниже проведено детальное изучение влияния этих параметров на изучаемые характеристики.

3.1.1. Влияние энергии обрезания плоских волн на энергетические барьеры в металлах с гексагональной структурой

Для изучения влияния величины энергии обрезания плоских волн E_{cutoff} на энергетические барьеры в различных ГПУ-металлах, в том числе в титане, использовалась ячейка размером $3 \times 3 \times 2$ и сетка k -точек $5 \times 5 \times 5$. Полученные при различных значениях E_{cutoff} (300-500 эВ) энергетические барьеры представлены в таблице 12. Видно, что для магния изменение указанного параметра не влияет на диффузионные барьеры миграции вакансии в базальной (0001) плоскости и между соседними плоскостями. Для остальных рассмотренных металлов величина миграционных барьеров слабо меняется с увеличением энергии обрезания, при этом максимальное отклонение составляет не более 0.03 эВ. Таким образом, можно сделать вывод, что энергетические барьеры диффузии в ГПУ-металлах слабо зависят от выбора величины энергии обрезания плоских волн. Поскольку увеличение энергии обрезания плоских волн ведет к увеличению вычислительных затрат, то для проведения дальнейших расчетов было выбрано значение E_{cutoff} равное 400 эВ. Как видно из таблицы 12 дальнейшее увеличение энергии обрезания ведет к несущественному изменению энергетических барьеров.

Таблица 12 – Энергетические барьеры самодиффузии в ГПУ-металлах в различных направлениях (в плоскости $\Delta E_{m\perp}$ и между двумя соседними плоскостями $\Delta E_{m\parallel}$), рассчитанные при различных значениях энергии обрезания плоских волн E_{cutoff}

E_{cutoff}	300 эВ		400 эВ		500 эВ	
	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$
Mg	0,38	0,42	0,38	0,42	0,38	0,42
Zn	0,35	0,22	0,35	0,22	0,34	0,21
Ti	0,37	0,54	0,37	0,52	0,37	0,51
Zr	0,48	0,66	0,50	0,66	0,50	0,67
Hf	0,82	0,99	0,83	0,96	0,83	0,96

3.1.2. Влияние количества k -точек на энергетические барьеры в металлах с гексагональной структурой

Для изучения влияния количества k -точек в неприводимой части зоны Бриллюэна на энергетические барьеры в ГПУ-металлах также была использована ячейка размером $3\times 3\times 2$. Размеры сетки k -точек изменялись от $1\times 1\times 1$ до $7\times 7\times 7$. Полученные результаты зависимости энергетических барьеров диффузии от количества k -точек представлены на рисунке 18.

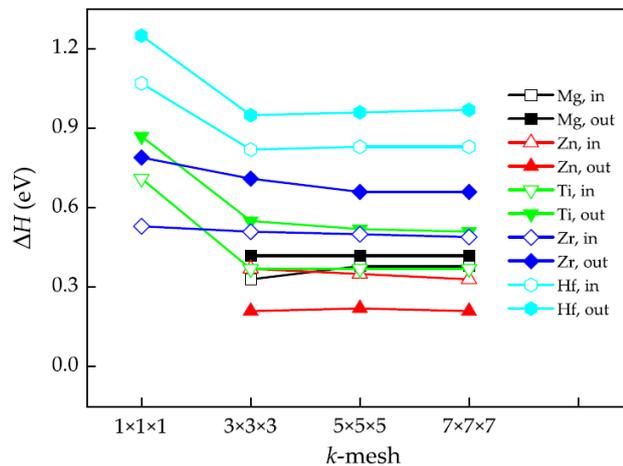


Рисунок 18 – Зависимость величины энергетических барьеров в ГПУ-металлах от количества k -точек при миграции в плоскости (in) и между плоскостями (out)

Видно, что значения энергетических барьеров для всех рассмотренных металлов достигают сходимости уже при сетке размером $3\times 3\times 3$. При

дальнейшем увеличении количества k -точек разница в значениях барьеров составляет лишь около 0,02 эВ. Таким образом, для проведения дальнейших расчетов может быть выбрана сетка k -точек $3 \times 3 \times 3$. Поскольку увеличение числа k -точек ведет к возрастанию вычислительных затрат для больших суперячеек, то была выбрана наименьшая сетка, обеспечивающая необходимую точность расчетов энергетических барьеров.

3.1.3. Влияние приближения для обменно-корреляционного функционала на энергетические барьеры в металлах с гексагональной структурой

Значения энергетических барьеров, полученные с использованием различных обменно-корреляционных функционалов (GGA и LDA), представлены в таблице 13. Для получения результатов при этом использовалась ячейка размером $3 \times 3 \times 2$. Видно, что для магния значения диффузионных барьеров в обоих направлениях, полученные с использованием разных функционалов, практически не отличаются.

Таблица 13 – Зависимость энергетических барьеров диффузии (эВ) в ГПУ-металлах в базальной плоскости ($\Delta E_{m\perp}$) и вдоль направления [1-10-1] ($\Delta E_{m\parallel}$) от выбора обменно-корреляционного функционала

металл	GGA		LDA	
	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$
Mg	0,38	0,42	0,39	0,43
Zn	0,35	0,22	0,43	0,25
Ti	0,37	0,52	0,19	0,45
Zr	0,50	0,66	0,31	0,56
Hf	0,83	0,96	0,74	0,90

Для цинка значение барьера диффузии в плоскости, рассчитанное с использованием GGA, на 0,08 эВ меньше, чем с LDA, в то время как для другого направления результат, полученный с использованием GGA, на 0,03 эВ превышает результат, полученный с LDA. Для Ti, Zr и Hf наблюдается та же закономерность. В целом, разница в значениях энергетических барьеров,

полученных при различных приближениях, для Ti, Zr и Hf значительно больше, чем для Mg и Zn. Известно, что использование LDA приводит к завышению значений энергии когезии и занижению равновесного объема [115,116]. В этой связи считается, что GGA является более оптимальным приближением при расчетах металлов.

3.1.4. Влияние размера ячейки и способа релаксации на энергетические барьеры в металлах с гексагональной структурой

Для оценки влияния размера ячейки и способа её релаксации на энергетические барьеры диффузии были рассмотрены ячейки $3 \times 3 \times 2$ и $4 \times 4 \times 3$. Влияние геометрии рассчитываемой ячейки также было исследовано при помощи различных способов релаксации: путем полной релаксации как объема и формы ячейки, так и позиций атомов (схема 1), и релаксации атомных позиций при фиксированном объеме и форме ячейки (схема 2). Полученные результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Зависимость энергетических барьеров диффузии (эВ) в чистом титане в базальной плоскости и вдоль направления $[1-10-1]$ от размера ячейки и типа релаксации

размер ячейки	$3 \times 3 \times 2$		$4 \times 4 \times 3$	
	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$
Схема 1	0,37	0,52	0,53	0,54
Схема 2	0,48	0,58	0,56	0,55

При использовании первой схемы при увеличении числа атомов в ячейке величины диффузионных барьеров между соседними плоскостями изменяются незначительно (менее, чем на 0,02 эВ для Mg, Ti и Hf) или в небольших пределах (на 0,05 и 0,07 эВ для Zn и Zr, соответственно). Энергетические барьеры при диффузии в плоскости при изменении размера ячейки различаются менее чем на 0,03 эВ для Mg, Zn и Zr. Однако для Ti и Hf это изменение более значительно: величина барьеров увеличивается на 0,16 эВ

для Ti и 0,10 эВ для Hf. В целом, отношение величин энергетических барьеров в различных направлениях становится ближе к единице с увеличением числа атомов в ячейке. Таким образом, хотя с увеличением размера ячейки анизотропия диффузионных барьеров уменьшается, но она не является следствием размерного эффекта.

При использовании второй схемы релаксации, аналогично предыдущему случаю, энергетические барьеры миграции между плоскостями слабо изменяются при увеличении размера ячейки для всех рассмотренных металлов, тогда как при диффузии в плоскости это изменение может быть довольно значительным для некоторых металлов (Ti, Zr и Hf). Анизотропия диффузионных барьеров также уменьшается с увеличением размера ячейки. При различных схемах релаксации изменение величин энергетических барьеров в ячейке размером $3 \times 3 \times 2$ более значительно, чем в ячейке $4 \times 4 \times 3$. Тем не менее, влияние способа релаксации ячейки на энергетические барьеры менее значительно, чем наблюдаемый размерный эффект. Таким образом, для дальнейших расчетов была выбрана ячейка размером $4 \times 4 \times 3$ и вторая схема релаксации.

3.2. Миграционные пути и энергетические барьеры в чистом титане

Образование вакансий и устойчивых вакансионных комплексов в металле во многом определяется их энергией образования ΔE_f , которая в случае моновакансии рассчитывалась аналогично работе [31]. В литературе существует достаточное количество как теоретических, так и экспериментальных значений энергии образования вакансий в α -титане, некоторые из которых представлены в Таблице 15. Видно, что рассчитанное в данной работе значение ΔE_f в α -титане оказалось равным 2,04 эВ, что соответствует приблизительно середине диапазона значений, полученных в других теоретических работах. Все расчетные значения энергии образования моновакансий в титане существенно превосходят значения, полученные

экспериментально. Одно из возможных объяснений данного факта – это температурный эффект.

Таблица 15 – Энергии образования (ΔE_f) и миграции (ΔE_m) моновакансии в чистом титане в базальной плоскости (\perp) и вдоль направления [1-10-1] (\parallel), а также предэкспоненциальный множитель D_0

	ΔE_f	ΔE_f	ΔE_f exp,	ΔE_m	ΔE_m lit,	D_0 , м ² /с	D_0 lit., м ² /с
\perp		2,14 [17]			0,57[26]	$8,73 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$ [31]
		2,08 [22]		0,56	0,40 [31]		
		2,13 [26]			0,47 [37]		
	2,04	1,97 [27]	1,56 [23]				
\parallel		2,09 [31]	1,27 [24]			$12,28 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \times 10^{-8}$ [33]
		2,06 [37]		0,43 [26]			$1,35 \times 10^{-3}$ [34]
		1,96 [38]		0,55	0,52 [31]		
		2,03 [39]			0,57 [37]		
		1,92 [39]					

Учет температурного вклада приводит к понижению энергии образования вакансии на $\sim 0,2-0,7$ эВ в зависимости от температуры (300 К или 1156 К). Последнее значение является температурой фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$.

Его оценка проводилась по формуле

$$E_f(T) = E_f(0) - \Delta S T, \quad (64)$$

где ΔS – изменение энтропии при образовании дефекта. Последнее слагаемое рассчитывалось с использованием энергий нулевых колебаний дефектной и идеальной ячеек. Изменение энтропии системы при образовании вакансии рассчитывалось по следующей формуле

$$\Delta S = -k_B \ln \frac{\prod_{i=1}^{3N-6} \nu_i}{\left(\prod_{i=1}^{3N-6} \nu_i^0 \right)^{\frac{N-2}{N-1}}} \quad (65)$$

где ν_i и ν_i^0 – частоты нулевых колебаний дефектной и идеальной структуры, N – число атомов в идеальной решетке, а k_B – постоянная Больцмана.

Как отмечалось ранее, диффузия моновакансии в α -титане, имеющем ГПУ-структуру, возможна в двух различных направлениях: в базальной

плоскости, перпендикулярной оси c (путь $0 \rightarrow 5$ на рисунке 2а), и между двумя соседними плоскостями (путь $0 \rightarrow 1$ на рисунке 2а). Как было показано выше, увеличение значения энергии обрезания плоских волн более 300 эВ и размера сетки k -точек более $3 \times 3 \times 3$ не оказывает значительного влияния на величину энергетических барьеров в ГПУ-металлах. Однако размер расчетной ячейки влияет более существенно на результаты. В целом для исследования миграции атома материала по вакансионному механизму и устранения взаимодействия комплексов атом-вакансия в соседних ячейках, обусловленных периодическими граничными условиями, применяемыми в расчетах, необходимо использовать бесконечно большую расчетную суперячейку. На практике используется суперячейка с конечным числом атомов, так как при увеличении её размера вычислительные расходы резко возрастают. Таким образом, использование очень больших ячеек в первопринципных расчетах по сравнению с полуэмпирическими методами в настоящее время невозможно. В литературе чаще всего для проведения расчетов используются суперячейки относительно небольшого размера $3 \times 3 \times 2$. Энергетические барьеры, представленные в литературе с использованием такой ячейки, в целом хорошо согласуются с полученными в настоящей работе для ячейки такого же размера (Таблицы 14 и 15). Для Mg и Zn увеличение размера ячейки не оказывает значительного влияния на получаемые результаты. Однако для Ti, Zr и Hf такого количества атомов недостаточно, так как значения энергетических барьеров и анизотропия могут значительно меняться с увеличением размера ячейки, как было показано выше. Различная чувствительность Mg/Zn и Ti/Zr/Hf к размеру ячейки может объясняться различным характером связей в этих материалах. Связь между атомами Mg/Zn обусловлена преимущественно валентными s -электронами (электронная плотность d -электронов Zn очень локализована и вносит лишь небольшой вклад в межатомную связь), тогда как связь между атомами Ti/Zr/Hf обусловлена преимущественно d -электронами. Таким образом, связь между атомами Mg/Zn слабее, чем между атомами Ti/Zr/Hf. Следовательно, для

экранирования взаимодействия комплексов дефектов в соседних ячейках в Ti/Zr/Hf требуется суперячейка большего размера, чем для Mg/Zn.

На рисунке 19 представлены энергетические профили диффузии вакансии в α -титане вдоль указанных направлений, полученные методом восходящих изображений, построенных по пяти изображениям. Середине диффузионного пути соответствует изображение 3, относительно которого отрезки пути практически симметричны. При миграции вакансии между соседними плоскостями середина диффузионного пути является также седловой точкой, в которой энергетический барьер достигает максимального значения. В то же время при миграции в базальной плоскости в точке 3 наблюдается локальный минимум, а две седловые точки расположены симметрично относительно неё. При этом величина энергетического барьера в точке 3 практически идентична для обоих рассматриваемых направлений и лишь незначительно меньше значения барьера в седловых точках. Таким образом, при миграции вакансии в плоскости практически образуется плато, аналогичное найденному для циркония в работе [26].

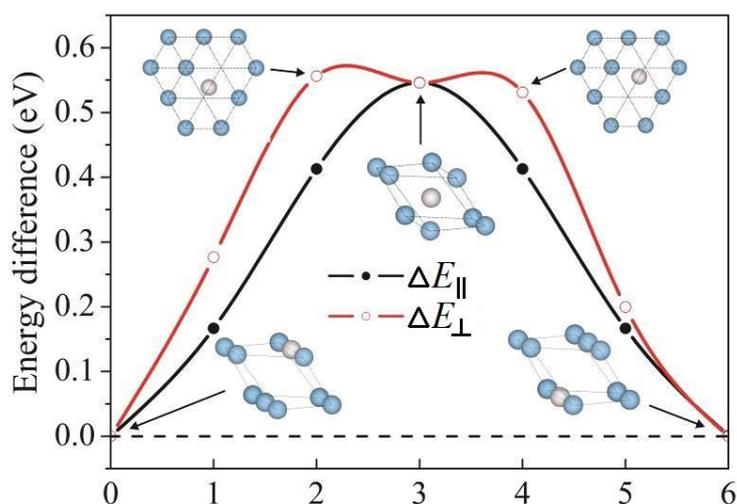


Рисунок 19 – Энергетические профили самодиффузии в α -Ti вдоль [1-10-1] ($\Delta E_{m\parallel}$) и в базальной плоскости ($\Delta E_{m\perp}$)

Полученные в данной работе энергии миграции вакансии в ГПУ-титане для двух направлений практически равны (0,56 и 0,55 эВ), тогда как в работах [26,31,37] наблюдалось значительное расхождение диффузионных барьеров от

направления ($\sim 0,10 - 0,14$ эВ, таблица 20). В работах [31] и [37] энергия миграции вдоль оси c оказалась соответственно на $0,12$ эВ и $0,10$ эВ больше, чем в базальной плоскости, тогда как в [26], напротив, наибольшей оказалась энергия миграции вакансии в базальной плоскости. Стоит отметить, что такое расхождение может быть вызвано тем фактом, что в качестве направления миграции между плоскостями в [31] и [37] было выбрано направление $[0001]$, отличающееся от рассмотренного в данной работе направления $[1-10-1]$. Таким образом, в настоящей работе получена существенно меньшая анизотропия диффузии вакансии $A_H = \Delta E_{m\perp} / \Delta E_{m\parallel}$, равная $0,98$, по сравнению с рассчитанной ранее. Поскольку экспериментальное измерение энергии миграции вакансий затруднено, то необходимо рассчитать энергию активации диффузии, которую возможно определить экспериментально. Энергия активации была найдена как сумма энергии миграции и энергии образования вакансий и оказалась равной $2,59$ эВ и $2,58$ эВ при миграции вакансии в базальной плоскости и между двумя базальными плоскостями, соответственно. Рассчитанные значения несколько больше, чем экспериментально полученные ($2,0$ эВ [33] и $1,27-2,39$ эВ [35], соответственно), но несколько меньше, чем значение $3,14$ эВ [34]. В то же время данные значения хорошо согласуются с результатами других теоретических расчетов ($2,57$ эВ при миграции вакансии в плоскости и $2,65$ эВ – перпендикулярно ей [31]). Отметим, что в [34] были исследованы образцы с малым количеством примесей, тогда как в работе [33] – менее чистые образцы. Результаты, приведенные в [35], являются средним арифметическим энергий активации при изучении поликристаллических титановых образцов.

Расчет энергетических барьеров методами из первых принципов в ячейках размером более $4 \times 4 \times 3$ представляет технически очень сложную задачу, так как для этого требуются очень большие вычислительные мощности. Использование метода погруженного атома (EAM) позволяет рассчитывать энергетические барьеры в ячейках с большим количеством атомов. В Таблице 16 представлены результаты других теоретических работ с использованием EAM в сравнении с полученными в этой работе данными с использованием

приближения GGA-PBE и ячейки $4 \times 4 \times 3$. Из таблицы 16 видно, что энергетические барьеры в Ti и Zr существенно различаются в различных работах, что объясняется зависимостью получаемых значений от точности EAM потенциала. В то же время низкое значение анизотропии характерно для всех рассмотренных работ, что согласуется с результатами, полученными для ячейки $4 \times 4 \times 3$.

Необходимо отметить, что анизотропия энергетических барьеров в Zn противоположна остальным рассмотренным металлам, что обусловлено различием соотношений c/a для рассмотренных металлов. Для Zn оно составляет 1,98, что значительно выше идеального значения 1,63 и свидетельствует о достаточно большом расстоянии между плоскостями. Таким образом, атому легче мигрировать между различными плоскостями и анизотропия диффузии в этом случае меньше единицы. Соотношение c/a других металлов (1,58, 1,58, 1,60 и 1,58 для Mg, Ti, Zr и Hf, соответственно) близко к идеальному значению, поэтому анизотропия в них проявляется значительно слабее.

Таблица 16 – Энергетические барьеры диффузии (эВ) в чистом титане в базальной плоскости (\perp) и вдоль направления [1-10-1] (\parallel) в настоящей работе (GGA) и в литературе с использованием метода погруженного атома (EAM)

	GGA			EAM			
	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	A_H	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	A_H	
Mg	0,40	0,41	1,03	0,35	0,35	1,00	[117]
Zn	0,38	0,25	0,66	-	-	-	
Ti	0,56	0,55	0,98	0,61	0,56	0,92	[117]
				0,80	0,83	1,04	[118]
				0,51	0,48	0,94	[119]
				0,65	0,65	1,00	[119]
Zr	0,54	0,61	1,13	0,72	0,67	0,93	[117]
				0,57	0,59	1,04	[120]
				0,77	0,82	1,06	[121]
Hf	0,95	1,00	1,05	0,98	0,90	0,92	[117]

Коэффициенты самодиффузии рассмотренных ГПУ-металлов рассчитывались при известных значениях энергетических барьеров аналогично работе [31] с использованием обменно-корреляционного потенциала GGA в ячейке размером $4 \times 4 \times 3$. При этом энергия образования вакансий не учитывалась. Полученные коэффициенты самодиффузии титана в сопоставлении с другими известными теоретическими результатами и экспериментальными данными представлены на рисунке 20. Видно, что значения коэффициентов вдоль двух направлений имеют очень близкие значения и почти перекрывают друг друга. Стоит отметить, что та же закономерность наблюдалась для Mg и Hf. Коэффициенты самодиффузии в этих металлах практически изотропны для различных направлений миграции в соответствии со слабой анизотропией рассчитанных энергетических барьеров (таблица 15) и согласуется с известными теоретическими и экспериментальными данными (рисунок 20).

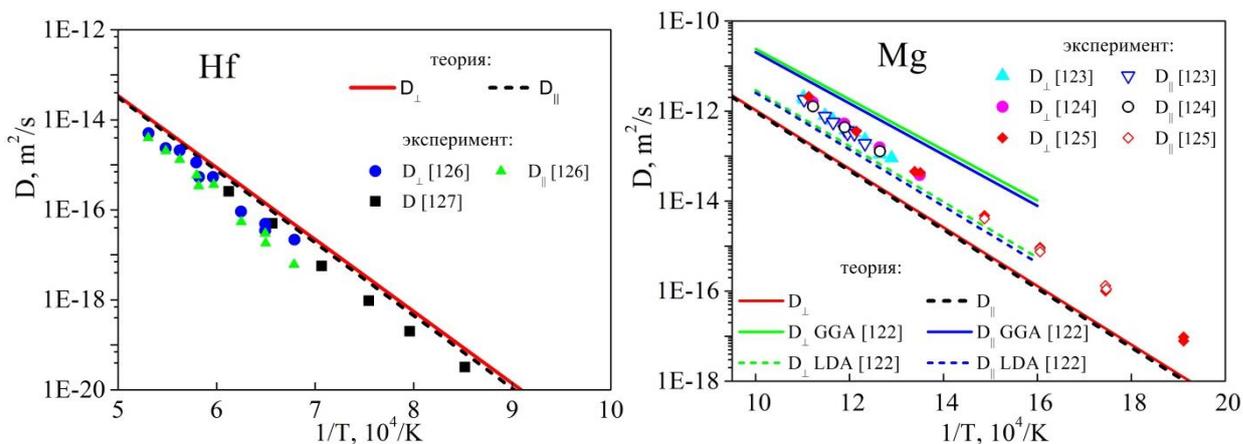


Рисунок 20. – Диаграмма Аррениуса для коэффициента самодиффузии в магнии и гафнии в базальной плоскости (D_{\perp}) и между двумя соседними плоскостями (D_{\parallel})

Для Ti экспериментально не изучалось различие между коэффициентами диффузии вдоль оси c и перпендикулярно ей (рисунок 21). В теоретической работе [31] было найдено, что диффузия в плоскости происходит быстрее, чем диффузия вдоль оси c . Причиной данного факта может являться то обстоятельство, что авторы выбрали для расчетов энергетических барьеров ячейку размером $3 \times 3 \times 2$, для которой было рассчитано более низкое значение

ΔE_m plane по сравнению с ΔE_m down (0,40 и 0,52 эВ). Напомним, что такая же тенденция была получена и в настоящем расчете (0,48 и 0,58 эВ) для соответствующей ячейки. Для Zn и Zr, обладающих высокой анизотропией энергетических барьеров, коэффициенты самодиффузии также обнаруживают достаточно высокую анизотропию (рисунок 22).

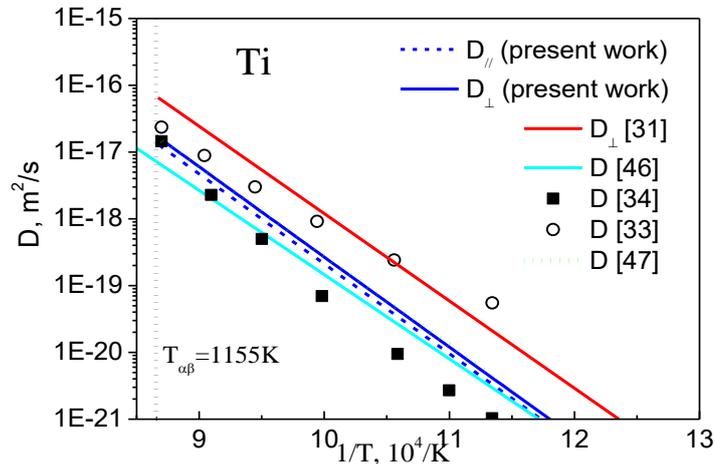


Рисунок 21 – Диаграмма Аррениуса для коэффициента самодиффузии в ГПУ титане в базальной плоскости (D_{\perp}) и между двумя соседними плоскостями (D_{\parallel})

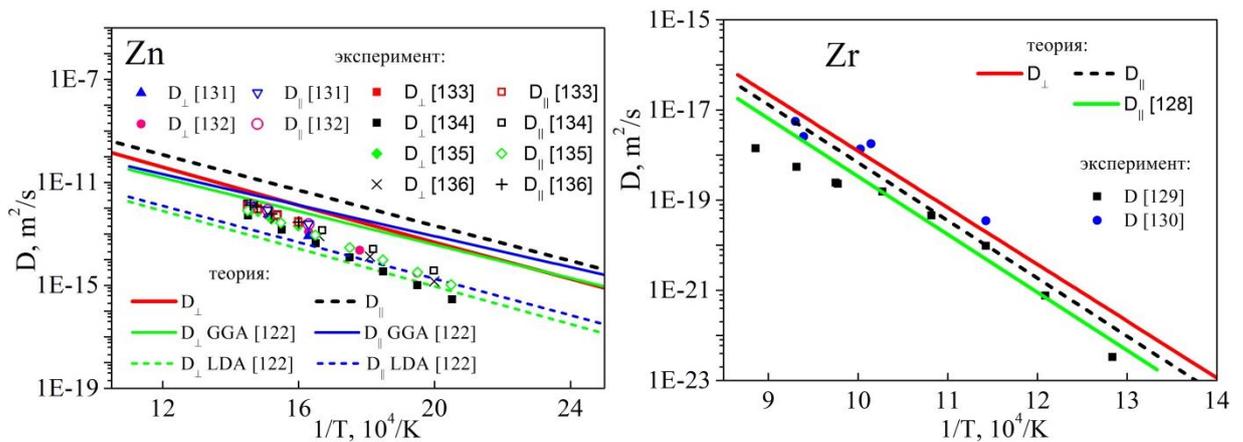


Рисунок 22. – Диаграмма Аррениуса для коэффициента самодиффузии в ГПУ цирконии и цинке в базальной плоскости (D_{\perp}) и между двумя соседними плоскостями (D_{\parallel})

В целом, рассчитанные коэффициенты самодиффузии для большинства рассмотренных ГПУ-металлов отличаются от экспериментальных значений в пределах одного порядка. Такое несоответствие является допустимым с учетом разброса экспериментальных значений. Для титана расхождение с

экспериментом составило около двух порядков, как и расхождение экспериментальных результатов, полученных в разных работах.

Разброс экспериментальных значений и расхождение теоретических и экспериментальных результатов могут быть обусловлены следующими факторами: 1) сложность подготовки экспериментальных образцов высокой чистоты (примеси, содержащиеся в реальных кристаллах, могут ускорять или замедлять диффузию атомов в кристалле, однако в настоящих расчетах влияние примесей не учитывалось); 2) в экспериментальных образцах различные структурные дефекты, такие как дислокации, также могут оказывать влияние на коэффициент самодиффузии (в настоящих расчетах влияние подобного рода дефектов также не учитывалось); 3) в расчетах рассматривался вакансионный механизма диффузии, тогда как в реальных материалах возможны другие механизмы, такие как диффузия дивакансий, которая может вносить свой вклад особенно при высоких температурах; 4) в настоящей работе для расчета частоты перескоков применялась упрощенная схема, поскольку расчет частоты колебаний невозможен для больших дефектных суперячеек. Это может приводить к ошибке в определении коэффициента диффузии менее одного порядка.

Анализ изменения расстояний между диффундирующим по вакансионному механизму вдоль различных направлений атомом и двумя его ближайшими соседями приведен на рисунке 23. Первым соседом при этом считался атом, находящийся в той же плоскости, что и мигрирующий атом, а вторым – находящийся в соседней базальной плоскости. Длины межатомной связи в начальной точке траектории оказались равны 2,846 Å до первого соседа и 3,017 Å до второго соседа при миграции в базальной плоскости и, соответственно, 2,922 Å и 2,856 Å при миграции между плоскостями. Как видно из рисунка 23а, при диффузии атома в плоскости длина связей уменьшается до середины пути до минимальных значений 2,538 Å до первого соседа и 2,900 Å до второго соседа, а затем вновь увеличивается до прежних значений. Данная тенденция не согласуется с результатами работы [31], в

которой было установлено, что длины связей по абсолютной величине также имеют локальный минимум в точке 3, тогда как их наибольшее уменьшение происходит в точках 2 и 4. Кроме того, диффузионный путь атома отклоняется от прямой линии на величину $0,165 \text{ \AA}$ а точке 3 в сторону первого ближайшего соседа, что согласуется с выводами работы [31].

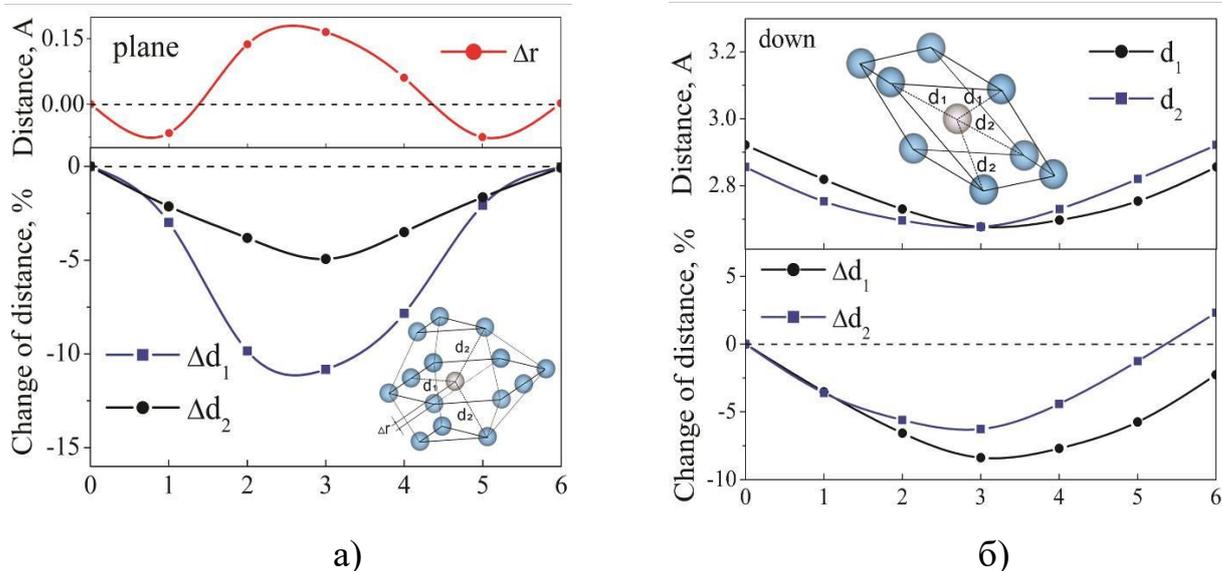


Рисунок 23 – Относительное изменение межатомных расстояний при миграции атома по вакансионному механизму в базальной плоскости (а) и между двумя соседними плоскостями (б)

При движении атома из одной базальной плоскости в другую наблюдается та же закономерность: длина межатомных связей уменьшается до $2,677 \text{ \AA}$ в седловой точке, а затем вновь увеличивается. Однако видно, что в конечной точке длины связей атома с ближайшими соседями не возвращаются к своим первоначальным значениям, а принимают начальные значения друг друга. Подобное изменение обусловлено симметричным движением атома между соседних плоскостей без каких-либо отклонений, в результате которого первые ближайшие соседи в соседней плоскости становятся вторыми в плоскости мигрирующего атома, и наоборот.

3.3. Влияние примесей на миграционные барьеры в титане

В титане в присутствии примеси замещения диффузия может происходить по вакансионному механизму двумя способами: миграция атома примеси или атомов титана. В первом случае, аналогично диффузии в чистом титане, примесный атом может диффундировать как в базальной плоскости ($1 \rightarrow X$ на рисунке 2), так и между двумя соседними плоскостями ($5 \rightarrow X$ на рисунке 2). В случае миграции атомов основного материала предполагается, что моновакансия будет «вращаться» вокруг примесного атома вдоль пути $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 2$ на рисунке 2.

Рассчитанные энергетические профили для диффузии вакансии в легированном марганцем титане представлены на рисунке 24. Видно, что наименьший энергетический барьер со значением 0,03 эВ соответствует пути $2 \rightarrow 4$, а наибольший – пути $5 \rightarrow X$ (0,68 эВ). В последнем случае происходит миграция атома марганца по вакансионному механизму между двумя соседними плоскостями в направлении $[1-10-1]$. Это соответствует миграционному пути “down” в случае самодиффузии титана, однако полученное значение для примеси на 0,13 эВ больше, чем для титана. В случае диффузии примесного атома в базальной плоскости по пути $1 \rightarrow X$ также наблюдается относительно большое значение диффузионного барьера, равное 0,57 эВ. Видно, что, как и в чистом титане, имеется «плато» в середине миграционного пути, при этом значение диффузионного барьера лишь на 0,01 эВ больше. Таким образом, диффузия примесного атома марганца в титане энергетически менее выгодна по сравнению с самодиффузией титана.

Наиболее энергетически предпочтительной в легированном марганцем титане является миграция вакансии вдоль пути $2 \rightarrow 4$ между двумя соседними атомными плоскостями вблизи примеси замещения. Энергетический профиль при этом имеет нестандартный вид, а седловая точка соответствует изображению 1. Кроме того, из рисунка 24 видно, что в точке 5 находится локальный минимум энергии системы вдоль данного миграционного пути. В

случае миграции вакансии в плоскости наименьший энергетический барьер соответствует диффузионному пути 4→5 и имеет лишь незначительно большее значение, чем вдоль пути 2→4. При этом миграция вакансии идет в соседней к примесному атому базальной плоскости на кратчайшем расстоянии от него. Поскольку диффузионные пути 5→6, 6→7 и 8→2 эквивалентны 2→4, а путь 7→8 аналогичен пути 4→5, то наиболее энергетически предпочтительным путем диффузии в титане в присутствии примеси замещения марганца является «вращение» вакансии вокруг примесного атома вдоль пути 2→4→5→6→7→8→2. Энергетический профиль данного пути представлен на рисунке 25.

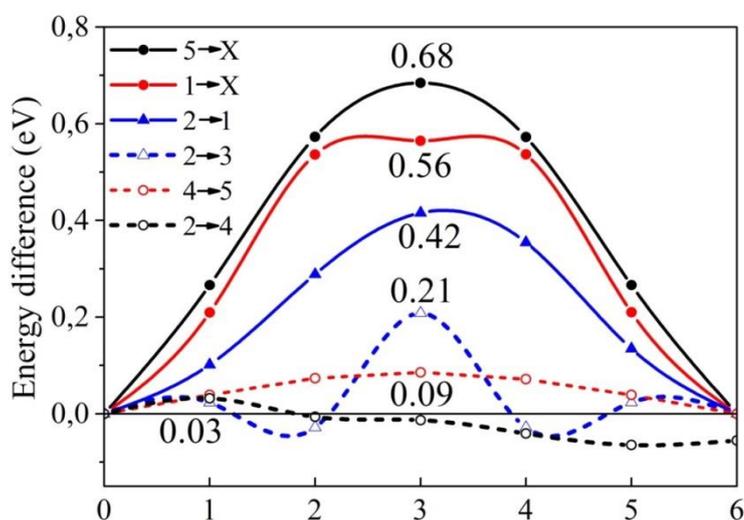


Рисунок 24 – Энергетические профили диффузионных путей в легированном титане вдоль различных направлений

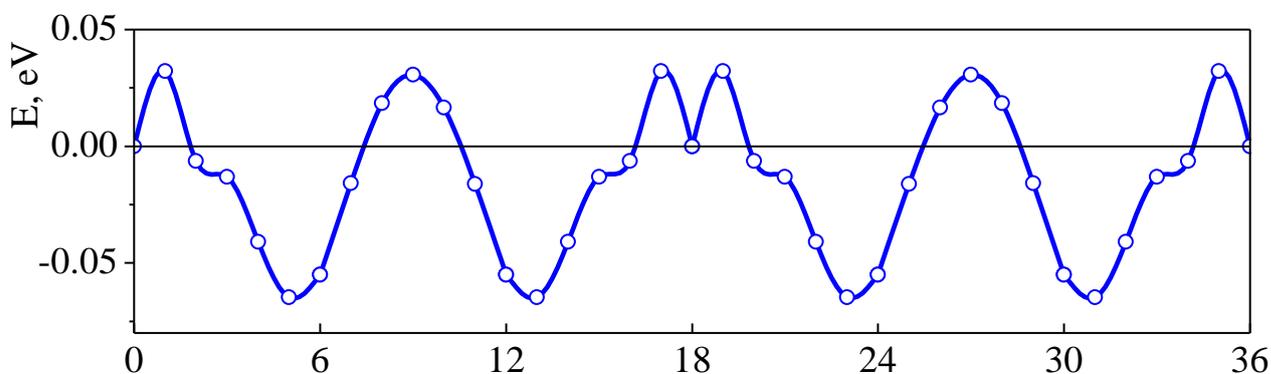


Рисунок 25 – Энергетический профиль наиболее предпочтительного диффузионного пути вакансии в титане в присутствии примеси замещения марганца

Таким образом, в легированном марганцем титане вакансия диффундирует вокруг атома примеси по замкнутой траектории $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 2$. При этом максимальная высота энергетического барьера составляет $\sim 0,09$ эВ, что значительно ниже барьера самодиффузии в чистом титане (0,55 эВ).

3.4. Изменение электронной структуры чистого титана в процессе самодиффузии

Одним из важных факторов, определяющих диффузионные свойства материала, является его электронная структура и ее изменения, происходящие при образовании и миграции вакансий или других дефектов вдоль различных направлений. На рисунке 26 показаны локальные плотности электронных (ПЭС) состояний атома титана, диффундирующего в двух направлениях, в начальном положении и в седловой точке, а также приведены ПЭС атома титана вдали от дефекта. Видно, что, независимо от направления миграции, плотности электронных состояний в начальном положении практически идентичны состояниям атомов в бездефектном титане.

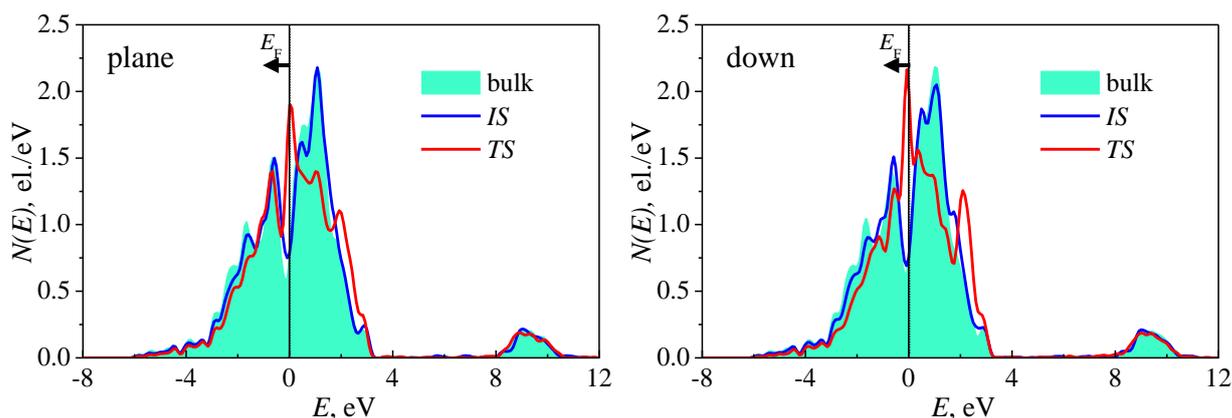


Рисунок 26 – Плотности электронных состояний атомов титана при самодиффузии по вакансионному механизму в начальном положении (*IS*) и в седловой точке (*TS*) в сопоставлении с ПЭС объемного атома титана

В то же время в седловой точке резко возрастает плотность электронных состояний на уровне Ферми (на 1,12 эл./эВ при миграции в плоскости и на 1,23 эл./эВ при миграции между базальными плоскостями), уменьшается число незанятых состояний, при этом появляется пик состояний, локализованный при энергиях ~ 2 эВ. Резкий пик незанятых электронных состояний при энергии $\sim 1,2$ эВ (показан стрелками на рисунке 31) при диффузии атома титана вдоль любого направления смещается на ~ 1 эВ в сторону уровня Ферми вследствие перераспределения электронных состояний.

На рисунке 27 представлено распределение электронной плотности при диффузии атома титана по вакансионному механизму в начальной и седловой точках. Видно, что при удалении атома происходит нарушение межатомной химической связи, однако «хвосты» электронной плотности стекаются к вакансии (рисунок 28). Происходит существенное уменьшение заряда в области вакансии, однако при смещении атома в седловую позицию (рисунок 28б) эта область уменьшается и образуется новая за мигрирующим атомом.

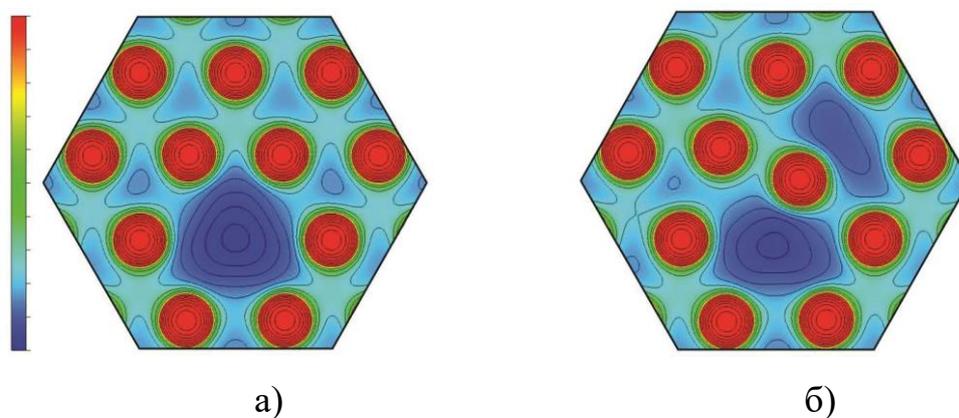


Рисунок 27 – Распределение электронной плотности в системе с вакансией в начальной позиции диффузионного пути (а) и в седловой точке (б)

Из рисунка 28, на котором приведена разность равновесной и несамосогласованной электронных плотностей в двух точках, видно, что все шесть близлежащих к вакансии атомов дают вклад в заряд, локализованный практически в сфере.

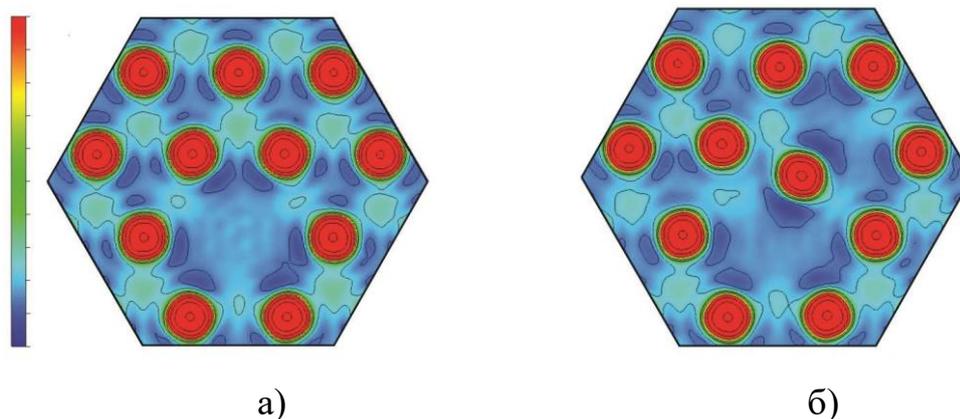


Рисунок 28 – Разность равновесной и несамосогласованной электронных плотностей в начальной точке диффузионного пути (а) и в седловой точке (б)

Небольшая неоднородность зарядовой плотности внутри сферы обуславливается тем фактом, что вклад в заряд дает не только первая координационная сфера, но и последующие сферы. При нахождении атома титана в седловой точке распределение зарядовой плотности в области вакансии становится более неоднородным (рис 27б, 28б), так как в этом случае вклад в заряд дают уже только пять атомов на первой координационной сфере.

3.5. Влияние примесей замещения на электронную структуру титана в процессе самодиффузии

Примеси, как и вакансии, также могут существенно влиять на электронную структуру материала и его диффузионные свойства. На рисунке 29 представлены локальные плотности электронных состояний атомов марганца и титана в начальной позиции, в седловой точке при диффузии по вакансионному механизму вдоль различных направлений, а также атома титана вдали от примеси. Практически для всех рассмотренных направлений миграции атомов как основного материала, так и примеси локальные ПЭС марганца при переходе между различными позициями изменяются слабо, за исключением пути 2→3. В последнем случае наблюдается сдвиг локальных ПЭС марганца в сторону отрицательных энергий на ~1 эВ.

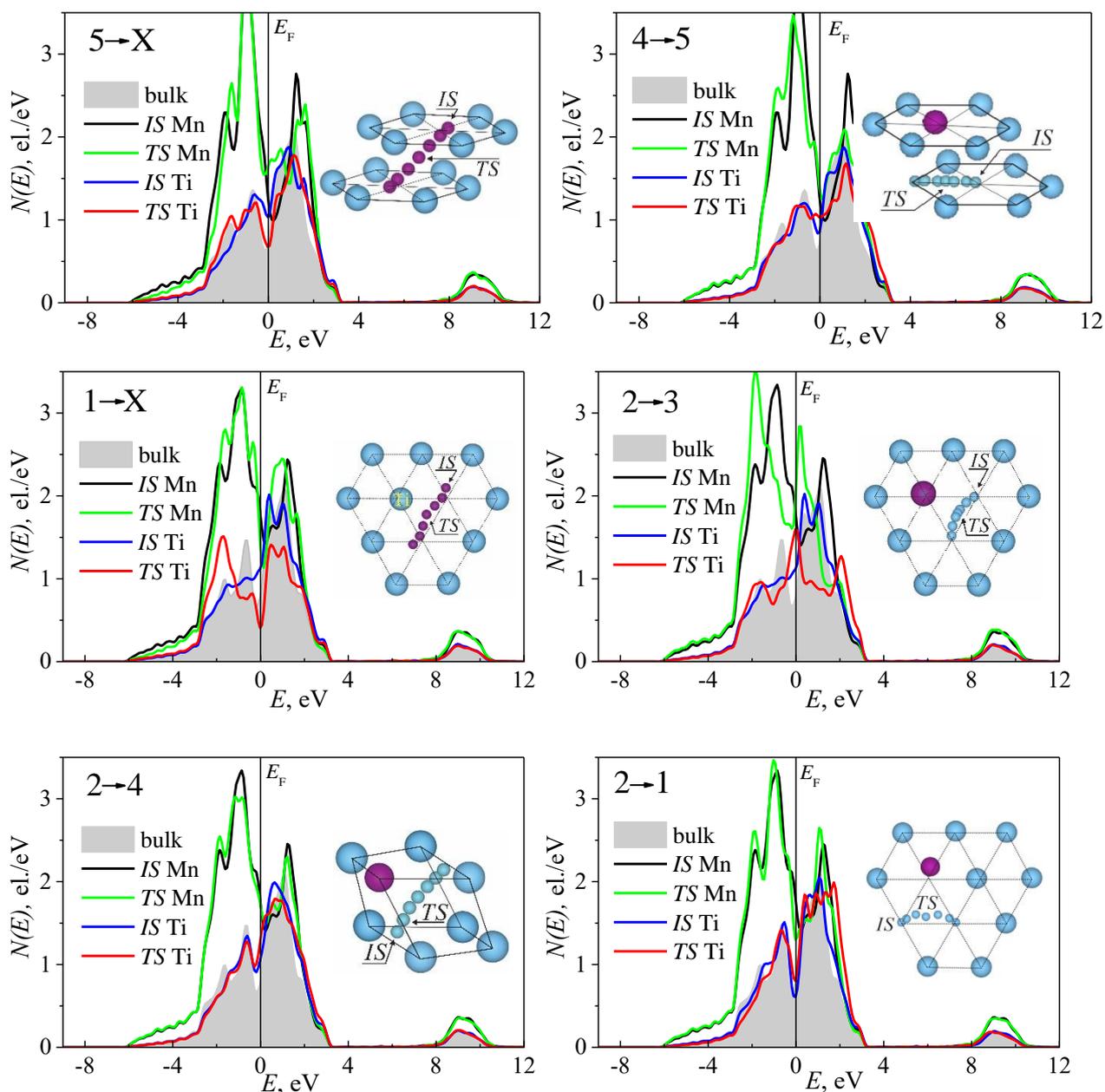


Рисунок 29 – Локальные плотности электронных состояний примесных атомов марганца и ближайших к ним атомов титана в начальной (IS) и седловой (TS) точках диффузионного пути в сравнении с ПЭС атомов титана в объеме

Отметим, что хотя подобное смещение ПЭС марганца наблюдается и для других путей, однако выражено значительно слабее. В случае титана изменения его локальных ПЭС при переходе вакансии из начального положения в седловую точку более значительны. Из рисунка 29 видно, что при миграции атома Mn в плоскости по пути $1 \rightarrow X$ происходит частичное заполнение состояний атома титана, ближайшего к примеси, и соответствующее смещение состояний титана под уровень Ферми. В этом

случае формируется новый пик электронных состояний атома титана в районе энергий -2 эВ. В случае диффузии атомов титана вдоль путей $2 \rightarrow 4$ и $4 \rightarrow 5$ в присутствии атома марганца на рисунке 29 не наблюдается значительных изменений электронной структуры. Напомним, что данные диффузионные пути $2 \rightarrow 4$ и $4 \rightarrow 5$ являются наиболее энергетически выгодными.

В отличие от остальных рассмотренных путей миграции как примесных, так и собственных атомов в титане, при диффузии вдоль пути $2 \rightarrow 3$ наблюдается значительное увеличение числа электронных состояний на уровне Ферми на $0,47$ эл./эВ. В целом, диффузионные пути с наименьшим диффузионным барьером характеризуются незначительным изменением электронной структуры при прохождении седловой точки. Более того, при диффузии вдоль большинства рассмотренных путей (за исключением пути $2 \rightarrow 3$) происходит уменьшение числа электронных состояний атомов титана на уровне Ферми. В то же время в чистом титане их число при прохождении атомом Ti седловой точки, наоборот, увеличивалось на $1,12$ эл./эВ при миграции в плоскости (0001) и на $1,23$ эл./эВ при миграции между соседними плоскостями, что указывает на нестабильность таких конфигураций.

На рисунке 30 представлена разность равновесных и несамосогласованных зарядовых плотностей титана с примесью марганца в начальной и седловой точках диффузионного пути атомов титана или марганца в плоскости (0001). Видно, что при диффузии вакансий вблизи примесного атома сохраняются закономерности, установленные для самодиффузии в чистом титане: при удалении атома титана происходит нарушение межатомной химической связи, однако «хвосты» электронной плотности стекаются к вакансии. Таким образом, происходит уменьшение заряда в области вакансии.

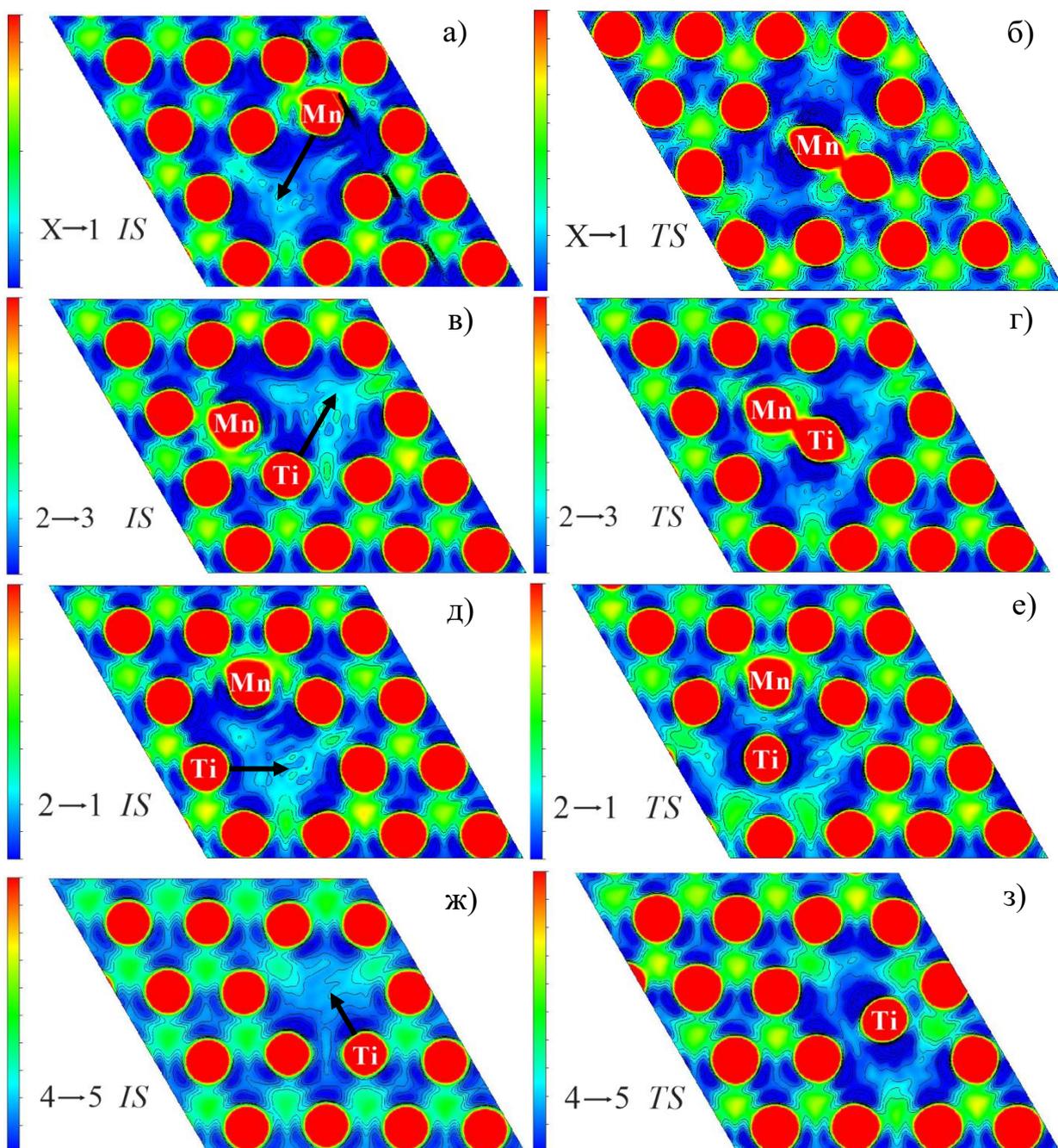


Рисунок 30 – Разность равновесной и несамосогласованной зарядовых плотностей в α -Ti, легированном марганцем, и с вакансией вблизи примеси в начальном положении (слева) и в седловой точке (справа) при миграции атома марганца (а,б), при миграции вакансии вдоль пути 2→3 (в,г), вдоль 2→1 (д,е) и вдоль 4→5 (ж,з) в плоскости (0001)

При смещении мигрирующего атома марганца или титана в транзитную позицию эта область уменьшается, но образуется новая за мигрирующим атомом. Все шесть близлежащих к вакансии атомов дают вклад в заряд, локализованный практически в сфере. Однако в легированном титане

заряд аккумулируется между атомом марганца и тремя ближайшими атомами титана, вследствие чего область опустошения заряда вблизи вакансии увеличивается. В то же время при миграции атома титана вдоль $4 \rightarrow 5$ в плоскости, соседней с плоскостью атома марганца, атом примеси не оказывает существенного влияния на распределение заряда.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в легированном титане диффузионные пути с наименьшим энергетическим барьером характеризуются незначительным изменением электронной структуры при прохождении атомом титана или примеси седловой точки. Кроме того, заряд аккумулируется между атомом марганца и тремя ближайшими атомами титана, вследствие чего область опустошения заряда вблизи вакансии увеличивается.

Глава 4. Механизмы самодиффузии в TiNi

4.1 Расчет энергий образования точечных дефектов при конечных температурах

Как следует из литературного обзора, энергия активации при самодиффузии является суммой энергии миграции и энергии образования вакансии. Имеющиеся теоретические расчеты [69,73,78,79] энергии образования никелевой вакансии завышают ее значение. В этой связи в настоящей работе были рассчитаны энергии образования ряда точечных дефектов в никелиде титана при стехиометрическом соотношении компонентов, при этом варьировался размер суперячейки. Полученные результаты представлены в Таблице 17. Кроме энергий образования (E_f) в Таблице 17 приведены так называемые “raw-энергии” (E^{raw}) для вакансий, антиструктурных дефектов на обеих подрешетках и swar-дефекта (или дефекта атомного обмена), рассчитанные для основного состояния. Значения E^{raw} находились как разница между полными энергиями структуры с точечным дефектом и идеальной структуры. Энергия образования вакансий рассчитывалась по формуле:

$$E_f = E_{def} + E_{Me} - E_{id}, \quad (66)$$

где E_{def} – полная энергия системы, содержащей дефект, E_{Me} – энергия кристаллического титана или никеля в ГПУ и ГЦК структурах соответственно, E_{id} – полная энергия идеальной системы. В случае антиструктурного дефекта (Ti_{Ni}) энергия образования дефекта титана на никелевой подрешетке (Ti-antisite) вычислялась по следующей формуле:

$$E_f(Ti_{Ni}) = E_{def} + E_{Ni} - E_{Ti} - E_{id}. \quad (67)$$

Подобное выражение использовалось для никелевого антиструктурного дефекта (Ni_{Ti}). Энергия образования swar-дефекта рассчитывалась как разница между полными энергиями системы с дефектом и идеальной системы аналогично E^{raw} . Отметим, что в Таблице 17 приведены значения, полученные с учетом полной схемы оптимизации ячейки, в которой учитывалось изменение

объема и формы, а также релаксация атомных позиций. Кроме того, значение энергии атома никеля рассчитывалось для ферромагнитного состояния. Полученные значения лишь незначительно отличаются от полученных ранее в работе [79], в которой пренебрегали изменением объема и учитывали лишь релаксацию позиций.

Таблица 17 – Энергии образования (E_f) и raw-энергии (E^{raw}) точечных дефектов в никелиде титана (эВ) в зависимости от количества атомов (N) в ячейке

дефект	N -число атомов	Размер ячейки	E^{raw} (эВ)	E_f (эВ)	E_f (эВ) [79]
V_{Ti}	16	(2×2×2)	9,73	1,97	2,16
	54	(3×3×3)	8,94	1,17	
	128	(4×4×4)	8,03	0,27	
V_{Ni}	16	(2×2×2)	7,18	1,61	1,64
	54	(3×3×3)	6,43	0,86	
	128	(4×4×4)	6,97	1,40	
Ni_{Ti}	16	(2×2×2)	2,59	0,39	0,46
	54	(3×3×3)	1,66	-0,53	
	128	(4×4×4)	0,16	-2,03	
Ti_{Ni}	16	(2×2×2)	-1,29	0,90	-0,96
	54	(3×3×3)	-1,34	0,86	
	128	(4×4×4)	-1,34	0,86	
swap	16	(2×2×2)	0,77	0,77	0,78
	54	(3×3×3)	0,29	0,29	
	128	(4×4×4)	-0,70	-0,70	

Из Таблицы 17 видно, что наиболее энергетически выгодным является антиструктурный дефект никеля на титановой подрешетке, имеющий энергию, равную 0,39 эВ в случае суперячейки (2×2×2), и отрицательную энергию образования для суперячеек (3×3×3) и (4×4×4). Энергия образования титановых вакансий, необходимых для возникновения такого типа дефектов, имеет большее значение, чем для никелевой вакансии. Однако разность между энергиями образования вакансий (0,36 эВ) в случае ячейки (2×2×2) практически в два раза больше, чем 0,19 эВ, измеренная в работе [67]. Следует отметить, что при образовании титановой вакансии она тут же занимает ближайшим атомом никеля. Таким образом, в $TiNi$ должны присутствовать в основном никелевые вакансии. Отметим, что swap-дефекты также имеют небольшую

энергию образования, однако их наличие приводит к разупорядочению сплава, так что подобные дефекты должны быть скомпенсированы и не могут являться основой диффузионного механизма. Таким образом, с большей вероятностью будет проходить диффузия атомов никеля, так как даже титановые вакансии могут быть заняты ближайшими к ним атомами никеля. Следует отметить, что обнаруженное изменение энергии образования ряда дефектов (в нашем случае титановой вакансии, никелевого антиструктурного дефекта и дефекта атомного обмена) с увеличением размера суперячейки отмечалось ранее в работе [76] для FeAl. Однако в данной работе авторы рассмотрели сравнительно маленькие ячейки, содержащие 8, 16 и 32 атома, поэтому изменения в E_f были не столь значительные. Авторы объясняли их несколькими причинами, которые отмечались ранее в литературном обзоре. В частности одной из причин может быть изменение электронной структуры при образовании дефекта. Авторы сделали вывод, что ячейка $(2 \times 2 \times 2)$ лучше всего воспроизводит экспериментальные данные.

Были рассчитаны также энергии образования дефектов в сплавах, обогащенных титаном или никелем согласно модели, представленной в работе Мишина с соавторами [83]. Полученные результаты в сопоставлении с результатами другой теоретической работы [73] приведены в Таблице 18. Отметим, что результаты приведены для суперячейки $(2 \times 2 \times 2)$ как и в работе [73]. Энергии образования точечных дефектов в этом случае были рассчитаны как

$$\begin{aligned}
 E_f(V_{Ni}) &= E^{raw} + \mu(Ni), \\
 E_f(V_{Al}) &= E^{raw} + \mu(Ti), \\
 E_f(Ni_{Ti}) &= E^{raw} + \mu(Ti) - \mu(Ni), \\
 E_f(Ti_{Ni}) &= E^{raw} + \mu(Ni) - \mu(Ti),
 \end{aligned}
 \tag{68}$$

где $\mu(Ni)$ и $\mu(Ti)$ – химические потенциалы никеля и титана в TiNi, удовлетворяющие следующему термодинамическому соотношению:

$$\mu(Ti) + \mu(Ni) = \mu(TiNi).
 \tag{69}$$

Из Таблицы 18 видно, что в обогащенном титаном сплаве наименьшей энергией образования обладают антиструктурные дефекты титана на никелевой подрешетке, а наибольшей – титановые вакансии. В обогащенном никелем сплаве наиболее энергетически выгодным является образование антиструктурных дефектов никеля, как и в сплаве стехиометрического состава. Кроме того, в случае обогащенного никелем сплава энергии образования вакансий на обеих подрешетках практически одинаковые. Таким образом, с увеличением в сплаве концентрации атомов какого-либо сорта становится более энергетически выгодным образование антиструктурных дефектов преобладающего сорта и менее выгодным образование вакансий на их подрешетке. В то же время энергии образования никелевых вакансий во всех случаях ниже либо сравнимы по величине с энергиями образования титановых вакансий. Результаты для сплава TiNi стехиометрического состава, полученные по методике, предложенной в работе [83], в целом находятся в согласии с результатами теоретической работы [73], хотя незначительно отличаются на ~0,1-0,3 эВ. Однако, если в работе [73] энергии образования антиструктурных дефектов были практически равными (Таблица 18), то в настоящем расчете энергия никелевого антиструктурного дефекта существенно меньше, чем титанового антиструктурного дефекта. Последнее может быть связано с тем фактом, что в методике [83] не учитывается энтропийный вклад в энергию образования дефектов. В этой связи можно воспользоваться методикой, предложенной в работе [76], которая позволяет рассчитать эффективные энергии образования точечных дефектов для конечных температур с учетом конфигурационной энтропии (61,62).

На рисунке 31 приведены значения эффективных энергий образования, рассчитанные для трех температур (0, 500 и 1000 К) при отклонении сплава от стехиометрии. В случае сплава стехиометрического состава результаты представлены также в Таблице 18. Видно, что эффективные энергии всех дефектов находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в работе [73]. Напомним, что в последней, как было показано в параграфе 2.3

использовался параметр дальнего порядка [77]. Таким образом, в целом оба подхода [76,77] дают близкие результаты. Напомним, что химические потенциалы, как показано ранее, в обоих методах определяются на основе решения системы трансцендентных уравнений (56) и (61). В работе [76] предлагается приближенное решение данных уравнений, а в [77] – точное решение уравнений итерационными методами. Кроме того, в [77] предлагается также ввести поправку, связанную с параметром дальнего порядка, хотя для сплавов с высокой энергией разупорядочения он равен 1 в широком интервале температур.

Таблица 18 – Энергии образования (E_f) и raw-энергии (E^{raw}) точечных дефектов в никелиде титана (эВ) в зависимости от концентрации титана и никеля, рассчитанные по методике из работы [83], символом * показаны результаты, полученные по методике [76]

	$\mu(\text{Ni})$	$\mu(\text{Ti})$	V_{Ni}	V_{Ti}	Ni_{Ti}	Ti_{Ni}
E^{raw}	–	–	7,18	9,73	2,59	-1,23
E_f (Ti-обогащенный)	-6,26	-7,76	0,91	1,97	1,09	0,265
E_f (стехиометрический)	-5,92	-8,11	1,26	1,62	0,40	0,96
			1,13*	1,75*	0,65*	0,65*
			1,09[73]	1,74[73]	0,65[73]	0,64[73]
E_f (Ni-обогащенный)	-5,72	-8,31	1,46	1,43	0,00	1,35

Из рисунка 31 видно, что при отклонении состава сплава от стехиометрического наименьшую энергию образования имеют антиструктурные дефекты: для обогащенной Ti области – антиструктурный дефект титана, для обогащенной Ni области – антиструктурный дефект никеля. Используя полученные значения эффективных энергий образования точечных дефектов, можно оценить равновесную концентрацию этих дефектов по следующей формуле:

$$c = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right). \quad (70)$$

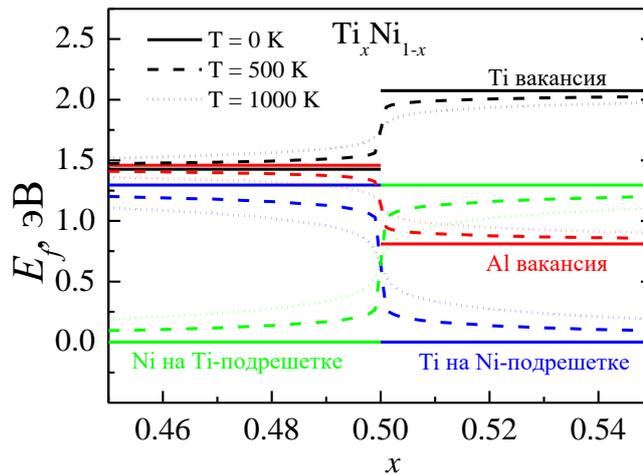


Рисунок 31 – Эффективные энергии образования точечных дефектов в сплаве TiNi для различных температур и при отклонении состава сплава от стехиометрии

На рисунке 32 приведены результаты таких расчетов при температуре 500 К и 1000 К. Видно, что для обогащенного никелем сплава никелевые антиструктурные дефекты являются доминирующими. Как было показано экспериментально, избыток Ni хорошо растворяется в сплаве TiNi, а образование дополнительных фаз-преципитатов с другой кристаллической структурой практически не происходит, что позволяет существовать метастабильному Ni-обогащенному сплаву TiNi с B2-структурой и значительно понижает температуру мартенситного превращения [137-139].

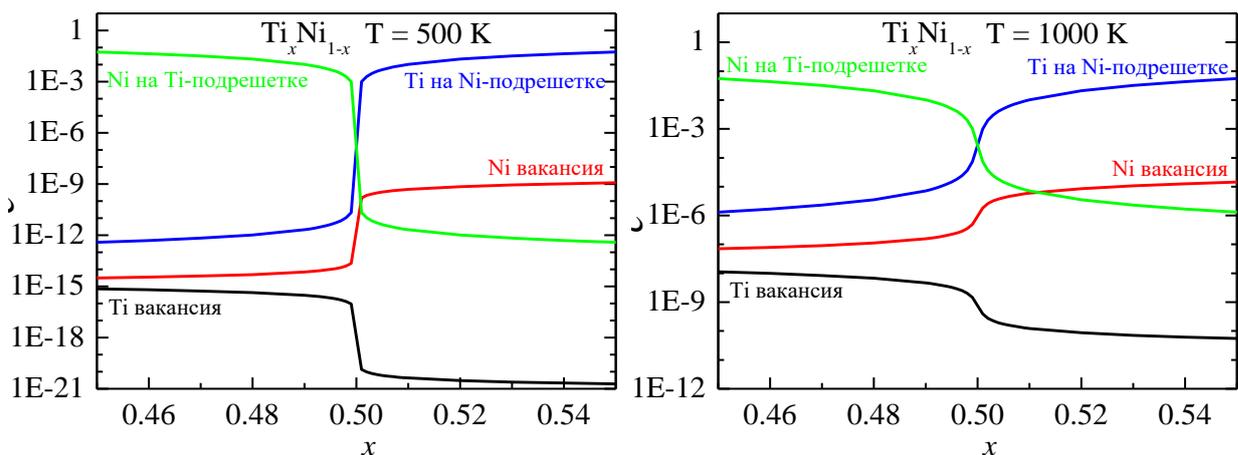


Рисунок 32 – Равновесная концентрация точечных дефектов в сплаве B2-TiNi для 500 К и 1000 К, а также при отклонении состава сплава от стехиометрии

Для обогащенной титаном области основным дефектом также является антиструктурный дефект, но уже Ti атомов на подрешетке Ni. Отметим, что

избыток титана в сплаве TiNi приводит к образованию преципитата Ti₂Ni даже при незначительном превышении содержания Ti в сплаве выше 50 ат.%. Из рисунка 32 видно, что в Ti-обогащенном сплаве с увеличением температуры увеличивается доля вакансий на Ni подрешетке. Данное заключение согласуется с экспериментальными данными [140,141], согласно которым при высоких температурах Ni вакансии могут быть энергетически предпочтительными.

4.2. Влияние ключевых параметров на энергетические характеристики диффузии

Для нахождения оптимальных параметров при исследовании диффузионных свойств TiNi были проведены тестовые расчеты энергетических барьеров миграции вакансии по титановой и никелевой подрешеткам в зависимости от размера ячейки и количества *k*-точек. Результаты данных тестов представлены на рисунке 33.

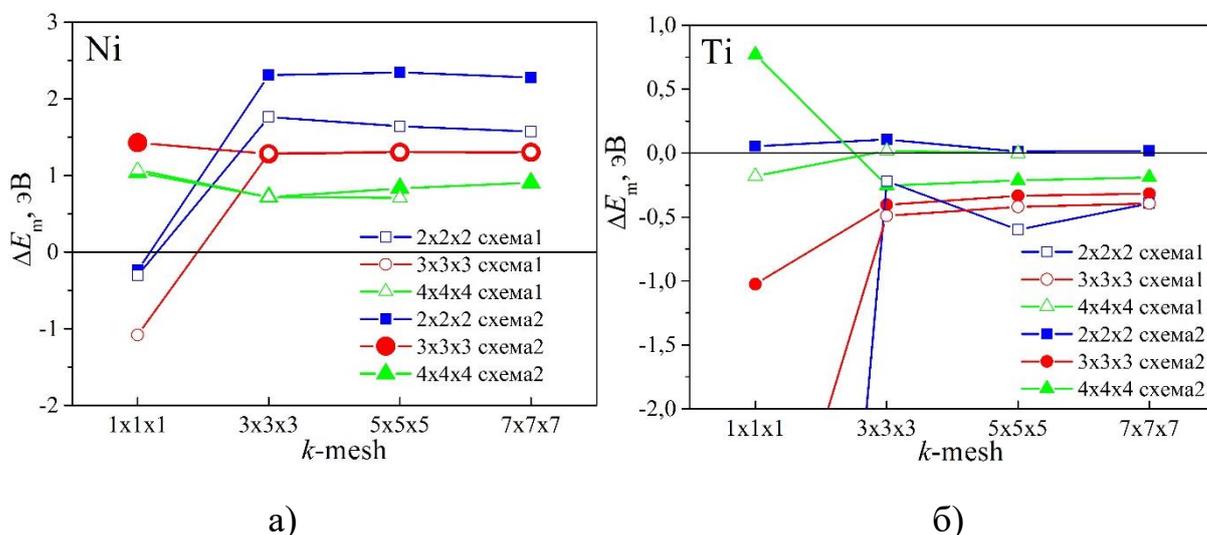


Рисунок 33 – Значения энергетических барьеров диффузии вакансии в TiNi по подрешеткам никеля (а) и титана (б) в зависимости от количества атомов в ячейке и используемых *k*-точек, а также типа оптимизации ячейки

Из рисунка 33 видно, что сетка *k*-точек размером 3×3×3 является достаточной для получения корректных результатов и дальнейшее увеличение её размера приводит лишь к незначительным изменениям энергетических

барьеров практически во всех случаях. Отметим, что обозначения схема 2 и схема 1 на рисунке 38 соответствуют двум процедурам оптимизации суперячейки. В первом случае проводится только релаксация атомных положений при миграции вакансии, но объем ячейки и ее форма фиксируются. Во втором случае релаксация атомных положений проводится наряду с учетом изменения объема и формы ячейки. Из рисунка 33 видно, что процедура релаксации существенно влияет на величину барьеров, тогда как с увеличением размера ячейки это влияние существенно ослабевает в случае миграции вакансии по никелевой подрешетке, хотя остается значительным для диффузии вакансии по титановой подрешетке. К сожалению, дальнейшее увеличение размера ячейки приводит к значительному увеличению вычислительных затрат и невозможно на доступных суперкомпьютерах. Таким образом, наиболее оптимальной для изучения диффузии в никелиде титана, согласно полученным данным, является суперячейка размером $(3 \times 3 \times 3)$, содержащая 27 атомов титана и 27 атомов никеля. В этом случае влияние процедуры релаксации также минимально. Отметим, что значение барьера миграции вакансии по никелевой подрешетке (1,28 эВ), полученное для суперячейки размера $(3 \times 3 \times 3)$, находится в согласии со значением 1,272 эВ из работы [71], в которой расчеты проводились для ячейки, содержащей 1024 атома. Напомним, что при этом использовался полуэмпирический подход. В то же время данное значение почти в два раза больше, чем полученное из эксперимента по аннигиляции позитронов (0,7 эВ [67]). Хотя с увеличением размера ячейки до $(4 \times 4 \times 4)$ значение энергетического барьера становится равным 0,72 эВ, что находится в хорошем согласии с экспериментом, однако при больших размерах ячеек энергии образования некоторых точечных дефектов становятся отрицательными, а значение для никелевой вакансии осциллирует: уменьшается в случае ячейки $(3 \times 3 \times 3)$ и возрастает для ячейки $(4 \times 4 \times 4)$. Кроме того, с увеличением размера ячейки значение энергетического барьера миграции вакансии по титановой подрешетке существенно понижается с увеличением размера ячейки и становится отрицательным, что свидетельствует о безбарьерном характере

диффузии, что находится в противоречии с экспериментом [67]. Как отмечалось выше, титановые вакансии в TiNi практически отсутствуют, вследствие чего диффузия по титановой подрешетке не может рассматриваться как основной диффузионный механизм в никелиде титана.

Принимая во внимание литературные данные, согласно которым ячейки размером $(2 \times 2 \times 2)$ позволяют получить более корректные значения точечных дефектов [76], а также хорошее согласие полученных значений энергий образования дефектов с результатами работы [73], нами была выбрана для изучения механизмов диффузии ячейка данного размера. Хотя в этом случае значения барьеров являются завышенными, однако результаты расчетов могут способствовать пониманию механизмов самодиффузии и тенденции в изменении барьеров в зависимости от механизма диффузии.

4.3 Механизмы самодиффузии в TiNi

Возможные миграционные пути вакансии в TiNi представлены на рисунке 2б. В настоящей работе рассматривалась диффузия вакансии по подрешеткам каждого из компонентов сплава как по вторым координационным сферам (NNN-механизм), так и по первым координационным сферам с образованием антиструктурных дефектов (NN-механизм). Рассчитанные энергетические барьеры представлены на рисунке 34. Кроме миграции вакансии по титановой подрешетке по вторым координационным сферам, низкое значение диффузионного барьера было получено в случае миграции атома никеля в титановую вакансию. При этом энергетический минимум для этого пути расположен в конечной точке, что указывает на предпочтительность образования антиструктурных дефектов никеля (Ni_{Ti}). Обратный диффузионный путь атома титана в никелевую вакансию требует большую энергию. Как видно из рисунка 34 наибольшее значение барьера соответствует миграции вакансии по никелевой подрешетке на вторую координационную сферу (1,64 эВ). Отметим, что это значение получено для оптимизационной

схемы с учетом полной релаксации ячейки и атомных позиций. В этом случае значение энергетического барьера лишь на 0,37 эВ больше, чем в работе [71].

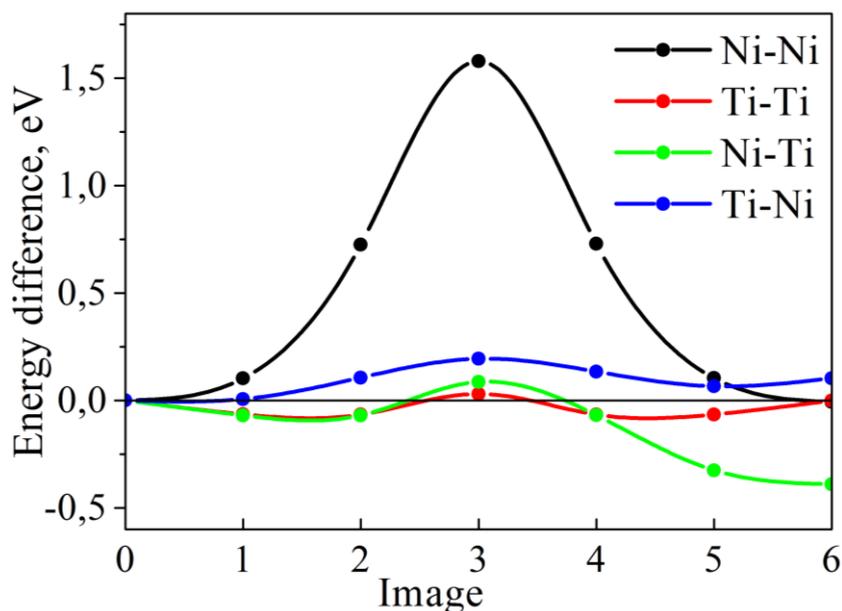


Рисунок 34. – Энергетические барьеры диффузии в TiNi вдоль различных направлений

Таким образом, можно сделать вывод, что элементарный акт диффузии в TiNi представляет собой миграцию вакансии из никелевого узла в вакансионный узел в первой координационной сфере, т.е. с образованием антиструктурного дефекта никеля. Как отмечалось выше, в интерметаллических соединениях диффузия вакансий по ближайшим соседям приводила бы к разупорядочению сплава из-за образования этих антиструктурных дефектов. Поэтому считается, что время жизни вакансии на титановой подрешетке мало и она диффундирует в узел на никелевой подрешетке во второй координационной сфере от начального узла.

Для объяснения диффузионного механизма в В2-сплавах наряду с моделью прыжков по собственной подрешетке по вторым координационным сферам (NNN) предлагаются различные циклические механизмы миграции вакансии, такие как трехдефектная модель, модель циклических шести прыжков, модель циклических четырех прыжков и модель антиструктурного моста. В никелиде титана шестипрыжковая модель не является выгодной, поскольку активационный объем практически равен нулю [60]. На рисунке 35

показаны энергетические барьеры для миграции вакансии по модели циклических четырех прыжков в различных направлениях, схема которой представлена на рисунке 11. Видно, что при диффузии вакансии по четырехпрыжковому механизму как в плоскости (flat), так и в различных плоскостях (bent) энергетический барьер диффузии значительно меньше (на 0,5 эВ для flat и на 0,4 эВ для bent), чем при миграции вакансии по никелевой подрешетке. Наименьшее значение барьера, равное 1,11 эВ, рассчитано при диффузии никелевой вакансии в плоскости. В этом случае в середине диффузионного пути имеется локальный максимум, а две седловые точки расположены симметрично относительно него. В конечной точке первого и третьего из четырех прыжков наблюдаются минимумы, соответствующие перескоку атома титана в никелевую вакансию и образованию антиструктурного дефекта на никелевой подрешетке. При миграции вакансии согласно данной модели в различных плоскостях (bent) энергетический барьер имеет несколько большее значение 1,23 эВ, а в середине диффузионного пути наблюдается локальный минимум.

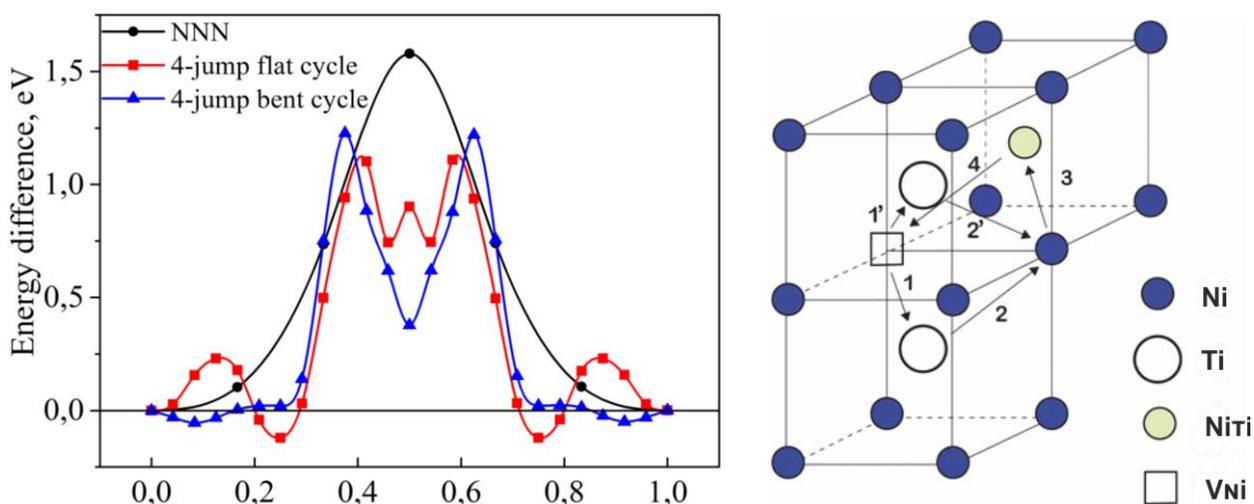


Рисунок 35. – Энергетические барьеры диффузии в TiNi при миграции в соответствии с четырехпрыжковой моделью в плоскости (4-jump flat cycle, 1→2→3→4) и в различных плоскостях (4-jump bent cycle, 1'→2'→3→4) в сравнении с миграцией вакансии по вторым ближайшим соседям (NNN)

Этот локальный минимум соответствует дефектному комплексу, состоящему из двух никелевых антиструктурных дефектов и одной никелевой

вакансии. Таким образом, сопоставление двух механизмов миграции никелевой вакансии показывает, что в интерметаллическом соединении $B2-TiNi$ циклический плоский четырехпрыжковый механизм диффузии вакансии энергетически более выгоден, чем механизм диффузии по никелевой подрешетке по вторым координационным сферам. В этом случае энергия активации диффузии, равная сумме барьера миграции и энергии образования никелевой вакансии, $2,24$ эВ меньше, чем энергия активации ($2,71$ эВ) для NNN-механизма. Если к значению барьера миграции прибавить энергии образования дефектного комплекса в исходной точке (энергия никелевого антиструктурного дефекта плюс энергия никелевой вакансии), то значение энергии активации повысится до $2,67$ эВ, при этом данный механизм остается более выгодным, чем диффузия вакансии по вторым соседям. В настоящее время имеются различные точки зрения в связи с оценками второго слагаемого (энергия дефекта или дефектного комплекса) при расчете энергии активации. Заметим, что оценки энергии активации были проведены в настоящей работе для сплава стехиометрического состава. Изучение двух других механизмов (шестипрыжкового и антиструктурного моста) будет проведено в дальнейшем, что позволит уточнить установленный механизм диффузии в $TiNi$.

Глава 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В настоящее время для любых научных исследований и разработок определяющую роль играет не только новизна и масштаб разработки, но и ее коммерческая ценность. Разработчики должны учитывать такие важные факторы, как экологичность, экономичность и конкурентоспособность при поиске источников финансирования для проведения научно-исследовательских работ и дальнейшей коммерциализации полученных результатов. Рентабельность разработки зависит, в том числе, от таких факторов как её себестоимость, существующий спрос, необходимое для реализации время и т.д.

Таким образом, целью данного раздела является оценка коммерческой выгоды НИОКР и расчет затрат, необходимых для её проведения.

5.1. Предпроектный анализ

5.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Продукт: выявление энергетически выгодных диффузионных механизмов в титане и его сплавах и интерметаллических соединениях.

Целевой рынок: научно-исследовательские институты, лаборатории при промышленных предприятиях.

Сегментировать рынок услуг можно по степени востребованности использования полученных результатов. Итоги сегментирования представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Карта сегментирования рынка услуг по использованию проведенных расчетов

		Расчетная оценка параметров и механизмов диффузии в титановых сплавах	
		Авиационная, космическая, автомобильная промышленность	Научная отрасль
Потребность	Сильная		
	Слабая		

5.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих данный момент, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим оппонентам.

Оценочная карта анализа представлена в таблице 19. Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1. Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i, \quad (71)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Таблица 19 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		B_{ϕ}	B_{k1}	B_{k2}	K_{ϕ}	K_{k1}	K_{k2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности изделий	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
2. Экологичность	0,18	5	3	3	0,9	0,54	0,54
3. Надежность	0,05	5	4	3	0,25	0,2	0,15
4. Простота эксплуатации	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3
5. Экономичность	0,09	5	3	3	0,45	0,27	0,27
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,21
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35

3. Цена	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4
5. Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
6. Финансирование научной разработки	0,03	4	5	4	0,12	0,15	0,12
7. Срок выхода на рынок	0,04	5	4	4	0,2	1,16	0,16
8. Наличие сертификации разработки	0,06	4	5	4	0,24	0,3	0,24
Итого	1	62	52	46	4,84	3,81	3,44

5.1.3. SWOT-анализ

Для исследования внешней и внутренней среды проекта был проведен комплексный SWOT-анализ (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы), представленный в таблице 20.

Сильные стороны представляют собой факторы, касающиеся конкурентоспособности научно-исследовательского проекта. Слабые стороны отражают недостатки и упущения, препятствующие достижению цели. Возможности включают в себя предпочтительные ситуации для проекта, возникающие в настоящем и будущем. Угрозы отражают нежелательные ситуации или изменения в окружающей среде проекта, имеющие разрушительный характер.

Таблица 20 – Сильные и слабые стороны проекта, его возможности и угрозы

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1. Ресурсоэффективность технологии.</p> <p>С2. Экологичность технологии.</p> <p>С3. Наличие квалифицированных специалистов.</p> <p>С4. Актуальность тематики.</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1. Большие затраты времени на расчеты.</p> <p>Сл2. Зависимость от расчетного центра.</p> <p>Сл3. Отсутствие экспериментального подтверждения.</p> <p>Сл4. Использование различных приближений</p>
Возможности:	ВиС	СЛиВ

<p>В1. Объяснение различных свойств материалов.</p> <p>В2. Предсказание поведения материалов при различных условиях.</p> <p>В3. Разработка новых материалов.</p> <p>В4. Улучшение свойств материалов.</p> <p>В5. Разработка перспективных направлений.</p> <p>В6. Широкий круг решаемых задач.</p> <p>В7. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p>	<p>Разработка и применение экономически эффективной методики выявления определяющих диффузионных процессов и их характеристик в сплавах титана</p>	<p>1. Использование вычислительных ресурсов ТПУ для проведения расчетов.</p> <p>2. Сокращение продолжительности тестовых расчетов</p> <p>3. Детальное изучение имеющихся в литературе экспериментальных данных для сопоставления</p>
<p>Угрозы:</p> <p>У1. Несовпадение результатов с экспериментом.</p> <p>У2. Отсутствие возможности проводить расчеты.</p> <p>У3. Неправильная интерпретация полученных данных.</p> <p>У4. Утеря данных.</p>	<p>1. Детальная проработка расчетных моделей и полученных данных.</p> <p>2. Заключение договоров с расчетными центрами коллективного пользования.</p> <p>3. Резервное копирование данных на внешние носители.</p>	<p>СЛиУ</p> <p>1. Заключение договоров с расчетными центрами коллективного пользования.</p> <p>2. Резервное копирование данных на внешние носители.</p> <p>3. Использование экспериментальной базы ТПУ в перспективе для сопоставления полученных результатов.</p>

Таблица 21 – Интерактивная матрица проекта для сильных сторон и возможностей

Сильные стороны проекта					
Возможности проекта		С1	С2	С3	С4
	В1	0	-	+	0
	В2	0	-	+	+
	В3	+	+	+	+
	В4	+	0	+	+
	В5	-	-	+	+
	В6	-	-	+	+

Таблица 22 – Интерактивная матрица проекта для слабых сторон и возможностей

Слабые стороны проекта					
Возможности		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4

проекта	B1	-	-	+	+
	B2	-	-	+	+
	B3	-	-	-	+
	B4	-	-	+	+
	B5	-	0	+	0
	B6	0	+	0	0

Таблица 23 – Интерактивная матрица проекта для сильных сторон и угроз

Сильные стороны проекта					
Угрозы проекта		C1	C2	C3	C4
	У1	-	-	0	+
	У2	-	-	0	+
	У3	-	-	+	+
	У4	-	-	+	-

Таблица 24 – Интерактивная матрица проекта для слабых сторон и угроз

Слабые стороны проекта					
Угрозы проекта		Сл1	Сл2	Сл3	Сл4
	У1	-	-	+	+
	У2	+	+	-	-
	У3	0	-	+	-
	У4	+	+	-	-

Из SWOT-анализа данного проекта можно заключить, что проект имеет много возможностей, коррелирующих с его сильными сторонами, однако существуют некоторые слабости, связанные, главным образом, с зависимостью от расчётного центра.

5.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

На какой бы стадии жизненного цикла не находилась научная разработка полезно оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Для этого необходимо заполнить специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и

компетенциям разработчика научного проекта. Перечень вопросов приведен в таблице 25.

Таблица 25 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1.	Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
2.	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	4
3.	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	4
4.	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	5
5.	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	4
6.	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	1
7.	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
8.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	2	2
9.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
10.	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	4	4
11.	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	2	1
12.	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	1
13.	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
14.	Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
	ИТОГО БАЛЛОВ	43	42

5.2. Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание

и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать и имеет следующую структуру:

1. Цели и результат проекта. Необходимо определить заинтересованные стороны проекта, иерархию и критерии достижения целей.

Таблица 26 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
ИФПМ СО РАН	Получение новых, более точных результатов

Таблица 27 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Выяснение энергетических параметров и определяющих механизмов процессов самодиффузии в титане и титановых сплавах.
Ожидаемые результаты проекта:	Получение результатов по величине энергетических барьеров диффузии в титане и его сплавах, а также изменению электронной структуры
Критерии приемки результата проекта:	Адекватность результатов
Требования к результату проекта:	Требование:
	Определение механизмов диффузии на атомном уровне

2. Организационная структура проекта

Таблица 28 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудовые затраты, час.
	Кулькова Светлана Евгеньевна, ИФПМ СО РАН, г.н.с. ЛФНС, профессор,	Руководитель	Координация деятельности проекта	140

	д.ф.-м.н.			
	Бакулин Александр Викторович, ИФПМ СО РАН, м.н.с. ЛФНС, к.ф.-м.н.	Научный консультант	консультирование	250
	Спиридонова Татьяна Игоревна, НИ ТПУ, кафедра ОФ, магистрант	Исполнитель	Выполнение НИР	780
ИТОГО:				1170

3. Ограничения и допущения проекта.

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта.

Таблица 29 –Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	1617217.5
3.1.1. Источник финансирования	ИФПМ СО РАН
3.2. Сроки проекта:	9.01.17-31.05.17
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	9.01.17
3.2.2. Дата завершения проекта	31.05.17

5.3. Планирование управления научно-техническим проектом

5.3.1. План проекта

Линейный график представляется в виде таблицы (таблица 32).

Таблица 30 – Календарный план проекта

Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
Определение направления научного исследования	9	9.02.16	19.02.16	Кулькова С.Е., Спиридонова Т.И.
Подбор и изучение	54	20.02.16	16.04.16	Спиридонова Т.И.

материалов по выбранной тематике, выявление основных существующих проблем				
Разработка и построение моделей, проведение расчетов	252	17.04.16	07.03.17	Спиридонова Т.И., Бакулин А.В.
Анализ и сопоставление результатов	51	08.03.17	30.04.17	Спиридонова Т.И., Кулькова С.Е.
Составление пояснительной записки	37	01.05.17	31.05.17	Спиридонова Т.И.
Итого:	403	9.01	31.05	

На основании проведенных расчетов был составлен календарный план-график проведения НИОКР, представленный в таблице 31.

Таблица 31 – График проведения НИОКР

№	Вид работ	Исполнители	T _{кл} кал.ди	Продолжительность выполнения работ																											
				фев.		мар.		апр.		май.		июл.		сен.		окт.		ноя.		дек.		январь.		фев.		мар.		апр.		май	
				1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	Определение направления научного исследования	Р С	8	█																											
2	Составление и утверждение технического задания	Р С	2	█																											
3	Составление календарного плана-графика по исследованию	Р НК С	2	█																											
4	Подбор и изучение материалов по выбранной тематике	С	52		█	█	█	█																							
5	Разработка и построение моделей	НК С	30					█	█	█																					
6	Теоретический расчет	С	180						█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█	█											
7	Обработка данных	С	42																		█	█	█								
8	Анализ данных и получение результатов	Р НК С	40																						█	█	█	█			

5.3.2. Бюджет научного исследования

Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (за вычетом отходов)

Таблица 32 – Группировка затрат по статьям

Затраты по статьям				
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
3465	1117844	130516	368857.5	1617217.5

Таблица 33 – Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Бумага для печати	A4	4	200	800
Картриджи для принтера		1	2500	2500
Всего за материалы				3300
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				165
Итого по статье C_m				3465

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Так как НТИ являлось теоретическим, а не экспериментальным, в ходе выполнения никакое дополнительное оборудование для проведения исследований не было приобретено. Таким образом затраты на оборудование, за исключением компьютера, не учитываем.

Основная заработная плата

При расчете основной заработной платы учитываются научные и инженерно-технические работники, участвовавшие в данном исследовании. Полная заработная плата складывается из основной и дополнительной:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (72)$$

где $Z_{осн}$ и $Z_{доп}$ – основная и дополнительная заработная плата, соответственно.

Таблица 34 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Консультант	Магистр
Календарное число дней	403	403	403
Количество нерабочих дней			
- выходные дни	56	56	56
- праздничные дни	15	15	15
Потери рабочего времени			
- отпуск	-	-	-
- невыходы по болезни			
Действительный годовой фонд рабочего времени	332	332	332

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (73)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника; T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.; $Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (74)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.; M – количество месяцев работы без отпуска в течение года, при шестидневной неделе $M = 10,4$; F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн. ($F_d = 247$ дней).

Таблица 35 –Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_б$, руб.	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	38000	1.3	49400	1976	332	656032
Консультант	25000	1.3	32500	1300	332	431600
Магистрант	1750	1.3	2275	91	332	30212

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_M = Z_{TC} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (75)$$

где Z_{TC} – заработная плата по тарифной ставке, руб.; $k_{пр}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3; k_d – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0,2 – 0,5; k_p –районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Данные затраты имеют величину предусмотренных Трудовым Кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, выплаты по гарантиям и компенсациям. Дополнительная заработная плата рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}, \quad (76)$$

где $k_{доп}$ – коэффициент дополнительной заработной платы, имеющий значение 10-15 процентов.

Таблица 36 –Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Консультант	Магистрант
Основная зарплата	656032	431600	30212
Дополнительная зарплата	78724	51792	-
Итого по статье $C_{зп}$	734756	483392	30212

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды: $C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп})$, где $k_{внеб} = 30\%$ коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 37–Отчисления на социальные нужды

	Руководитель	Консультант	Магистрант
Зарплата	734756	483392	11375
Отчисления на социальные нужды	220427	145018	3412,5

5.3.3. Организационная структура проекта

В практике используется несколько базовых вариантов организационных структур: функциональная, проектная, матричная. Для выбора наиболее подходящей организационной структуры можно использовать таблицу 38.

Таблица 38– Выбор организационной структуры научного проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

Вывод: на основе проведенного анализа выбора организационной структуры научного проекта, было выявлено, что наиболее выгодной является проектная структура.

5.3.4. Матрица ответственности

Степень ответственности каждого члена команды за принятые полномочия регламентируется матрицей ответственности. Матрица ответственности данного проекта представлена в таблице 41.

Степень участия в проекте характеризуется следующим образом:

- ответственный (О) – лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход;
- исполнитель (И) – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта.

– Утверждающее лицо (У) – лицо, осуществляющее утверждение результатов этапа проекта (если этап предусматривает утверждение);

согласующее лицо (С) – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.

Таблица 39– Матрица ответственности

Этапы проекта	Научный руководитель	Консультант раздела «Финансовый менеджмент»	Консультант раздела «Соответственность»	Консультант по языковому разделу	Студент
Разработка технического задания	О				
Составление и утверждение технического задания	О				
Выбор направления исследований	О				И
Подбор и изучение материалов по теме	С				И
Календарное планирование работ	О				И
Составление атомарной модели	С				И
Проведение тестовых расчетов	С				И
Расчет энергетических и электронных характеристик процессов диффузии в титановых сплавах	С				И
Анализ полученных данных	С				И
Выполнение оценки ресурсоэффективности и ресурсосбережения		С			И
Выполнение раздела по социальной ответственности			С		И
Выполнение перевода части работы на английский язык				С	И
Обобщение и оценка результатов	С				И
Составление пояснительной записки	С				И
Проверка правильности выполнения ГОСТа пояснительной записки	С				И
Подготовка к защите	О				И

5.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Эффективность научного ресурсосберегающего проекта включает в себя социальную эффективность, экономическую и бюджетную эффективность. Показатели общественной эффективности учитывают социально-экономические последствия осуществления инвестиционного проекта как для общества в целом, в том числе непосредственные результаты и затраты проекта, так и затраты, и результаты в смежных секторах экономики, экологические, социальные и иные внеэкономические эффекты.

Показатели экономической эффективности проекта учитывают финансовые последствия его осуществления для предприятия, реализующего данный проект. В этом случае показатели эффективности проекта в целом характеризуют с экономической точки зрения технические, технологические и организационные проектные решения.

Бюджетная эффективность характеризуется участием государства в проекте с точки зрения расходов и доходов бюджетов всех уровней.

5.4.1. Динамические методы экономической оценки инвестиций

Динамические методы оценки инвестиций базируются на применении показателей:

- чистая текущая стоимость (**NPV**);
- срок окупаемости (**DPP**);
- внутренняя ставка доходности (**IRR**);
- индекс доходности (**PI**).

Все перечисленные показатели основываются на сопоставлении чистых денежных поступлений от операционной и инвестиционной деятельности, и их приведении к определенному моменту времени. Теоретически чистые денежные поступления можно приводить к любому моменту времени (к

будущему либо текущему периоду). Но для практических целей оценку инвестиции удобнее осуществлять на момент принятия решений об инвестировании средств.

5.4.2. Чистая текущая стоимость (NPV)

Данный метод основан на сопоставлении дисконтированных чистых денежных поступлений от операционной и инвестиционной деятельности.

Если инвестиции носят разовый характер, то NPV определяется по формуле

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+i)^t} - I_0, \quad (77)$$

где $ЧДП_{опt}$ – чистые денежные поступления от операционной деятельности;

I_0 – разовые инвестиции, осуществляемые в нулевом году;

t – номер шага расчета ($t=0, 1, 2 \dots n$);

n – горизонт расчета;

i – ставка дисконтирования (желаемый уровень доходности инвестируемых средств).

Чистая текущая стоимость является абсолютным показателем. Условием экономичности инвестиционного проекта по данному показателю является выполнение следующего неравенства: $NPV > 0$.

Чем больше NPV, тем больше влияние инвестиционного проекта на экономический потенциал предприятия, реализующего данный проект, и на экономическую ценность этого предприятия.

Таким образом, инвестиционный проект считается выгодным, если NPV является положительной.

Таблица 40 –Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Выручка от реализации, тыс.руб	0	1940.661	1940.661	1940.661	1940.661
2.	Итого приток, тыс.руб	0	1940.661	1940.661	1940.661	1940.661
3.	Инвестиционные издержки, тыс.руб.	- 1617.218	0	0	0	0
4.	Операционные затраты, тыс. руб С+Ам+ФОТ	0	404.305	404.305	404.305	404.305
5.	Налоги, тыс. руб Выр-опер=донал.приб*20%	0	307.271	307.271	307.271	307.271
6.	Итого отток, тыс.руб. Опер.затр+налоги	- 1617.218	711.576	711.576	711.576	711.576
7.	Чистый денежный поток, тыс.руб. ЧДП=Пчист+Ам Пчист=Пдонал.-налог	- 1617.218	1229.085	1229.085	1229.085	1229.085
8.	Коэффициент дисконтирования (приведения при $i=0,2$)	1,0	0,833	0,694	0,578	0,482
9.	Дисконтированный чистый денежный поток, тыс.руб. (с7*с8)	- 1617.218	1023.828	1023.828	1023.828	1023.828
10.	То же нарастающим итогом, тыс.руб. (NPV =1564.557тыс.руб.)	- 1617.218	-592.981	260.551	971.827	1564.557

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 1564557руб., что позволяет судить о его эффективности.

5.4.3. Дисконтированный срок окупаемости

Как отмечалось ранее, одним из недостатков показателя простого срока окупаемости является игнорирование в процессе его расчета разной ценности денег во времени.

Этот недостаток устраняется путем определения дисконтированного срока окупаемости. Рассчитывается данный показатель примерно по той же методике, что и простой срок окупаемости, с той лишь разницей, что последний не учитывает фактор времени.

Наиболее приемлемым методом установления дисконтированного срока окупаемости является расчет кумулятивного (нарастающим итогом) денежного потока (см. таблицу 41).

Таблица 41– Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1.	Дисконтированный чистый денежный поток, тыс. руб. ($i=0,20$)	-1617.218	1023.828	1023.828	1023.828	1023.828
2.	То же нарастающим итогом, тыс. руб.	-1617.218	-592.981	260.551	971.827	1564.557
3.	Дисконтированный срок окупаемости	$PP_{диск} = 1 + 592.981 / 1023.828 = 1,58$ года				

5.4.4. Внутренняя ставка доходности (IRR)

Для установления показателя чистой текущей стоимости (NPV) необходимо располагать информацией о ставке дисконтирования, определение которой является проблемой, поскольку зависит от оценки экспертов. Поэтому, чтобы уменьшить субъективизм в оценке эффективности инвестиций на практике широкое распространение получил метод, основанный на расчете внутренней ставки доходности (IRR).

Между чистой текущей стоимостью (NPV) и ставкой дисконтирования (i) существует обратная зависимость.

Таблица 42– Зависимость NPV от ставки дисконтирования

№ п/п	Наименование показателя	0	1	2	3	4	NPV
1	Чистые денежные потоки, тыс. руб.	-1617.218	1229.085	1229.085	1229.085	1229.085	
2	коэффициент дисконтирования						
	$i=0,1$	1	0,909	0,826	0,751	0,683	
	$i=0,2$	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	$i=0,3$	1	0,769	0,592	0,455	0,350	
	$i=0,4$	1	0,714	0,51	0,364	0,26	

	i=0,5	1	0,667	0,444	0,295	0,198	
	i=0,6	1	0,625	0,390	0,244	0,095	
	i=0,7	1	0,588	0,335	0,203	0,070	
3	Дисконтированный денежный поток, тыс. руб						
	i=0,1	-1617,218	1117,24	1015,22	923,043	839,465	2278,816
	i=0,2	-1617,218	1023,83	852,985	710,411	592,419	1564,557
	i=0,3	-1617,218	-945,166	-727,618	-559,234	-430,18	1045,276
	i=0,4	-1617,218	877,567	626,833	447,387	319,562	655,642
	i=0,5	-1617,218	819,8	545,714	362,58	243,359	355,3876
	i=0,6	-1617,218	768,178	479,343	299,897	116,763	118,685
	i=0,7	-1617,218	722,702	411,743	249,504	86,036	-71,609

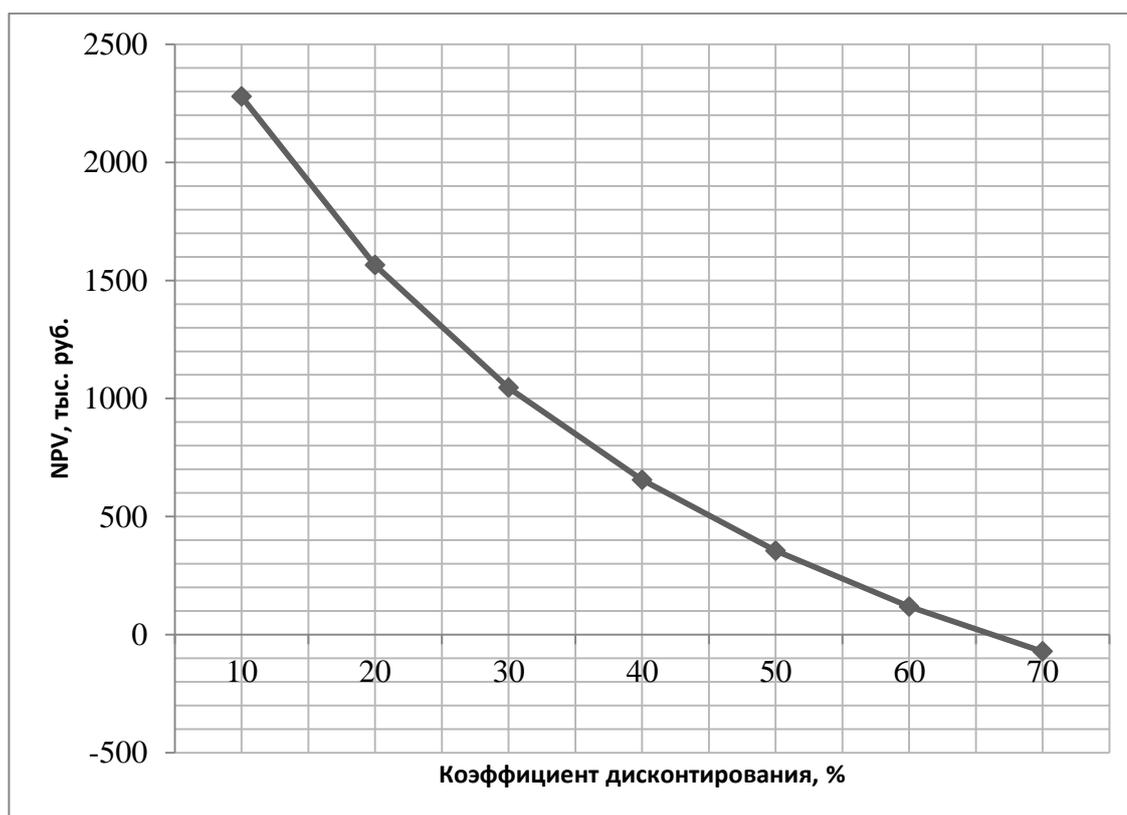


Рисунок 36 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

Из таблицы и графика следует, что по мере роста ставки дисконтирования чистая текущая стоимость уменьшается, становясь отрицательной. Значение ставки, при которой **NPV** обращается в нуль, носит название «внутренней

ставки доходности» или «внутренней нормы прибыли». Из графика получаем, что IRR составляет 0.65.

5.4.5. Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI)

Индекс доходности показывает, сколько приходится дисконтированных денежных поступлений на рубль инвестиций.

Расчет этого показателя осуществляется по формуле

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧПД_t}{(1+i)^t} / I_0, \quad (78)$$

где I_0 – первоначальные инвестиции.

$$PI = \frac{1024240 + 853531 + 711276 + 592730}{1617220} = 1,97$$

$PI=1,97>1$, следовательно, проект эффективен при $i=0,2$.

5.5. Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Таблица 43 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных работ (экспериментальных)	Основная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
1	50000	100000	1200000	360000	1710000
2	10000	150000	1500000	450000	2110000

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1617218}{2110000} = 0,77$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1710000}{2110000} = 0,81$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{2110000}{2110000} = 1$$

где I_{Φ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p, \quad (79)$$

Где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a , b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания; n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 44 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Повышение производительности изделий	0,3	4	4	3
2. Материалоемкость	0,25	5	2	3
3. Надежность	0,1	5	5	4
4. Простота реализации	0,3	5	3	4
5. Помехоустойчивость	0,05	4	4	4
ИТОГО	1	23	18	18

$$I_m^p = 4 * 0,3 + 5 * 0,25 + 0,1 * 5 + 0,3 * 5 + 0,05 * 4 = 4,65$$

$$I_1^A = 4 * 0,3 + 2 * 0,25 + 0,1 * 5 + 0,3 * 3 + 0,05 * 4 = 3,3$$

$$I_2^A = 3 * 0,3 + 3 * 0,25 + 0,1 * 4 + 0,3 * 4 + 0,05 * 4 = 3,45$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,65}{0,77} = 6,04$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{3,3}{0,81} = 4,07$$

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{3,45}{1} = 3,45$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a1}} = \frac{6,04}{4,07} = 1,48$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a2}} = \frac{6,04}{3,45} = 1,75$$

где $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{mз}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{mз}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 45– Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,81	1	0,77
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,3	3,45	4,65
3	Интегральный показатель эффективности	4,07	3,45	6,041
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,48		1,75

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволяет судить о приемлемости существующего варианта решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности. Таким образом, данный инвестиционный проект можно считать выгодным, NPV является положительной величиной. Дисконтированный срок окупаемости проекта ($PP_{\text{дск}}$) составляет 1,58 года. Внутренняя ставка доходности (IRR) – 0,65, что позволяет признать инвестиционный проект экономически оправданным, так как выполняется условие неравенства $IRR > i$. Индекс доходности (PI) – 1,97 и, основываясь на том, что данная величина превышает единицу, можно утверждать, что данная инвестиция приемлема.

Глава 6. Социальная ответственность

Одним из важнейших аспектов работы на предприятии является обеспечение безопасности для жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности, что осуществляется при помощи комплексных мер по охране труда, которые включают в себя правовые, социальные, экономические, организационно-технические, санитарно-гигиенические и прочие мероприятия. Комплекс данных мер направлен на снижение риска получения ущерба для здоровья вследствие воздействия опасных и вредных производственных факторов. Под опасными производственными факторами понимаются факторы, способные привести к травме или другому резкому ухудшению здоровья, а под вредными – факторы, воздействие которых может привести к заболеванию работника.

Персональные компьютеры (ПК, или ПЭВМ) прочно вошли в жизнь современного человека и стали неотъемлемой частью производственных процессов и научных исследований. В связи с использованием электрической энергии при работе данных устройств, их использование должно соответствовать правилам технической эксплуатации электроустановок потребителей. ПК представляют собой потенциальный источник поражения человека электрическим током, что может привести к различным электротравмам. Степень опасного и вредного воздействия электрического тока зависит от рода и величины напряжения и тока, частоты тока и его пути через тело человека, продолжительности воздействия тока на организм, а также условий внешней среды. Наиболее часто опасность получить травму в результате воздействия электрического тока возникает при нарушении правил подключения ПК к сети питания.

6.1. Опасные и вредные производственные факторы при работе на ЭВМ

При работе на ПЭВМ пользователи могут подвергаться воздействию различных опасных и вредных производственных факторов, основными из которых являются:

1) физические: повышенный уровень электромагнитного, рентгеновского, ультрафиолетового и инфракрасного излучения; повышенная температура поверхностей ПК; повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны; повышенный уровень статического электричества и запыленности воздуха рабочей зоны; повышенный или пониженный уровень освещенности рабочей зоны, повышенная или пониженная яркость светового изображения и др.;

2) химические: содержание в воздухе рабочей зоны оксида углерода, озона, аммиака, фенола, формальдегида и полихлорированных фенилов;

3) психофизиологические: напряжение зрения, памяти, внимания; длительное статическое напряжение; большой объем информации, обрабатываемой в единицу времени; монотонность труда; нерациональная организация рабочего места.

Основными вредными и опасными факторами при выполнении данного проекта являлись: шум, микроклимат, освещенность и электромагнитное поле.

Предельно допустимый уровень – законодательно утверждённая верхняя граница величины уровня факторов, при воздействии которых на организм периодически или в течение всей жизни не возникает заболевания или изменений состояния здоровья, обнаруживаемых современными методами сразу или в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений.

6.1.1. Шум

Шум – это совокупность звуков, неблагоприятно воздействующих на организм человека и мешающих его работе и отдыху. Шум, превышающий нормативные значения, негативно воздействует на центральную и вегетативную нервную систему человека и органы слуха. Основное физиологическое действие шума проявляется в повреждениях внутреннего уха, изменениях электрической проводимости кожи, активности головного мозга, частоты сокращений сердца и скорости дыхания, двигательной активности в

целом, а также в изменении размера определенных желез эндокринной системы и кровяного давления. При работе в условиях длительного шумового воздействия возникают такие явления, как раздражительность, головная боль, головокружение, снижение памяти, повышенная утомляемость и нарушение сна.

Предельно допустимые уровни шума представлены в таблице 46 и таблице 47 (в зависимости от рабочего места).

Таблица 46 – Предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука.

Уровни звукового давления в октавных полосах со среднегеометрическими частотами [Гц]									Уровни звука в [дБ]
31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	60
93	79	70	68	58	55	52	52	49	

Таблица 47 – Предельно допустимые уровни звукового давления в зависимости от вида трудовой деятельности

№	Вид трудовой деятельности, рабочее место	Уровни звукового давления, дБ, в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц										Уровни звука и эквивалентные уровни звука (в дБА)
		31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	звук (в дБА)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	Творческая деятельность, руководящая работа с повышенными требованиями, научная деятельность, конструирование и проектирование, программирование, преподавание и обучение, врачебная деятельность. Рабочие места в помещениях дирекции, проектно-конструкторских бюро, расчетчиков, программистов вычислительных машин, в лабораториях для теоретических работ и обработки данных, приема больных в здравпунктах	86	71	61	54	49	45	42	40	38	50	
2	Высококвалифицированная работа, требующая сосредоточенности, административно-управленческая деятельность, измерительные и аналитические работы в лаборатории; рабочие места в помещениях цехового управленческого аппарата, в рабочих комнатах конторских по-	93	79	70	68	58	55	52	52	49	60	

мещений, в лабораториях											
3	Работа, выполняемая с часто получаемыми указаниями и акустическими сигналами; работа, требующая постоянного слухового контроля; операторская работа по точному графику с инструкцией; диспетчерская работа. Рабочие места в помещениях диспетчерской службы, кабинетах и помещениях наблюдения и дистанционного управления с речевой связью по телефону; машинописных бюро, на участках точной сборки, на телефонных и телеграфных станциях, в помещениях мастеров, в залах обработки информации на вычислительных машинах	96	83	74	68	63	60	57	55	54	65
4	Работа, требующая сосредоточенности; работа с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами. Рабочие места за пультами в кабинах наблюдения и дистанционного управления без речевой связи по телефону, в помещениях лабораторий с шумным оборудованием, в помещениях для размещения шумных агрегатов вычислительных машин	103	91	83	77	73	70	68	66	64	75

При выполнении данного научно-исследовательского проекта предельный уровень шума не должен был превышать 50 дБА.

Согласно ГОСТ 12.1.003-83 при разработке технологических процессов, проектировании, изготовлении и эксплуатации машин, производственных зданий и сооружений, а также при организации рабочих мест следует принимать все необходимые меры по снижению шума, воздействующего на человека, до значений, не превышающих допустимые.

Защита от шума должна обеспечиваться применением средств и методов коллективной защиты, в том числе строительно-акустических, а также применением средств индивидуальной защиты.

В первую очередь следует использовать средства коллективной защиты. По отношению к источнику возбуждения шума коллективные средства защиты подразделяются на средства, снижающие шум в источнике его возникновения, и средства, снижающие шум на пути его распространения от источника до защищаемого объекта. Средства и методы коллективной защиты в зависимости от способа реализации подразделяются на:

- акустические (звукоизолирующие кожухи, кабины, акустические экраны, выгородки, звукопоглощающие облицовки, объемные поглотители звука и др.).
- архитектурно-планировочные (создание шумозащищенных зон, рациональное размещение оборудования рабочих мест, рациональные акустические решения планировок зданий и генеральных планов объектов и др.).
- Организационно-технические (применение малошумных технологических процессов и машин, оснащение шумных машин средствами дистанционного управления и автоматического контроля, использование рациональных режимов труда и отдыха работников на шумных предприятиях и др.).

Средства индивидуальной защиты от шума подразделяют на:

- противошумные наушники, закрывающие ушную раковину;
- противошумные вкладыши, перекрывающие наружный слуховой канал;
- противошумные шлемы и каски;
- противошумные костюмы.

Наушники могут быть независимыми, имеющие жесткое или мягкое оголовье или встроенными в головной убор. Вкладыши бывают однократного или многократного пользования и, в зависимости от применяемого материала, подразделяются на твердые, эластичные волокнистые.

6.1.2. Освещение

Важным фактором при работе на ЭВМ является освещение - использование световой энергии солнца и искусственных источников света для обеспечения зрительного восприятия окружающего мира. Освещение помещений при работе с персональными компьютерами имеет свои особенности, связанные с тем, что при работе с ПК глаз воспринимает

несколько световых потоков: как отраженный от клавиатуры и документов, так и прямой поток с монитора. Компьютерное изображение имеет существенные отличия от изображения, нанесенного на бумагу:

- компьютерное изображение не отраженное, а самосветящееся;
- имеет значительно меньший контраст;
- состоит из отдельных точек (пикселей);
- мерцает с определенной частотой;
- имеет менее четкие границы.

Все перечисленные особенности значительно усложняют аккомодацию глаза, снижают точность восприятия, а меньшая четкость границ заставляет искать точку ясного видения, что негативно сказывается на здоровье органов зрения работников. При работе на ПК происходит значительное и длительное напряжение функций зрительного анализатора вследствие иного принципа считывания информации, чем при чтении печатной продукции. При работе более четырех часов в день резко увеличивается расстройство органов зрения.

Рабочее помещение должно иметь как естественное, так и искусственное освещение, соответствующее установленным нормам. Освещенность нормируется в зависимости от объекта размещения. Нормы естественного, искусственного и совмещенного освещения зданий и сооружений, мест производства работ вне зданий представлены в СНиПе 23-05-95 «Естественное и искусственное освещение». Нормы освещенности рабочих помещений в зависимости от размеров объекта различения представлены в Приложении Б.

Научно-исследовательская работа осуществлялась в офисе общего назначения с использованием компьютеров. Коэффициент естественной освещенности составлял не менее 1,2%, что согласуется со СНиП 23-05-95. Рабочий монитор был установлен перпендикулярно оконному проему вдоль стены, естественный свет падал слева. Оконные проемы были оборудованы жалюзи для регулирования светового потока.

Искусственное освещение при работе с ПЭВМ должно осуществляться системами равномерного и комбинированного освещения. Комбинированное

освещение представляет собой дополнительные к равномерной системе освещения источники света, располагающиеся в области работы с документами. Помещение, в котором выполнялся проект, было оборудовано как равномерной системой освещения, так и дополнительными источниками света в виде настольных ламп. Яркость источников света, таких как оконные проемы и светильники, которые находятся в поле зрения, не должна превышать 200 кд/м^2 ; яркость бликов на экране монитора – не более 40 кд/м^2 ; яркость потолка – не более 200 кд/м^2 . Светильники, предназначенные для местного освещения, должны быть снабжены непросвечивающим отражателем с защитным углом не менее 40 градусов. Коэффициент пульсации должен составлять не более 5%.

Для обеспечения комфортности работы и выполнения норм освещенности рабочего пространства необходимо своевременно производить замену перегоревших ламп, чистку стекол оконных проемов и светильников.

6.1.3. Микроклимат

Гигиенические нормативы на параметры микроклимата в рабочей зоне приведены в ГОСТ 12.1.005 — 76. Рабочей зоной является пространство высотой до 2 м над уровнем пола, где работающий непрерывно находится более половины своего рабочего времени или более 2 ч.

Микроклимат в рабочей зоне определяется сочетанием температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также температурой окружающих поверхностей. При повышенной влажности и высокой температуре воздуха затруднена теплоотдача организма путем испарений, что приводит к перегреву, а при низкой температуре происходит переохлаждение путем усиления теплоотдачи. Оптимальными являются параметры микроклимата, при длительном систематическом воздействии на человека обеспечивающие сохранение нормального функционального и теплового состояния организма без напряжения реакций терморегуляции. Поддержание оптимального

микроклимата возможно только при помощи установок кондиционирования микроклимата. В остальных случаях следует обеспечивать допустимые микроклиматические условия, т.е. такие, при которых хотя и могут возникать напряжения терморегуляции организма, но не выходят за пределы его физиологических приспособительных возможностей.

Гигиенические нормы зависят от категории работы по степени физической нагрузки, а также от теплого или холодного периода года и от избытков явной теплоты, т.е. от разности между явной теплотой и теплопотерями при расчете параметров наружного воздуха при учете всех мероприятий по уменьшению теплопотерь. Оптимальные нормы микроклимата приведены в таблице 48, а допустимые – в таблице 49 для холодного и переходного времени года и в таблице 50 – для теплого времени года.

Таблица 48 – Оптимальные нормы микроклимата

Период года	Категория работ	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха (не более), м/с
Холодный и переходный	Легкая I	20-23	60-40	0,2
	Средней тяжести IIа	18-20	60-40	0,2
	Средней тяжести IIб	17-20	60-40	0,3
	Тяжелая III	16-18	60-40	0,3
Теплый	Легкая I	22-25	60-40	0,2
	Средней тяжести IIа	21-23	60-40	0,3
	Средней тяжести IIб	20-22	60-40	0,4
	Тяжелая III	18-21	60-40	0,5

Таблица 49 – Допустимые нормы микроклимата для холодного и переходного времени года

Категория работ	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха (не более), м/с
Легкая I	19-25	75	0,2
Средней тяжести IIа	17-23	75	0,3
Средней тяжести IIб	15-21	75	0,4
Тяжелая III	13-19	75	0,5

Таблица 50 – Допустимые нормы микроклимата для теплого времени года

Категория работ	Температура, °С		Относительная влажность, (не более) %	Скорость движения воздуха, м/с		Температура вне постоянных раб. мест, °С	
	С избытком явного тепла			С избытком явного тепла		С избытком явного тепла	
	незначит.	значит.		незначит.	значит.	незначит.	значит.
Легкая I	Не более 3° выше T наружного воздуха и не более 28°	Не более 5° выше T наружного воздуха и не более 28°	При 28°С – 55 27°С – 60 26°С – 65 25°С – 70 24°С и ниже – 75	0,2-0,5	0,2-0,5	Не более 3° выше T наружного воздуха	Не более 5° выше T наружного воздуха
Средней тяжести IIа				0,2-0,5	0,3-0,7		
Средней тяжести IIб				0,3-0,7	0,5-1,0		
Тяжелая III	0,3-0,7	0,5-1,0					

6.1.4. Электромагнитное поле

Электромагнитная волна, распространяясь от источника в неограниченном пространстве со скоростью света, создает электромагнитное поле (ЭМП), способное воздействовать на заряженные частицы и токи, в результате чего происходит превращение энергии поля в другие виды энергии.

Характеристикой электрической составляющей ЭМП является напряженность электрического поля E , В/м, а характеристиками магнитной – напряженность магнитного поля H , А/м, и магнитная индукция B , Тл (дольные величины мТл, мкТл, нТл). Величины E и H – векторные, их колебания происходят во взаимно перпендикулярных плоскостях.

В ЭМП существуют три зоны, различающиеся по расстоянию от источника ЭМП. Ближняя зона - зона индукции, в которой еще не сформировалась бегущая электромагнитная волна, поэтому электрическое и магнитное поля считаются независимыми друг от друга и на человека действуют только напряженность электрического E и магнитного полей H . Размер зоны $R = \lambda/2 \cdot \pi$. Дальняя зона - зона излучения, которая характеризуется

бегущей электромагнитной волной. В этой зоне на человека воздействует энергетическая составляющая ЭМП – плотность потока энергии J , Вт/м² ($J = E \cdot H$). Размер зоны $R \geq 2\pi\lambda$. Промежуточная зона – зона интерференции, в которой на человека действуют напряженность электрического E , магнитного H полей и плотность потока энергии J . Размер зоны $\lambda/2\pi < R < 2\pi\lambda$.

Допустимое время пребывания в электрическом поле напряженностью от 5 до 20 кВ/м определяется по формуле:

$$T_{\text{пр}} = (50/E) - 2. \quad (80)$$

Гигиенические нормативы разрешают работнику находиться в зоне воздействия электрического поля с частотой 50 Гц и $E = 10$ кВ/м не более 3 ч, а при напряженности от 20 до 25 кВ/м – не более 10 мин в день. Пребывание в электрическом поле напряженностью более 25 кВ/м без средств защиты не допускается. При работе на персональном компьютере допустимые уровни ЭМП приведены в СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 “Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы”. Временные допустимые уровни ЭМП, создаваемые ПЭВМ на рабочих местах пользователей, представлены в таблице 51. При работе на ПК расстояние от монитора до глаз пользователя должно быть не менее 50 см, так как с увеличением расстояния с 50 до 60 см уровень электромагнитного поля уменьшается в 1,5 раза.

Таблица 51 – Допустимые уровни ЭМП, создаваемые ПЭВМ на рабочих местах

Наименование параметров		ВДУ
Напряженность электрического поля	в диапазоне частот от 5 Гц до 2 кГц	25 В/м
	в диапазоне частот от 2 кГц до 400 кГц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот от 5 Гц до 2 кГц	250 нВ/м
	в диапазоне частот от 2 кГц до 400 кГц	25 нВ/м
Напряженность электростатического поля		15 кВ/м

6.2. Электробезопасность

Электробезопасность – система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного

воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статического электричества.

Во избежание получения электротравм и возникновения ЧС всё электрооборудование и приборы должны находиться на специально отведенных местах и заземлены, согласно требованиям электробезопасности (ГОСТ 12.1.019-79 «ССБТ. Электробезопасности. Общие требования и номенклатура видов защиты»). Сопротивление заземления при этом должно составлять не более 4 Ом. В соответствии с требованиями СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы» в помещениях, где происходит работа с ПЭВМ, должны быть оборудованы защитным заземлением, отвечающим техническим требованиям эксплуатации вычислительной техники.

Рабочие места с ПЭВМ не размещаются в непосредственной близости от силовых кабелей, высоковольтных трансформаторов и оборудования, создающего помехи в работе ПЭВМ. Корпуса всех распределительных щитков должны быть занулены и заземлены, а на вводе в здание должна действовать система уравнивания потенциалов.

Электротравма – поражение тела человека электрическим током.

Ток оказывает на человека следующие воздействия:

1) термическое – нагрев и ожоги различной степени тяжести участков тела человека;

2) электролитическое – изменение состава (разложение) крови и других физиологических жидкостей и, соответственно, изменение их свойств;

3) биологическое – нарушение протекания различных биоэлектрических процессов в теле человека, нарушение и раздражение тканей организма.

Различают три степени воздействия тока на организм которым соответствуют пороговые значения, приведенные в таблице 53.

Степень тяжести последствий действия тока организм зависит как от длительности действия тока, его силы и частоты, так и от пути тока через тело

человека. Основным фактором является сила тока, приближенно определяемый по закону Ома:

$$J_{\text{чел}} = \frac{U_{\text{пр}}}{R_{\text{чел}}}, \quad (81)$$

где $U_{\text{пр}}$ – приложенное к организму напряжение, $R_{\text{чел}}$ – сопротивление тела человека, обычно принимаемое $R_{\text{чел}} \approx 1000$ Ом. Основной вклад в электросопротивление вносит кожа человека, и в случае её влажности или загрязнения сопротивление может упасть и ниже приведенного значения. Опасность поражения также зависит от пути ток через организм и существенно возрастает, если он пролегает через мозг, сердце или легкие. Наиболее характерные пути: руки – ноги, рука – рука и рука – туловище.

Таблица 52 – Воздействие тока на организм человека

ток	сила постоянного тока, мА	сила переменного тока, мА	воздействие на человека
ощутимый	6-7	0,6-1,5	болезненные раздражения; человек может самостоятельно освободиться от токоведущей части
неотпускающий	50-70	10-15	судорожные сокращения мышц; человек не может самостоятельно освободиться от действия тока, затрудняется (и даже прекращается) процесс дыхания
фибриляционный	300	100	быстрые хаотические сокращения сердечной мышцы, прекращение кровообращения и летальный исход

Во избежание получения повреждений при работе с электрическим током применяются различные электрозщитные средства.

Электрозщитными средствами называют средства, служащие для защиты людей, работающих с электроустановками, от поражения электрическим током, от воздействия электрической дуги и электромагнитного поля. Их подразделяют на средства индивидуальной защиты (СИЗ) и средства коллективной защиты (СКЗ).

Средства индивидуальной защиты используются одним человеком для защиты:

- для защиты головы – каски защитные;

- для защиты глаз и лица – очки и щитки защитные;
- для защиты органов дыхания – противогазы и респираторы;
- для защиты рук – рукавицы;
- для защиты от падения с высоты – пояса предохранительные и канаты страховочные;
- одежда специальная защитная – комплекты защиты от электрической дуги.

СКЗ подразделяются на классы в зависимости от назначения:

- от повышенного уровня электромагнитных излучений (оградительные устройства, защитные покрытия, герметизирующие устройства, устройства автоматического контроля и сигнализации, знаки безопасности, сигнальные цвета и сигнальная разметка согласно ГОСТ Р 12.4.026-2001);
- от повышенной напряженности магнитных и электрических полей (оградительные устройства, защитные заземления, изолирующие устройства и покрытия);
- от поражения электрическим током (оградительные устройства, устройства автоматического контроля и сигнализации, изолирующие устройства и покрытия, устройства защитного заземления и зануления, устройства автоматического отключения, устройства выравнивания потенциалов и понижения напряжения, устройства дистанционного управления, молниеотводы и зарядники, знаки безопасности);
- от повышенного уровня статического электричества (заземляющие устройства, нейтрализаторы, увлажняющие устройства, антиэлектростатические вещества, экранирующие устройства).

Согласно ГОСТ 12.1.038-82.26. предельно допустимые уровни напряжения прикосновения и токов, воздействию которых человек может подвергаться в процессе работы с электрооборудованием, составляют для установок в нормативном режиме: для постоянного тока – не более 0,8 В и 1мА соответственно, для переменного тока (частота 50 Гц) - не более 2,0 В и 0,3 мА

соответственно.

ПУЭ (6-е изд.) в разд. 1.1.13 определяют в отношении опасности поражения людей электрическим током следующие классы помещений:

1. Помещения без повышенной опасности, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность.
2. Помещения с повышенной опасностью, характеризующиеся наличием в них одного из следующих условий, создающих повышенную опасность:
 - a. сырости (влажность более 75 %) или токопроводящей пыли;
 - b. токопроводящих полов (металлические, земляные, железобетонные, кирпичные и т.п.);
 - c. высокой температуры (выше 35 °С);
 - d. возможности одновременного прикосновения человека к имеющим соединение с землей металлоконструкциям зданий, технологическим аппаратам, механизмам и т.п., с одной стороны, и к металлическим корпусам электрооборудования - с другой.
3. Особо опасные помещения, характеризующиеся наличием одного из следующих условий, создающих особую опасность:
 - a. особой сырости;
 - b. химически активной или органической среды;
 - c. одновременно двух или более условий повышенной опасности.
4. Территории размещения наружных электроустановок. В отношении опасности поражения людей электрическим током эти территории приравниваются к особо опасным помещениям.

Использованное помещение содержало 4 ПЭВМ, работающие от сети 220 В, хорошо отапливалось и имело токонепроводящие полы, уровень влажности находился в пределах от 40 до 50%, а температура – в интервале от 18 до 23 °С. Таким образом, реализация проекта происходила в помещении, относящимся к первому классу (помещения без повышенной опасности). Были приняты все необходимые меры безопасности, включая проведение инструктажа, заземление и защитную изоляцию токоведущих частей.

6.5. Пожарная безопасность

Пожар – это неконтролируемый процесс горения вне специального очага, наносящий материальный ущерб, в отдельных случаях – травмы и гибель людей.

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д, а здания - на категории А, Б, В, Г и Д.

Категория А - производства, связанные с применением веществ, воспламенение или взрыв которых может последовать в результате воздействия воды или кислорода воздуха, жидкостей, с температурой вспышки паров 28 °С и ниже; горючих газов, нижний предел взрываемости которых менее 10% к объему воздуха; при применении этих газов и жидкостей в количествах, которые могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси.

Категория Б - производства, связанные с применением жидкости с температурой вспышки паров 28-120°С и горючих газов, нижний предел взрываемости которых более 10% к объему воздуха, применением этих газов и жидкостей в количествах, которые могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси, а также производства, в которых выделяются переходящие во взвешенное состояние горючие волокна или пыль в таком количестве, что они могут образовать с воздухом взрывоопасные смеси.

Категория В - производства, связанные с обработкой или применением твердых сгораемых веществ и материалов, а также жидкостей с температурой вспышки паров выше 120°С.

Категория Г - производства, связанные с обработкой несгораемых веществ и материалов в горячем, раскаленном или расплавленном состоянии, сопровождающиеся выделением лучистого тепла, систематическим выделением искр и пламени, а также производства, связанные со сжиганием твердого, жидкого и газообразного топлива.

Категория Д - производства, связанные с обработкой несгораемых веществ и материалов в холодном состоянии.

Помещения с ЭВМ и ПЭВМ относятся к категории В (пожароопасные). В соответствии со СНиП 21-01-97 помещения, содержащий ПЭВМ, должны располагаться не ниже первого этажа в зданиях не ниже II и III степени огнестойкости. Таким образом, проект был реализован в помещении категории В, которое располагалось на 3 этаже здания в соответствии с установленными нормами.

В соответствии с пожарными нормами помещения с ПЭВМ должны оснащаться огнетушителями, расположенными не далее 20 м от возможного очага пожара. Также рекомендуется использование пожарной сигнализации, ручной или автоматической. При отсутствии автоматической пожарной сигнализации для повышения безопасности рекомендуется устанавливать противопожарные дымовые датчики.

Огнетушители, в свою очередь, подразделяются на различные классы в зависимости от огнетушащего вещества:

1. Порошковые огнетушители – существуют с порошками общего (при ликвидации возгораний материалов с углеродом) и специального (при горении щелочных металлов) назначения. Применимы при тушения практически всех классов пожаров, в том числе и электрооборудования, находящегося под напряжением до 1000 В. Температурный диапазон применения – от минус 50 до 50 С°. Примером является ОП-5 - Огнетушитель порошковый закачной, предназначен для тушения пожаров классов А, В, С, Е (до 1000В), масса заряда 5 кг.

2. Углекислотные огнетушители – в качестве огнетушащего средства выступает сжиженный диоксид углерода. Применяются при тушении в помещениях, где нежелательно применение воды, а также при горении легвоспламеняющихся жидкостей, если площадь возгорания составляет не более 5 м². Примерами являются огнетушители СО² (углекислотные) переносные ОУ-1, ОУ-2, ОУ-3, ОУ-4, ОУ-5. Огнетушитель углекислотный ОУ-2 предназначен для тушения загораний веществ, горение которых не может происходить без доступа воздуха, загораний электроустановок, находящихся

под напряжением не более 10 000 В, жидких и газообразных веществ (класс В,С,Е).

3. Жидкостные огнетушители – огнетушащее средство представляет из себя воду, водный раствор определенных химических веществ или вода, в которую добавлены поверхностно-активные вещества. Использование возможно лишь при плюсовых температурах. Например, ОЖ-5: вместимость огнетушителя – 5 л, масса – 7,3 кг, дальность струи – 6 – 8 м, время выброса заряда – 20 с, работает при температуре +2° и выше.

4. Пенные огнетушители – огнетушащим средством является пена, образованная из водных растворов щелочей и кислот. Имеют широкую область применения за исключением ситуаций, когда пена может выступить в качестве проводника электрического тока. Например, Огнетушитель химический пенный ОХП-10 можно применять для тушения твердых сгораемых материалов, а также легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на небольшой площади.

5. Воздушно-пенные огнетушители – огнетушащее средство представляет собой водный раствор пенообразователя ПО-1. Используются для тушения на пожарах средней категории, однако неприменимы возгорании щелочных металлов, веществ, поддерживающих горение без кислорода, и электроустановок под напряжением. Примером является огнетушитель воздушно-пенный ОВП-10, который предназначен для тушения возгораний твердых, тлеющих материалов органического происхождения (дерево, бумага, уголь и т.д.) - класс пожара А и жидкостей или твердых тел, превращающихся в жидкости (нефтепродукты, масла, краски и т.п.) - класс пожара В.

6. Аэрозольные огнетушители - огнетушащим средством являются галоидированные углеводороды, такие как бромистый этил и хладон. Применимы при возгорании электроустановок, легковоспламеняющихся жидкостей и различных твердых веществ, за исключением щелочей и веществ, содержащих кислород. Например, Огнетушитель аэрозольный ВВПА-400 способен погасить очаги возгорания, такие как твердые горючие материалы от

класса А, так и электрооборудование с напряжением до 1000 В класса Е и жидкие материалы класса В.

При возникновении пожароопасной ситуации рабочий персонал должен покинуть здание согласно плану эвакуации. План эвакуации — документ, в котором указаны эвакуационные пути и выходы, установлены правила поведения людей, а также порядок и последовательность действий обслуживающего персонала на объекте при возникновении чрезвычайной ситуации. План эвакуации выполняется согласно ГОСТ 12.2.143-2009 и размещается на всех этажах (для соответствующего этажа и помещения).

Для предупреждения паники и возможных осложнений при эвакуации у дверных проемов, выключателей и по пути эвакуации для быстрого обнаружения средств пожаротушения следует размещать флюоресцентные эвакуационные знаки. В качестве таких знаков можно применять ленты на люминисцентной основе, способные светиться в течение получаса.

6.6. Экологичность

Проблема мусора становится одной из самых серьезных проблем нашего настоящего и одной из самых больших угроз будущего. В настоящее время одним из наиболее рациональных и эффективных методов обращения с различными категориями мусора признана вторичная переработка. Из общего количества попадающих на мусорные полигоны отходов примерно две трети могут быть использованы повторно.

При выполнении данного исследовательского проекта основными отходами являлись бумага, использованные лампы накаливания, люминисцентные лампы и картриджи.

Макулатура – отходы производства, переработки и потребления всех видов бумаги и картона, пригодных для дальнейшего использования в качестве волокнистого сырья. Переработка макулатуры представляет собой многоэтапный процесс, цель которого заключается в восстановлении

бумажного волокна и, зачастую, других компонентов бумаги (таких как минеральные наполнители) и использование их в качестве сырья для производства новой бумаги. Со временем бумага желтеет и обычно для производства новых бумажных изделий вторичное волокно смешивают с новым. Каждая тонна переработанной бумаги сохраняет 17 деревьев. Для изготовления бумаги из переработанного материала требуется на 40% меньше энергии и на 30% меньше воды.

Использованные картриджи негативно влияют на здоровье окружающих, в виде частичек порошка накапливаясь в легких, вызывая различные аллергические реакции и способствуя развитию различных заболеваний. Пластик практически не разлагается естественным образом, потому выброшенный картридж еще долго будет выделять вредные вещества, поэтому для утилизации б/у картриджей разработано несколько способов:

1. Наиболее распространенный – переработка с последующим использованием для новых изделий. Проводится чистка, необходимый ремонт, замена изношенных деталей, заправка, и готовые для вторичного использования картриджи предлагаются покупателям под названием другой фирмы.

2. Другой способ – разложение. Он подразделяется на механическую и термическую составляющие. Отработанное изделие разбирается в производственных условиях на комплектующие, которые после этого сортируются и утилизируются частями по инновационным технологиям без большого вреда для окружающей среды.

Использованная энергосберегающая относится к отходам I класса опасности, так как содержит небольшой процент ртути, и подлежит обязательному обезвреживанию. Лампы нельзя просто выкидывать в мусоропровод или уличные контейнеры, их относят в свой районный ДЕЗ (Дирекция единичного заказчика) или РЭУ (Ремонтно-эксплуатационное управление).

Одна из составных частей лампы – электронный блок – выгодный компонент для реставрации или утилизации; колба и цоколь также ценное сырье. Обезвреживание ламп происходит в вибро-механической установке. Устройство дробит их на мелкие кусочки и делит на три фракции: алюминиевые цоколи, стекло и опасное ртутьсодержащее вещество (люминофор). Люминофор отделяется от стекла благодаря интенсивному трению осколков лампы друг о друга. Это один из самых простых способов утилизации. Металл отправляют на заводы по переплавке, а люминофор, содержащий ртуть, транспортируют в герметичных бочках на переработку. В нашей стране утилизацией «ртутных» ламп занимаются более 50 фирм.

6.7. Чрезвычайные ситуации

В ИФПМ СО РАН наиболее характерными являются чрезвычайные ситуации природного и техногенного характера. В соответствии с федеральным законом “О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера” под чрезвычайной ситуацией природного и техногенного характера понимается обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушения условий жизнедеятельности людей.

Основные причины возникновения ЧС:

- внутренние: сложность технологий, недостаточная квалификация персонала, проектно-конструкторские недоработки, износ оборудования, низкая технологическая дисциплина;
- внешние: стихийные бедствия, прекращение подачи электроэнергии, газа, технологических продуктов, войны.
- Можно выделить пять стадий (периодов) развития ЧС:

- накопление отрицательных эффектов, приводящих к аварии;
- период развития катастрофы;
- экстремальный период, при котором выделяется основная доля энергии;
- период затухания;
- период ликвидации последствий.

Для снижения риска ЧС и уменьшению ущерба проводится комплекс мер по предупреждению ЧС. Предупреждение чрезвычайных ситуаций — это комплекс мероприятий, проводимых заблаговременно и направленных на максимально возможное уменьшение риска возникновения чрезвычайных ситуаций, а также на сохранение здоровья людей, снижение размеров ущерба природной среде и материальных потерь в случае их возникновения.

6.7.1. Природная ЧС

В данном регионе одной из наиболее распространенных чрезвычайных ситуаций природного характера является резкое уменьшение температуры воздуха в зимнее время года (морозы). Сильные морозы ниже минус 50 °С могут вывести из строя линии электропередач, теплотрассы, водопровод. Из-за сильных морозов может произойти сбой в теплоснабжении и в последующем размораживание отопительных систем, объектов образования, производственных и общественных зданий, жилых домов.

О порядке работы предприятий, организаций, учреждений образования в случае наступления морозов передается по местному радио и телевидению. Следует избегать выходить на улицу и выезжать куда-либо на личном автотранспорте. В случае отключения газа или электричества, теплоснабжения обеспечить параметры микроклимата в помещении в пределах допустимых способно наличие систем климат-контроля. На случай выхода из строя системы отопления необходимо иметь дублирующие средства жизнеобеспечения: электроплитку, лампу керосиновую, керогаз.

6.7.2. Техногенная ЧС

В качестве примера техногенной чрезвычайной ситуации рассмотрим проникновение постороннего на территорию организации. Для профилактики проникновения применяются различные охранные меры. Организация охраны — составная часть общей системы защиты конфиденциальной информации предприятия. Вопросы обеспечения надежной охраны территории предприятия и его объектов неразрывно связаны с задачами организации пропускного режима на предприятии. Силы и средства, участвующие в решении этих задач, являются составными элементами системы охраны предприятия.

Главные цели охраны предприятия следующие:

- предотвращение попыток проникновения посторонних лиц на территорию предприятия;
- своевременное обнаружение и задержание лиц, противоправно проникших (пытающихся проникнуть) на охраняемую территорию;
- обеспечение сохранности находящихся на охраняемой территории носителей конфиденциальной информации и материальных средств;
- предупреждение происшествий на охраняемом объекте и ликвидация их последствий.

К основным объектам охраны относятся:

- территория предприятия;
- расположенные на территории предприятия объекты (здания, сооружения);
- носители конфиденциальной информации (документы, изделия);
- материальные ценности.

Для реализации главных целей и основных задач охраны объекта создается система охраны. Система охраны объекта — совокупность используемых для охраны предприятия сил и средств, а также способов и методов охраны предприятия и его объектов.

Она включает личный состав подразделений охраны; технические средства охраны; места размещения личного состава, выполняющего задачи охраны, и используемых технических средств; методы охраны объектов. В качестве мест размещения личного состава охраны может быть использован один из основных элементов системы организации пропускного режима — контрольно-пропускные пункты.

Используемые при охране предприятий технические средства охраны делятся на две группы:

- средства обнаружения (пожарная и охранная сигнализация, «тревожное» оповещение, охранное телевидение, охранное освещение, аппаратура проверки почтовой корреспонденции, радиосвязь, прямая внутренняя связь, прямая телефонная связь с милицией и др.);
- средства обнаружения и ликвидации (средства пожаротушения, средства индивидуальной защиты, автотранспорт, инженерно-технические средства и др.).

В здании ИФПМ СО РАН, где проводились исследования, предусмотрена система входа по пропускам, а также системы сигнализации и видеонаблюдения.

6.8. Расчет уровня шума в помещении при выполнении НИР

Одним из наиболее неблагоприятных факторов при выполнении НИР является повышенный уровень шума в рабочей зоне. Уровень шума от нескольких некогерентных источников рассчитывается на основе принципа энергетического суммирования излучений отдельных источников:

$$L = 10 \lg \sum_{i=1}^n 10^{0.1 \cdot L_i} \quad (82)$$

где L_i — уровень звукового давления i -го источника шума; n — количество источников шума.

При выполнении данного проекта источниками шумов являлись

технологические части ПЭВМ, представленные в таблице 53.

Таблица 53 – Уровни звукового давления различных источников

Источник шума	Уровень шума , дБ
Жесткий диск	40
Вентилятор	45
Монитор	17
Клавиатура	10
Принтер	45
Сканер	42

Рассчитанный уровень шума в рабочем помещении:

$$L = 10 \lg(10^{0.1 \cdot 40} + 10^{0.1 \cdot 45} + 10^{0.1 \cdot 17} + 10^{0.1 \cdot 10} + 10^{0.1 \cdot 45} + 10^{0.1 \cdot 42}) =$$
$$10 \lg (10000 + 31622,78 + 50,12 + 10 + 31622,78 + 15848,93) =$$
$$= 49,5 \text{ [дБА]}$$

Полученное значение 49,5 дБа не превышает предельно допустимую норму, составляющую 60 дБа, следовательно, уровень шумов в рабочей зоне не превышает норму и является приемлемым.

6.9. Перечень нормативных документов

Рассмотренные выше требования к безопасности и охране труда, а также нормы и предельно допустимые значения опасных и вредных факторов, приведены в соответствующих нормативных документах (Приложение В).

Выводы

В данной работе методом проекционных присоединенных волн в рамках теории функционала электронной плотности были рассмотрены процессы самодиффузии в титане и никелиде титана. Были рассчитаны энергетические барьеры для самодиффузии в разных направлениях, а также проанализировано изменение структурных и электронных характеристик при миграции вакансии в титане и титановых сплавах. Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Энергия образования моновакансии в титане равна 2,04 эВ, что находится в согласии с имеющимися значениями, представленными в других теоретических работах [17,22,26,27,31,37-39], но на $\sim 0,5$ эВ превосходит экспериментально полученные значения [23,24]. Учет температурного вклада приводит к понижению энергии образования моновакансии титана на 0,19 эВ при температуре 300 К и на 0,73 эВ при температуре фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ 1156 К.

2. При миграции вдоль базальной плоскости в чистом титане наблюдается аномальный энергетический барьер с локальным минимумом в середине пути и двумя симметрично расположенными седловыми точками, тогда как при миграции между двумя базальными плоскостями барьер имеет стандартную колоколообразную форму. Диффузионный барьер слабо зависит от направления и составляет 0,55 эВ при миграции вакансии между плоскостями и 0,56 эВ при миграции в базальной плоскости. Аномальный характер энергетического барьера имеет место для всех металлов IVB-группы с ГПУ структурой.

3. Рассчитаны коэффициенты самодиффузии в титане и других металлах с ГПУ структурой. Показано, что коэффициенты самодиффузии отличаются незначительно для рассмотренных направлений миграции вакансии в α -титане и находятся в интервале известных экспериментальных значений.

4. Установлено, что анизотропия диффузии в Ti, Zr, и Hf существенно зависит от размера суперячейки и оптимизационной схемы и понижается с

увеличением ее размера, тогда как в Mg и Zn такой зависимости не наблюдается, что обусловлено более сильным и дальнедействующим межатомным $d-d$ взаимодействием в металлах IVB группы по сравнению с более слабым межатомным взаимодействием за счет s -электронов в Mg и Zn.

5. Анализ электронной структуры идеального и дефектного титана показал, что в седловой точке при миграции вакансии происходит увеличение числа электронных состояний на уровне Ферми, что указывает на нестабильность данной конфигурации. При этом в области вакансии наблюдается недостаток заряда и неоднородность его распределения, что обусловлено вкладом в заряд атомов титана, расположенных не только на первой, но и на последующих координационных сферах.

6. В легированном марганцем титане вакансия «вращается» вокруг примесного атома вдоль пути $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 2$, при этом значение энергетического барьера для наиболее энергетически выгодного диффузионного пути $2 \rightarrow 4$ составляет $\sim 0,09$ эВ. В то же время значение барьера существенно возрастает до 0,56 эВ и 0,68 эВ при миграции марганца вдоль путей $5 \rightarrow X$ и $1 \rightarrow X$, соответственно.

7. В легированном титане диффузионные пути с наименьшими энергетическими барьерами характеризуются незначительным изменением электронной структуры при прохождении атомом титана седловой точки. Кроме того, заряд аккумулируется между атомом марганца и тремя ближайшими атомами титана, вследствие чего область опустошения заряда вблизи вакансии увеличивается.

8. Наиболее энергетически выгодными точечными дефектами в никелиде титана являются антиструктурные дефекты никеля на титановой подрешетке для основного состояния. При этом энергия образования титановой вакансии максимальна среди рассмотренных дефектов, а сами вакансии могут практически безбарьерно превращаться в комплекс – никелевая вакансия и никелевый антиструктурный дефект. Учет температурных эффектов показал, что антиструктурные дефекты остаются наиболее предпочтительными.

9. Элементарный акт диффузии представляет собой миграцию никелевых вакансий через узлы на первой координационной сфере (*NN*-механизм), то есть через позиции на подрешетке титана с образованием антиструктурных дефектов.

10. Показано, что циклический четырехпрыжковый механизм диффузии вакансии (*4-jump flat cycle*) в интерметаллическом соединении $B2-TiNi$ энергетически более предпочтительный (на $\sim 0,5$ эВ), чем диффузия по никелевой подрешетке по вторым координационным сферам (*NNN*-механизм).

Список публикаций

1. Atomic self-diffusion anisotropy of HCP metals from first-principles calculations / L.-J. Zhang, T.I. Spiridonova, S.E. Kulkova, R. Yang, Q.-M. Hu // *Comp. Mat. Sci.* – 2017. – Vol. 128. – P. 236-242.
2. Hydrogen diffusion in doped and undoped α -Ti: An ab-initio investigation / A.V. Bakulin, T.I. Spiridonova, S.E. Kulkova, S. Hocker, S. Schmauder // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol. 41. – P. 9108-9116.

Список литературы

1. Roberts-Austen W. C. Bakerian Lecture: On the Diffusion of Metals // Proc. R. Soc. – 1895. – Vol. 59. – P. 281.
2. Nakajima H. Fast Diffusion of Impurity in Lead and Some Metals // Bull. Jpn. Inst. Met. – 1983. – Vol. 22. – P. 480-487.
3. Hood G.M. Ultra-fast solute diffusion in α -Ti and α -Zr / G.M. Hood and R.J. Schultz // Philos. Mag. – 1972. – Vol. 26. – P. 329-336.
4. Santos E. Solvent and solute diffusion in b.c.c. Ti-Co and Ti-Mn alloys / E. Santos and F. Dymont // Philos. Mag. – 1975. – Vol. 31. – P. 809-827.
5. Dymont F. Titanium 80 Science and Technology / ed, by Kimura H. and Izumi O. // TMS-AIME, NewYork. – 1980. – 519 p.
6. Diffusion of Cobalt in Single Crystal α -Titanium / H. Nakajima, M. Koiwa, Y. Minonishi and S. Ono // Trans. Jpn. Inst. Met. – 1983. – Vol. 24. – P. 655.
7. Nakajima H. Diffusion of iron in single crystal α -titanium / H. Nakajima, M. Koiwa and S. Ono // Scr. Metall. – 1983. – Vol. 17, №12. – P. 1431-1434.
8. Nakajima H. Titanium, Science and Technology / H. Nakajima, M. Koiwa, ed. by Lutjering G., Zwicker U. and Bunk W. // Deutsche Gesellschaft fur Metallkunde e.V., Oberursel. – 1985. – P. 1759.
9. Effect of oxygen on diffusion of manganese in α -titanium / Y. Nakamura, H. Nakajima, S. Ishioka and M. Koiwa // Acta Metall. – 1988. – Vol. 36, №10. – P. 2787-2795.
10. Diffusion of Chromium in α -Titanium and its Alloys / H. Nakajima, K. Ogasawara, S. Yamaguchi and M. Koiwa // Mater. Trans., JIM. – 1990. – Vol. 31. – P. 249-254.
11. Diffusion of phosphorus in α -titanium / H. Nakajima, J. Nakazawa, Y. Minonishi and M. Koiwa // Philos. Mag. – 1985. – Vol. A53. – P. 427-437.
12. Hood G.M. Copper diffusion in single-crystal α -Zr / G.M. Hood, R.J. Schultz // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 11, №10. – P. 3780.
13. Hood G.M. // J. Phis. F. – 1978. – Vol. 8. – P. 1677.

14. Hood G.M. Comment on solute diffusion in Pb: The size effect // *Phys. Rev. B.* – 1981. – Vol. 23, №8. – P. 4253.
15. Nakajima H. Diffusion in Titanium / H. Nakajima and M. Koiwa // *ISIJ International.* – 1991. – Vol. 31. – No. 8. – P. 757-766.
16. Hood G.M. Point defect diffusion in α -Zr // *J. Nucl. Mater.* – 1988. – Vol. 159. – P. 149-175.
17. Bacq O. Unrelaxed vacancy formation energies in group-IV elements calculated by the full-potential linear muffin-tin orbital method: Invariance with crystal structure / O. Bacq and F. Willaime // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – No. 13. – P. 8508-8515.
18. Self-Diffusion and Group III (Al, Ga, In) Solute Diffusion in hcp Titanium / M. Köppers, D. Derdau, M. Friesel, and C. Herzig // *Defect Diffus. Forum.* – 1997. – Vol. 143-147. – P. 43.
19. Hood G.M. Diffusion and vacancy properties of α -Zr // *J. Nucl. Mater.* – 1986. – Vol. 139. – P. 179-184.
20. Self- and Hf Diffusion in α -Zr and in Dilute, Fe-Free, Zr(Ti) and Zr(Nb) Alloys / G.M. Hood, H. Zou, R. Schultz, N. Matsuura, J.A. Roy and J.A. Jackman // *Defect Diffus. Forum.* – 1997. – V. 143-147. – P. 49.
21. Davis B.E. Bulk self-diffusion of Hf181 in monocrystalline alpha hafnium-2.1% zirconium / B.E. Davis and W.D. Mc Mullen // *Acta Metall.* – 1972. – Vol. 20. – P. 593-599.
22. First-principles study of the effect of hydrogen on the Ti self-diffusion characteristics in the alpha Ti-H system / X. L. Han, Q. Wang, D.L. Suna and H.X. Zhang // *Scripta Materialia.* - 2007. - Vol. 56. - P. 77–80.
23. Kraftmakher Y.A. Vacancies and Interstitials in Metals / Y.A. Kraftmakher, P.G. Strelkov, ed. A. Seeger, D. Schumacher, W. Schilling, W. Diehl // North-Holland, Amsterdam. – 1970. – P. 59.
24. Hashimoto E., Smirnov E.A., Kino T. // *J. Phs. F: Met. Phys.* – 1984. – Vol. 14. – P. L215.

25. Libanati C.M. Autodifusion de titanio alfa / C.M. Libanati, S.F. Dymant // *Acta Metall.* – 1963. – Vol. 11. – P. 1263.
26. Vérité G. Anisotropy of the Vacancy Migration in Ti, Zr and Hf Hexagonal Close-Packed Metals from First Principles / G. Vérité, F. Willaime and C.C. Fu // *Solid State Phenom.* – 2007. – Vol. 129. – P. 75-81.
27. Ab initio pseudopotential study of vacancies and self-interstitials in hcp titanium / A.T. Raji, S. Scandolo, R. Mazzarello, S. Nsengiyumva, M. Härtinga and D.T. Britton // *Philos. Mag.* – 2009. – Vol. 89. – No. 20. – P. 1629-1645.
28. Henkelman G. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths / G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H.A. Jónsson // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – No. 22. – P. 9901–4.
29. New Mechanism for the α to ω Martensitic Transformation in Pure Titanium / D.E. Trinkle, R.G. Hennig, S.G. Srinivasan, D.M. Hatch, M.D. Jones, H.T. Stokes, R.C. Albers and J.W. Wilkins // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – P. 025701.
30. Shestopal V.O. // *Sov. Phys. Solid State.* – 1966. – Vol. 7. – P. 2798.
31. Anomalous energy pathway of vacancy migration and self-diffusion in hcp Ti / S.L. Shang, L.G. Jr. Hector, Y. Wang and Z.K. Liu // *Phys.Rev.B.* – 2011. – Vol. 83. – P. 224104-1-224104-5.
32. Mullen J.G. Effect of Bardeen-Herring Correlation on Vacancy Diffusion in Anisotropic Crystals // *Phys. Rev.* – 1961. – Vol. 124. – P. 1723.
33. Herzig C. Self-diffusion and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium / C. Herzig, R. Willecke, and K. Vieregge // *Philos. Mag. A* – 1991. – Vol. 63. – P. 949.
34. Köppers M. Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in α -Ti / M. Köppers, C. Herzig, and M. Friesel // *Acta Mater.* – 1997. – Vol. 45. – P. 4181.
35. Horvath J. Anomalous self-diffusion in a single crystal of α -zirconium / J. Horvath, F. Dymant, and H. Mehrer // *J. Nucl. Mater.* – 1984. – Vol. 126. – P. 206.
36. Pasianot R.C. First-principles appraisal of solute ultra-fast diffusion in hcp Zr and Ti / R.C. Pasianot, R.A. Pérez // *J. of Nucl. Mat.* – 2013. – Vol. 434. – P. 158-161.

37. A comprehensive first-principles study of pure elements: Vacancy formation and migration energies and self-diffusion coefficients / S.L. Shang, B.C. Zhou, W.Y. Wang, A.J. Ross, X.L. Liu, Y.J. Hu, H.Z. Fang, Y. Wang, Z.K. Liu // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 109. – P. 128-141.
38. First-principles study of diffusion and interaction of vacancies and hydrogen in hcp-titanium / D. Connetable, J. Huez, E. Andrieu and C. Mijoule // *Journal of Physics – Condensed Matter*. – 2011. – V. 23.
39. Classical potential describes martensitic phase transformations between the α , β , and ω titanium phases / R.G. Hennig, T.J. Lenosky, D.R. Trinkle, S.P. Rudin and J.W. Wilkins // *Phys. Rev. B*. – 2008. – Vol. 78. – P. 054121.
40. Elcock E.W. Vacancy Diffusion in Binary Ordered Alloys / E.W. Elcock, C.W. McCombie // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol. 109. – P. 605.
41. Elcock E.W. // *Proc. Phys. Soc.* – 1959. – Vol. 73. – P. 250.
42. Huntington H.B. Self-diffusion in 50-50 Gold-Cadmium / H.B. Huntington, N.C. Miller, V. Nerses // *Acta Metall.* – 1961. – Vol. 9. – P. 749.
43. Drautz R. The six-jump diffusion cycles in B2 compounds revisited / R. Drautz, M. Fähnle // *Acta Mater.* – 1999. – Vol. 47. – P. 2437-2447.
44. Stolwijk N.A. Self-diffusion in the intermetallic compound CoGa / N.A. Stolwijk, M. van Gend, H. Bakker // *Philos. Mag. A*. – 1980. – Vol. 42. – P. 283.
45. Kao C.R. On the composition dependencies of self-diffusion coefficients in B2 intermetallic compounds / C.R. Kao, Y.A. Chang // *Intermetallics*. – 1993. – Vol. 1. – P. 237.
46. Mishin Y. Evaluation of diffusion mechanisms in NiAl by embedded-atom and first-principles calculations / Y. Mishin, A.Y. Lozovoi, A. Alavi // *Phys. Rev. B*. – 2003. – Vol. 67. – P. 014201-1-9.
47. Kaisermayr M. Nickel diffusion in B2-NiGa studied with quasielastic neutron scattering / M. Kaisermayr, J. Combet, B. Sepiol, G. Vogl // *Phys. Rev. B*. – 2000. – Vol. 61. – P. 12038-12044.
48. Hagel W. C., Westbrook J. H. // *Trans. AIME*. – 1961. – Vol. 221. – P. 951.

49. Domian H.A. Diffusion in Body-Centered Cubic Metals / H.A. Domian, H. I. Aaronson // *Trans. AIME.* – 1961. – Vol. 230. – Iss. 44.
50. Bastin G.F. Diffusion in the Titanium-Nickel System: I. Occurrence and Growth of the Various Intermetallic Compounds / G.F. Bastin, G.D. Rieck // *Met. Trans.* – 1974. – Vol. 5. – P. 1817-1826.
51. Bastin G.F. Diffusion in the Titanium-Nickel System: II. Calculations of Chemical and Intrinsic Diffusion Coefficients / G.F. Bastin, G.D. Rieck // *Met. Trans.* – 1974. – Vol. 5. – P. 1827-1831.
52. Clemens B.M. Solid-state reaction and structure in compositionally modulated zirconium-nickel and titanium-nickel films // *Phys. Rev. B.* – 1986. – Vol. 33. – P. 716.
53. Tadayyon S.M. Auger Electron Spectroscopy and X-Ray Diffraction Study of Interdiffusion and Solid State Amorphization of Ni/Ti Multilayers / S.M. Tadayyon, O. Yoshinari and K. Tanaka // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992. – Vol. 31. – P. 2226 - 2232
54. Solid state amorphization in Ni–Ti systems: the effect of structure on the kinetics of interface and grain-boundary amorphization / R. Benedictus, K. Han, C. Traeholt, A. Bottger and E.J. Mittemeijer // *Acta mater.* – 1998. – Vol. 46. – P. 5491-5508.
55. Thermal properties of mechanically alloyed Ni₅₀Ti₅₀ powders / L. Battezzati, G. Cocco, L. Schiffini, and S. Enzo // *Mater. Sci. Engng.* – 1988. – Vol. 97. – P. 121-124.
56. Sprengel W. Single-phase interdiffusion in intermetallic compound CoTi / W. Sprengel, T. Horikoshi, and H. Nakajima // *Scripta Mater.* – 1996. – Vol. 34. – P. 449-453.
57. Ni diffusion in near-equiatomic Ni-Ti and Ni-Ti(-Cu) alloys / J. Bernardini, C. Lexcellent, L. Daróczy and D.L. Beke // *Phil. Mag.* – 2003. – Vol. 83. - №3. – P. 329-338.
58. Herzig C. Diffusion in Materials / edited by A. L. Lashar, J. L. Bocquet, G. Breker and C. Monty (Dordrecht: Kluwer) // NATO Advanced Study Institute Series, Series E: Applied Sciences. – 1990. – Vol. 179. – P. 287.

59. Phonon softening in $\text{Ni}_{46.8}\text{Ti}_{50}\text{Fe}_{3.2}$ / S.K. Satija, S.M. Shapiro, M.B. Salamon, and C.M. Wayman // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 29. – P. 6031-6035.
60. Pressure dependence of Ni self-diffusion in NiTi / G. Erdélyi, Z. Erdélyi, D.L. Beke, J. Bernardini, and C. Lexcellent // *Phys.Rev. B.* – 2000. – Vol. 62. – P. 11284.
61. Würschum R., Greiner W., and Schaefer H.-E. Preparation and positron lifetime spectroscopy of nanocrystalline metals // *Nanostructured Materials.* – 1992. – Vol. 2. – P. 55-62.
62. Vacancy studies in melt-spun shape memory alloys by positron lifetime measurements / P. Donner, R. Würschum, E. Hornbogen, H.-E. Schaefer // *Scripta Metal. et Mater.* – 1991. – Vol. 25. – P. 1875-1878.
63. Swalin R. A. and Martin A. // *Trans. AIME.* – 1956. – Vol. 206. – P. 567.
64. Gibbs et al. – 1963.
65. Diffusion of titanium and nickel in B2 ordered NiTi / S.V. Divinski, I. Stloukal, L. Kral, Chr. Herzig // *Def. Diff. Forum.* – 2009. – P. 289-292, 377-382.
66. Lotkov A.I. Positron Spectroscopy of B2-Titanium Compounds: Electronic Structure, Point Defects, and Martensitic Transformations / A.I. Lotkov and A.A. Baturin // *Nauchno-Tekhnicheskaya Literatura, Tomsk.* – 2004.
67. Baturin A.A., Lotkov A.I. // *Phys. Met. Metallogr.* – Vol. 1993. – Vol. 76. – P. 24.
68. Katsuyama J. Anomalous Temperature Changes of Positron Lifetime and Electrical Resistivity in B2-NiTi Alloys / J. Katsuyama, T. Kobayashi, P. Chalermkarnnon // *Mat. Trans. JIM.* – 2002. – Vol. 43. – P. 1489.
69. Electronic origin of the intermediate phase of NiTi / G.-L. Zhao, T.C. Leung, B.N. Harmon, M. Keil, M. Müllner, and W. Weber // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 40. – P. 7999.
70. Weber M.H. Vacancies in NiTi shape memory alloys / M.H. Weber, T. Ablekim, K.G. Lynn // *J. Physics: Conference Series.* – 2014. – P. 505.
71. Calculation of defect properties of NiTi and FeTi / T. Russell, M. Lutton, J. Sabochick, N. Q. Lam // *MRS Proceedings.* – 1990. – Vol. 209. – P. 207.

72. Formation of vacancy-type defects in titanium nickelide / A. Baturin, A. Lotkov, V. Grishkov and A. Lider // MATEC Web of Conferences. – 2015. – Vol. 33. – P. 03017-1-6.
73. Point defects and their interaction in TiNi from first-principles calculations / J. M. Lu, Q.M. Hu, L. Wang, Y.J. Li, D.S. Xu and R. Yang // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75. – P. 0941008-1-7.
74. Fu C.L. Equilibrium point defects in intermetallics with the *B2* structure: NiAl and FeAl / C.L. Fu, Y.-Y. Ye, M.H. Yoo // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. - №9. – P. 6712-6715.
75. Fu C.L. Origin of ordering in *B2*-type transition-metal aluminides: Comparative study of the defect properties of PdAl, NiAl, and FeAl // Phys. Rev. B – 1995. – Vol.52. – №5. – P. 3151-3158.
76. Mayer J. Concentrations of Atomic Defects in *B2* - $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}$ / J. Mayer, C. Elsässer, M. Fähnle // Phys. Stat. Sol. (b). – 1995. – Vol. 191. – P. 283-298.
77. Concentrated Point Defects in and Order-Disorder Transition Temperature of Intermetallic Compounds / Q.M. Hu, R. Yang, Y.L. Hao, D.S. Xu and D. Li // Phys. Rev. Let. – 2004. – Vol. 92. - №18. – P. 185505-1-4.
78. First-principles investigations of oxygen adsorption at TiNi surface and the TiO₂/TiO – TiNi interface / S.E. Kulkova, A.V. Bakulin¹, Q.M. Hu and R. Yang // Phys. B. – 2013. – Vol. 426. – P. 118-126.
79. Point defects in TiNi-based alloys from ab-initio calculations / S.E. Kulkova, A.V. Bakulin¹, Q.M. Hu and R. Yang // Materials Today: Proceedings 2S. – 2015. – P. 615-618.
80. Mehrer H. Diffusion in Intermetallics // Materials Transactions, JIM. – 1996. – Vol. 37. - № 6. – P. 1259-1280.
81. Nakajima H. Diffusion in intermetallic compounds / H. Nakajima, W. Sprengel, K. Nonaka // Intermetallics. – 1996. – Vol. 4. – P. S17-S28.
82. Mehrer H. Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes // Springer. – 2007. – ISSN 0171-1873. – 651 p.

83. Mishin Y. Atomic Simulation of point defects and diffusion in B2 NiAl / Y. Mishin and D. Farkas // *Scripta Materialia*. – 1998. – Vol. 39. – P. 625-630.
84. Mishin Y. Diffusion in the Ti-Al system / Y. Mishin, Chr. Herzig // *Acta mater.* – 2000. – Vol. 48. – P. 589-623.
85. Ni tracer diffusion in the B2-compound NiAl: influence of temperature and composition / S. Frank, S.V. Divinski, U. Södervall, Chr. Herzig // *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 49. – P. 1399.
86. Chen G.-X., Zhang J.-M., Xu K.-W. Self-diffusion of Ni in B2 type intermetallic compound NiAl // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 430. – P. 102-106.
87. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел // М: Мир, 1978. – 658 с.
88. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела // Мир, Москва. – 1979. – 399 с.
89. Немошкаленко, В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела / В.В. Немошкаленко, В.Н. Антонов. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 408 с.
90. Slater, J.C. A simplification of the Hartree-Fock method // *Phys. Rev.* – 1951. – Vol. 81. – P. 385–390.
91. Hedin, L. Explicit local exchange-correlation potentials / L. Hedin, B.I. Lundqvist // *J. Phys.* – 1971. – Vol. C4, no. 14. – P. 2064–2083.
92. Von Barth U. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case / U. von Barth, L. Hedin // *J. Phys. C*. – 1972. – Vol. 5. – P. 1629–1642.
93. Ceperley, D.M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – Vol. 45. – P. 566–569.
94. Gunnarsson O. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism / O. Gunnarsson, B.I. Lundqvist // *Phys. Rev. B*. – 1976. – Vol. 13. – P. 4274–4298.
95. Vosko, S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // *Can. J. Phys.* – 1980. – Vol. 58. – P. 1200–1215.

96. Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* – 1981. – Vol. 23. – P. 5048–5079.
97. Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas / J.P. Perdew // *Phys. Rev. B* – 1986. – Vol. 33. – P. 8822–8824.
98. Perdew, J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais // *Phys. Rev. B* – 1992. – Vol. 46, no. 11. – P. 6671–6687.
99. Perdew J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – P. 3865–3868.
100. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136, no. 3B. – P. B864–B871.
101. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Phys. Rev.* – 1965. – Vol. 140, no. 4A. – P. A1133–A1138.
102. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B* – 1994. – Vol. 50. – P. 17953-17979.
103. Kresse G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // *Phys. Rev. B* – 1999. – Vol. 59. – P. 1758-1775.
104. Phillips, J.C. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules / J.C. Phillips, L. Kleinman // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 116, no. 2. – P. 287–294.
105. Hamann, D.R. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials / D.R. Hamann // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 42. – P. 662 – 665.
106. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41. – P. 7892 – 7895.
107. Asada T. Generalized-gradient-approximation study of the magnetic and cohesive properties of bcc, fcc, and hcp Mn / T. Asada, K. Terakura // *Phys. Rev. B.* – 1993. – Vol. 47. – P. 15992–15995.

108. Eder M. Structure and magnetic properties of thin Mn/Cu(001) and CuMn/Cu(100) films / M. Eder, E.G. Moroni, J. Hafner // *Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 423, №1. – P. L244-L249.
109. Pérez-Jordá J.M. density-functional study of van der Waals forces: rare gas diatomics / J.M. Pérez-Jordá, A.D.A. Becke // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 233. – P. 134-137.
110. G. Kresse and J. Furthmüller // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – P. 11169-86.
111. Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse and J. Furthmüller // *Comput. Mater. Sci.* – 1996. – Vol. 6. – P. 15-50.
112. Brandes E.A. *Smithells Metals Reference Book 7th edn* / E.A. Brandes and G.B. Brook // London: Butterworth-Heinemann. – 1992.
113. Henkelman G. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths / G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – No. 22. – P. 9901–4.
114. Henkelman G. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points / G. Henkelman, H. Jónsson // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 113. – No. 22. – P. 9978–9985.
115. Louail L., Calculation of elastic constants of 4d transition metals / L. Louail, D. Maouche, A. Roumili, F.A. Sahraoui // *Mater. Lett.* – 2004. – Vol. 58. – P. 2975–2978.
116. Stampfl C. Density-functional calculations for III-V nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation / C. Stampfl, C.G. Van de Walle // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – P. 5521–5535.
117. Analytic modified embedded atom potentials for HCP metals / W.Y. Hu, B.W. Zhang, B.Y. Huang, F. Gao, D.J. Bacon // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2001. – Vol. 13. – P. 1193-1213.
118. Zope R.R. Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti-Al system / R.R. Zope, Y. Mishin // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 68. – P. 024102.

119. Fernandez J.R. Point defects diffusion in alpha-Ti / J.R. Fernandez, A.M. Monti, R.C. Pasianot // *J.Nucl. Mater.* – 1996. – Vol. 229. – P. 1-9.
120. Pasianot R.C. A many body potential for -Zr: application to defect properties / R.C. Pasianot, A.M. Monti // *J. Nucl. Mater.* – 1999. – Vol. 264. – P. 198–205.
121. Wen H. Temperature dependence and anisotropy of self- and monovacancy diffusion in alpha-Zr / H. Wen, C.H. Woo // *J. Nucl. Mater.* – 2012. – Vol. 420. – P. 362–369.
122. Ganeshan S. First-principles study of self-diffusion in hcp Mg and Zn / S. Ganeshan, L.G. Jr Hector, Z.K. Liu // *Comput. Mater. Sci.* – 2010. – Vol. 50. – P. 301–307.
123. Combronde J. Anisotropy for self-diffusion in magnesium / J. Combronde, G. Brebec // *Acta Mater.* – 1971. – Vol. 19. – P. 1393–1399.
124. Shewmon P.G. Self-diffusion in magnesium single crystals // *Trans. AIME.* – 1956. – Vol.206. – P. 918–922.
125. Owen E. Overview of Sims-based experimental studies of tracer diffusion in solids and application to Mg self-diffusion // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2014. – Vol. 35. – P. 762–778.
126. Davis B.E. Bulk self-diffusion of Hf-181 in monocrystalline alpha hafnium 2.1 perfect zirconium / B.E. Davis, W.D. McMullen // *Acta Mater.* – 1972. – Vol. 20. – P. 593–599.
127. Herzig C. Bulk and interface boundary diffusion in group IV hexagonal close-packed metals and alloys / C. Herzig, Y. Mishin, S. Divinski // *Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci.* – 2002. – Vol. 33. – P. 765–775.
128. Pasianot R.C. Issues in the ab-initio assessment of hcp transition metals self-diffusion / R.C. Pasianot, R.A. Perez // *Physica B.* – 2012. – Vol. 407. – P. 3298–3300.
129. Horváth J. Anomalous self-diffusion in a single crystal of a-zirconium / J. Horváth, F. Dymont, H. Mehrer // *J. Nucl. Mater.* – 1984. – Vol. 126. – P. 206–214.
130. Self-diffusion in a-Zr single crystals / M. Lubbehusen, K. Vieregge, G.M. Hood, H. Mehrer, C. Herzig // *J. Nucl. Mater.* – 1991. – Vol. 182. – P. 164–169.

131. Miller P.H. Self-diffusion of zinc / P.H. Miller, F.R. Banks // *Phys. Rev.* – 1942. – Vol. 61. – P. 648–652.
132. Peterson N.L. Isotope effect in self-diffusion in zinc / N.L. Peterson, S.J. Rothman // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 163. – P. 645–649.
133. Banks F.R. The measurement of self-diffusion in zinc // *Phys. Rev.* – 1941. – Vol. 59. – P. 376–381.
134. Jaumot F.E. Comparison of techniques in a study of zinc selfdiffusion / F.E. Jaumot, R.L. Smith // *Trans. AIME.* – 1956. – Vol. 206. – P. 137–142.
135. Batra A.P. Anisotropic isotope effect for diffusion of zinc and cadmium in zinc // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 159. – P. 487–499.
136. Shirn G.A. Huntington H.B. Self-diffusion in zinc / G.A. Shirn, E.S. Wajda // *Acta Mater.* – 1953. – Vol. 1. – P. 513–518.
137. Wang F.E., Buehler W.J., and Pickart S. J. // *J. Appl. Phys.* – 1965. – Vol. 36. – P. 3232.
138. Dautovich D. P., Melkvi Z., Purdy G. R., and Stager C. V. // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 37. – P. 2513.
139. Butler R., Hanlon J. E., and Wasilewski R. J. // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1967. – Vol. 239. – P. 1323.
140. Wasilewski R. J., Butler S. R., Hanlon J. E., and Worden D. // *Metall. Trans.* – 1971. – Vol. 2. – P. 229.
141. Hanlon J. E., Butler S. R., and Wasilewski R. J. // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1967. – Vol. 239. – P. 1323.

Приложение А

Заведующему кафедрой

Общей физики

(название кафедры)

Лидеру Андрею Марковичу

(Ф.И.О.)

От студента гр. 0БМ51

Спиридоновой Татьяны Игоревны

(Ф.И.О.)

ЗАЯВЛЕНИЕ

Прошу разрешить мне выполнение выпускной квалификационной работы в форме

магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

по направлению подготовки (специальности):

Физика конденсированного состояния

на тему:

Механизмы самодиффузии в титане и сплаве TiNi

под руководством

д. ф.-м. н., проф. Кульковой Светланы Евгеньевн

(должность и Ф.И.О. руководителя)

_____ 20__ г.

(Личная подпись студента)

Приложение Б

Таблица 1 – Нормы освещенности рабочих помещений в зависимости от размеров объекта различения

Хар-ка работы	Р-р объекта различения в мм	Разряд работы	подразряд	Контраст объекта с фоном	фон	Наименьшая освещенность в ЛК			
						при люминисцентных лампах		при лампах накаливания	
						комбинированное освещение	одно общее освещение	комбинированное освещение	одно общее освещение
Наивысшей точности	Менее 0,15	I	a	Малый	Темный	5000	1500	4000	300
			б	Малый Средний	Средний Темный	4000	1250	3000	300
			в	Малый Средний Большой	Светлый Средний Темный	3000	1000	2000	300
			г	Средний Большой	Светлый Средний	1500	400	1250	300
Очень высокой точности	От 0,15 до 0,3	II	a	Малый	Темный	4000	1250	3000	300
			б	Малый Средний	Средний Темный	3000	750	2500	300
			в	Малый Средний Большой	Светлый Средний Темный	2000	500	1500	300
			г	Средний Большой	Светлый Средний	1000	300	750	200
Высокой точности	От 0,3 до 0,5	III	a	Малый	Темный	2000	500	1500	300
			б	Малый Средний	Средний Темный	1000	300	750	200
			в	Малый Средний Большой	Светлый Средний Темный	750	300	600	200
			г	Средний Большой	Светлый Средний	400	200	400	150
Средней точности	От 0,5 до 1,0	IV	a	Малый	Темный	750	300	600	200
			б	Малый Средний	Средний Темный	500	200	500	150
			в	Малый Средний Большой	Светлый Средний Темный	400	150	400	100
			г	Средний Большой	Светлый Средний	300	150	300	100

Продолжение Таблицы 1

Малой точности	От 1,0 до 5,0	V	а	Малый	Темный	300	200	300	150
			б	Малый Средний	Средний Темный	200	150	200	100
			в	Малый Средний Большой	Светлый Средний Темный	-	100	-	50
			г	Средний Большой	Светлый Средний	-	100	-	50
Грубая		VI	-	Независимо		-	100-	-	50
Работа со светящимися материалами и изделиями в горячих цехах		VII		Независимо		-	200	-	150
Общее наблюдение за ходом технологического процесса		VIII		Независимо		-	50-75	-	5-30
Работа на складах громоздких предметов и сыпучих материалов		IX		Независимо		-	50	-	5-20

Приложение В

Таблица 1 – Основные нормативные документы, соответствующие вредным и опасным факторам при работе на ПЭВМ

Вредные и опасные факторы	Нормативные документы
Виброакустические факторы	<p>ГОСТ 12.1.003-83 ССБТ Шум. Общие требования безопасности</p> <p>ГОСТ 12.1.036-81 ССБТ. Шум. Допустимые уровни в жилых и общественных зданиях</p> <p>ГОСТ 12.1.050-86 ССБТ Методы измерения шума на рабочих местах</p> <p>СН 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки</p>
Микроклимат	<p>ГОСТ 30494-2011 Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях</p> <p>ГОСТ Р ИСО 8756-2005 Качество воздуха. Обработка данных по температуре, давлению и влажности</p> <p>СП 60.13330.2012. Свод правил. Отопление, вентиляция и кондиционирование воздуха. Актуализированная редакция СНиП 41-01-2003</p>
Световая среда	<p>ГОСТ Р 54944-2012 Здания и сооружения. Методы измерения освещенности</p> <p>ГОСТ 26824-2010 Здания и сооружения. Методы измерения яркости</p> <p>ГОСТ ИСО 8995-2002 Принципы зрительной эргономики. Освещение рабочих систем внутри помещений</p> <p>ГОСТ Р 50948-2001 Средства отображения информации индивидуального пользования. Общие эргономические требования и требования безопасности</p> <p>СП 52.13330.2011 СНиП 23-05-95* Естественное и искусственное освещение Актуализированная редакция СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий</p> <p>СанПиН 2.2.1/2.1.1.2585-10 Изменения и дополнения № 1 к СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий</p> <p>СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы</p> <p>МУ 2.2.4.706-98/МУ ОТ РМ 01-98 Методические указания Оценка освещения рабочих мест</p> <p>МУК 4.3.2812-10 Методы контроля. Физические факторы. Инструментальный контроль и оценка освещения рабочих мест</p>

Продолжение Таблицы 1

<p>Электромагнитные поля и излучения</p>	<p>ГОСТ 12.1.002-84 ССБТ Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах ГОСТ 12.1.045-84 ССБТ Электростатические поля. Допустимые уровни на рабочих местах и требования к проведению контроля СанПиН 2.2.2.1332-03 Гигиенические требования к организации работы на копировально-множительной технике СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы</p>
<p>Пожароопасность</p>	<p>ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.- М.: Стандартиформ, 2006 ГОСТ 12.1.019-93 ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования. - М.: Стандартиформ, 2006 ПППБ 01-93. Правила пожарной безопасности в Российской Федерации, утв. Приказом МВД РФ от 14.12.93 № 536.-М.: ГУ ГПС МВД России, 2000 НПБ 105-95. Определение категорий помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности, утв. Приказом ГУ ГПС МВД РФ от 31.10.95 № 32</p>

Приложение Г

Раздел 3

Энергетические характеристики диффузии в α -титане

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0БМ51	Спиридонова Татьяна Игоревна		

Консультант кафедры _____ ОФ _____ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Зав. кафедрой	Лидер А.М.	к. ф.-м. н.		

Консультант – лингвист кафедры _____ ОФ _____ :

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ИЯФТ	Емельянов И.Л.	к. соц. н.		

Chapter 3. Energy characteristics of diffusion in α -titanium

3.1. Determination of parameters for calculating self-diffusion in α -titanium

To study the anisotropy of diffusion in α -titanium, first of all, it is necessary to reveal the influence of the main parameters on the energy barrier. In this connection, it is necessary to establish optimal values of parameters, such as the planewave cutoff energy, the grid of k -points, the size of the supercell, the optimization method, and the approximation for the exchange-correlation functional for calculating the total energy of the metal and energy barriers. Below, a detailed study of the effect of these parameters on the characteristics studied.

3.1.1. Effect of plane-wave cutoff energy

The $3 \times 3 \times 2$ supercell is adopted to investigate the influence of the plane-wave cutoff energy on the atomic migration energy barrier of the HCP metals. The k -point mesh is set as $5 \times 5 \times 5$. In Table 12, we list the migration energy barriers calculated with different plane-wave cutoff energies. With the plane-wave cutoff energy increasing from 300 eV to 500 eV, both the in-basal plane and the out-basal plane migration barriers for Mg remain unchanged. For the other metals, the migration barriers vary slightly with the increasing plane-wave cutoff energy.

Table 12. Atomic migration energy barriers of the HCP metals calculated with different plane wave cutoff energies. $\Delta E_{m\perp}$ and $\Delta E_{m\parallel}$ represent respectively the energy barriers for the in-basal plane and out-basal plane migrations. Unit in eV.

E_{cutoff}	300 eV		400 eV		500 eV	
	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$
Mg	0.38	0.42	0.38	0.42	0.38	0.42
Zn	0.35	0.22	0.35	0.22	0.34	0.21
Ti	0.37	0.54	0.37	0.52	0.37	0.51
Zr	0.48	0.66	0.50	0.66	0.50	0.67
Hf	0.82	0.99	0.83	0.96	0.83	0.96

The maximum error is no more than 0.03 eV. With this, we may conclude that the migration energy barrier is not sensitive to the planewave cutoff energy within the

considered range of the planewave cutoff energy for the PAW potential employed in this work (different pseudopotentials may require different cutoff energies to obtain converged target properties). We adopt a cutoff energy of 400 eV for the following calculations.

3.1.2. Effect of k-point density

To investigate the effect of k-point density on the migration energy barrier, we employ the $3 \times 3 \times 2$ supercell as well. The k -point mesh increases from $1 \times 1 \times 1$, to $3 \times 3 \times 3$, to $5 \times 5 \times 5$, and to $7 \times 7 \times 7$. The migration energy against the k -point mesh is presented in Fig. 18. It is seen that, both the in-basal plane and out-basal plane migration energy barriers converge well already for the k -point mesh of $3 \times 3 \times 3$. The difference of the migration energy barriers calculated with the k -point mesh of $5 \times 5 \times 5$ and $7 \times 7 \times 7$ is only about 0.02 eV. In the following calculations, we adopt a k -point mesh of $5 \times 5 \times 5$ for the $3 \times 3 \times 2$ supercell. To achieve similar calculation accuracy, a k -point mesh of $3 \times 3 \times 3$ is employed for the larger supercell $4 \times 4 \times 3$.

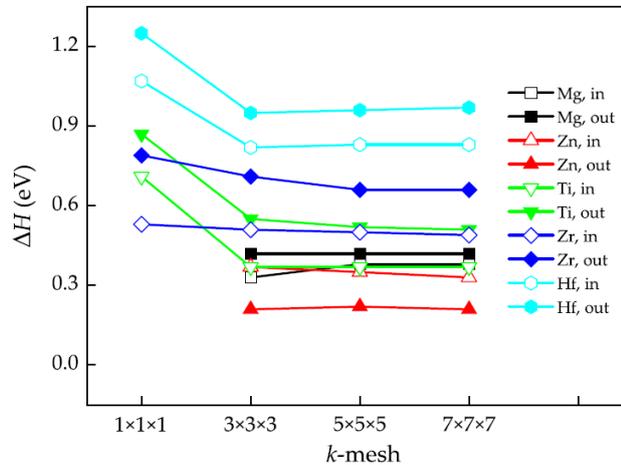


Fig. 18. Atomic migration energy barriers (ΔH) of the HCP metals against the k -point mesh adopted in the first-principles calculation. The open symbols represent the inbasal plane migration energy barriers (ΔH in) whereas the solid ones are for the outbasal plane ones (ΔH out).

3.1.3. Effect of exchange correlation functional

The migration energy barriers calculated with GGA and LDA are tabulated in Table 13. Here, the supercell size is $3 \times 3 \times 2$. For Mg, both the in-basal plane and out-basal plane migration energies calculated with GGA and LDA are close to each other. The in-basal-plane migration energy of Zn (0.35 eV) calculated with GGA is 0.08 eV smaller than that calculated with LDA whereas the outbasal-plane GGA migration energy is 0.03 eV larger than the LDA one. The migration energies of Ti, Zr, and Hf show similar trend, i.e., the in-basal-plane migration energy from the GGA calculations is larger than that from LDA calculations whereas the out-basalplane migration energy exhibits the opposite trend. In general, the migration energy difference between GGA and LDA calculations for Ti, Zr, and Hf is much larger than that for Mg and Zn. It has been well recognized that LDA overestimates the binding of atoms in metals and results in larger cohesive energy and smaller equilibrium volume [115,116]. Therefore, GGA is believed to be more reliable for metals than LDA.

Table 13. Migration energy barriers calculated with GGA and LDA XC functionals. $\Delta E_{m\perp}$ and $\Delta E_{m\parallel}$ represent respectively the energy barriers for the in-basal plane and outbasal plane migrations. Unit in eV. The plane-wave cutoff energy is set as 400 eV. The supercells size is $3 \times 3 \times 2$ and the k -mesh is $5 \times 5 \times 5$.

МЕТАЛЛИ	GGA		LDA	
	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$
Mg	0.38	0.42	0.39	0.43
Zn	0.35	0.22	0.43	0.25
Ti	0.37	0.52	0.19	0.45
Zr	0.50	0.66	0.31	0.56
Hf	0.83	0.96	0.74	0.90

3.1.4. Effects of supercell size and relaxation scheme

Two supercells with different sizes, $3 \times 3 \times 2$ and $4 \times 4 \times 3$, are adopted to investigate the effect of supercell size effect on the migration energy barrier. The influence of geometric relaxation is also considered by employing different relaxation schemes: one with full relaxation of the shape, volume, and atomic positions (Scheme 1) and the other with fixed shape and volume but optimizing only the atomic

positions (Scheme 2). When calculated with Scheme 1, with the supercell size increasing from $3\times 3\times 2$ to $4\times 4\times 3$, the variation of the outbasal plane migration energy barrier $\Delta E_{m\parallel}$ for all the HCP metals is quite small (with difference less than 0.02 eV for Mg, Ti, and Hf) or moderate (with differences of 0.05 and 0.07 eV for Zn and Zr, respectively). The in-basal plane migration energy barriers $\Delta E_{m\perp}$ of Mg, Zn, and Zr calculated with different supercells are close to each other with error less than 0.03 eV. However, $\Delta E_{m\perp}$ of Ti and Hf increase significantly with increasing supercell size (from 0.37 eV to 0.53 eV for Ti and from 0.83 eV to 0.93 eV for Hf). Overall, the supercell size effect on the migration energy barriers of Ti, Zr, and Hf is more significant than those of Mg and Zn. In general, the anisotropy of the migration energy barrier, $A_H = \Delta E_{m\parallel}/\Delta E_{m\perp}$, becomes closer to 1 with increasing supercell size. Especially for Ti, Zr, and Hf, A_H changes respectively from 1.41, 1.32, and 1.16 eV for the $3\times 3\times 2$ supercell to 1.02, 1.16, and 1.05 for the $4\times 4\times 3$ supercell. Namely, the anisotropy of the migration energy barrier becomes weaker with increasing supercell size.

When changing to relaxation Scheme 2, similar to the case for Scheme 1, the out-basal plane migration energy barrier for all the HCP metals varies not too much with different supercell size whereas the in-basal-plane one alters quite significantly for some of the metals (Ti, Zr, and Hf). The anisotropy of the migration energy barrier A_H reduces with increasing supercell size as well. When the relaxation scheme changed from number 1 to 2, the variations of both $\Delta E_{m\perp}$ and $\Delta E_{m\parallel}$ for the small size supercell $3\times 3\times 2$ are larger than those for the large size supercell $4\times 4\times 3$. For example, the variations of $\Delta E_{m\perp}$ of Ti, Zr, and Hf calculated with Scheme 1 are respectively 0.11 eV, 0.09 eV, and 0.07 eV for the small size supercell $3\times 3\times 2$ whereas they are 0.03 eV, 0.03 eV, and 0.02 eV for the large supercell $4\times 4\times 3$. Comparing the anisotropy of the migration energy barriers A calculated with the relaxation scheme 1 and 2, we find that scheme 2 reduces slightly A_H . However, this effect is much weaker than the supercell size effect.

Table 14. Migration energy barriers calculated with different supercell sizes and geometric relaxation schemes. $E_{m\perp}$ and $\Delta E_{m\parallel}$ represent respectively the energy barriers for the in-basal plane and out-basal plane migrations.

	3×3×2		4×4×3	
	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$
Scheme 1	0.37	0.52	0.53	0.54
Scheme 2	0.48	0.58	0.56	0.55

3.2. Migration paths and energy barriers in pure titanium

Formation and migration of vacancies and vacancy complexes in metal is largely determined by their formation energy ΔE_f , which in the case of a monovacancy was calculated in the same way as in [31]. In the literature, there is a sufficient number of both theoretical and experimental values of formation energies of vacancies some of which are presented in Table 15. Value of formation energy of the monovacancy in α -titanium in this paper was obtain 2.04 eV, which corresponds to approximately middle of range theoretically derived values.

Table 15. Formation (ΔE_f) and migration (ΔE_m) energies of monovacancy in pure α -titanium for the in-basal plane (\perp) and out-basal plane (\parallel) migrations as well as pre-exponential factor D_0

	ΔE_f	ΔE_f	ΔE_f exp.	ΔE_m	ΔE_m lit.	D_0 . M^2/c	D_0 lit.. M^2/c
\perp		2.14 [17]			0.57[26]		
		2.08 [22]		0.56	0.40 [31]	$8.73 \cdot 10^{-9}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$ [31]
		2.13 [26]			0.47 [37]		
	2.04	1.97 [27]	1.56 [23]				1.07×10^{-8} [33]
\parallel		2.09 [31]	1.27 [24]		0.43 [26]		1.35×10^{-3} [34]
		2.06 [37]		0.55	0.52 [31]	$12.28 \cdot 10^{-9}$	
		1.96 [38]			0.57 [37]		
		2.03 [39]					
	1.92 [39]						

Nevertheless, as can be seen from Table 15, all the calculated values of the formation energy of monovacancy in titanium significantly exceed the values obtained experimentally. One of the possible explanations for this fact is the

temperature effect. Taking into account the temperature contribution leads to a decrease in the vacancy formation energy by $\sim 0.2-0.7$ eV as a function of temperature (300 K or 1156 K). The latter value is the temperature of the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition.

This estimation was carried out according to the formula:

$$E_f(T) = E_f(0) - \Delta S T, \quad (64)$$

where ΔS is the change in entropy due to the formation of a defect. The last term was calculated using the zero-point energy of the defective and ideal cells. The change in the entropy of the system during the formation of vacancy was calculated by the following formula:

$$\Delta S = -k_B \ln \frac{\prod_{i=1}^{3N-6} \nu_i}{\left(\prod_{i=1}^{3N-6} \nu_i^0 \right)^{\frac{N-2}{N-1}}} \quad (65)$$

where ν_i and ν_i^0 are the frequencies of zero-point vibrations of the defect and ideal structures, N is the number of atoms in the ideal lattice, and k_B is the Boltzmann constant.

As was noted before, diffusion of a monovacancy in hcp α -titanium is possible in two directions: within the basal plane (path 0 \rightarrow 5 in Fig. 2a), and between two adjacent planes (path 0 \rightarrow 1 in Fig. 2a). As reported in Section 3.1, for the PAW potential employed in this work, the plane-wave cutoff energy above 300 eV and k -point mesh above $3 \times 3 \times 3$ do not influence significantly the migration energy barrier of the HCP metals. However, the supercell size affects heavily the calculated migration energy barrier. In principle, in order to investigate the migration of an isolate atom through exchanging position with a vacancy, an infinite large supercell has to be used so as to eliminate the interaction between the moving-atom-vacancy complexes in neighboring cells due to the periodic boundary condition employing in the calculations. In practice, a supercell with finite size is used since the computational load increases drastically with supercell size and the firstprinciples calculation of an infinite large supercell is impossible. In the literature, most of the

calculations employ relatively small supercell $3 \times 3 \times 2$. The migration energy barriers reported in literature calculated with $3 \times 3 \times 2$ supercell are in general agreement with those from our calculations using the same size supercell (see Tables 14 and 15). For Mg and Zn, the $3 \times 3 \times 2$ supercell seems to be large enough to get reliable migration energy barrier. Increasing the supercell size to $4 \times 4 \times 3$ does not change the migration energy barrier very much. However, for Ti, Zr, and Hf, the $3 \times 3 \times 2$ supercell is insufficient since the absolute value of the migration energy barrier and the anisotropy may change significantly with the supercell size increasing to $4 \times 4 \times 3$ as described in Section 3.1.4. The different sensitivity of the migration energy barriers of Mg/Zn and Ti/Zr/Hf to the supercell size might be ascribed to the difference in the binding character of these metals. The binding between the Mg/Zn atoms is dominated by the valence s electrons (the d electron density of Zn is very localized such that contributes very little to the binding) whereas that between the Ti/Zr/Hf atoms is dominated by the valence d electrons. Therefore, the binding between the Mg/Zn atoms is weaker than that between Ti/Zr/Hf atoms as shown by the lower cohesive energy of Mg/Zn than that of Ti/Zr/Hf. Consequently, the interaction between the Mg/Zn atoms is shorter ranged than that between the Ti/Zr/Hf atoms. Thus, a larger supercell is needed to screen the interaction between the moving-atom-vacancy complexes in neighboring cells for Ti/Zr/Hf than for Mg/Zn.

Fig. 19 illustrates the minimum energy pathways (MEPs) for monovacancy migration in hcp Ti within a basal plane and between two adjacent planes using the five images with the CI-NEB method. Image 3 corresponds to the middle of the diffusion path between the initial and final states and as a rule the segments of the migration path is almost symmetric relative to the middle point. It is seen that the middle of diffusion path between two adjacent planes is also a saddle point with a maximum value of the energy barrier, whereas in case of migration within the basal plane there is a local energy minimum at the Image 3 and two saddle points located symmetrically relative to it. In the latter case the value of the energy barrier in the Image 3 is almost the same for the both directions and only slightly less than the height of the barrier in the saddle points. Thus, in case of self-diffusion in Ti within

the basal plane there is the same configuration of MEP like in papers [26] for zirconium.

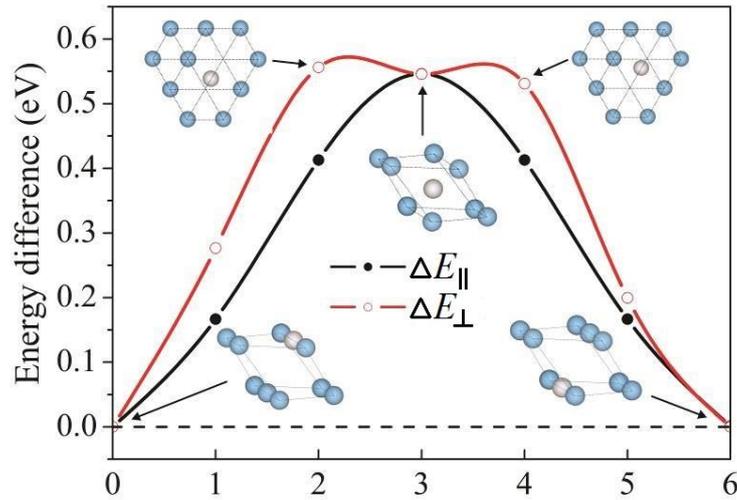


Fig. 19. Energy profiles of self-diffusion in hcp Ti between two adjacent planes ($\Delta E_{m\parallel}$) and within a basal plane ($\Delta E_{m\perp}$).

The migration energies of vacancy obtained in this work for different directions are almost the same (0.56 eV and 0.55 eV) whereas in other theoretical works [26,31,37] there was a significant difference between values of diffusion barrier parallel and perpendicular to the c axis ($\sim 0.10 - 0.14$ eV, Table 20). In [31] and [37], the migration energy along the c axis was found to be 0.12 eV and 0.10 eV more than in the basal plane, respectively, whereas in [26], on the contrary, the migration energy of the vacancy in the basal plane was more. It should be noted that this discrepancy can be caused by the fact that the direction [0001] was chosen like a path of migration between adjacent planes in [31] and [37], which differs from the direction [1-10-1] considered in this work. Thus, in the present work, an essentially smaller anisotropy of a vacancy diffusion $A_H = \Delta E_{m\perp} / \Delta E_{m\parallel}$ equal to 0.98, is obtained in comparison with the earlier calculations. However, the experimental vacancy migration energy measurement is difficult, so it is also necessary to take into account the values of the activation energy that is possible to determine experimentally. In this paper, activation energy was found as the sum of migration and formation energies and was obtained 2.59 eV and 2.58 eV for the vacancy migration in the basal plane and perpendicular to it, respectively. The calculated value is slightly larger than

the experimentally obtained in the works [33] and [35] (2.0 eV and 1.27-2.39 eV, respectively) and several less than that obtained in [34] (3.14 eV). However, these values are in good agreement with the results of other theoretical calculations [31], equal to 2.57 eV for the vacancy migration in the plane and 2.65 eV – along the c axis. It is necessary to say that in [34] was used the samples with a small concentration of impurities in comparison with samples investigated in the [33]. The values by [35] it is the average of the activation energies obtained by the study of polycrystalline titanium samples.

It is not easy to calculate the migration energy barrier with supercell even larger than $4 \times 4 \times 3$ by using first-principles calculations due to the heavy computational load demanded. With semi-empirical embedded-atomic potentials (EAM), much larger supercell can be used to calculate the migrations energy barrier by using molecular dynamic method. In Table 16, the migration energy barriers calculated by using EAM potentials for Mg, Ti, Zr and Hf available in literature are compared to those calculated in the present work by using first-principles method adopting GGA-PBE and $4 \times 4 \times 3$ supercell. As shown in the table, the migration energy barriers of Ti and Zr are quite scattered from different EAM calculations [117-121]. This is understandable because the calculated migration energy relies highly on the quality of the EAM potential. However, the anisotropy of the migration energy is quite weak for all the HCP metals from the EAM calculations, in agreement with our first-principles calculations using the $4 \times 4 \times 3$ supercell. Therefore, we expect that the $4 \times 4 \times 3$ supercell is large enough to obtain reliable migration energy barriers from first-principles calculations. As described previously, the migration energy barrier calculated with small size supercell is more sensitive to the relaxation scheme than that calculated with the large supercell.

This is understandable because the geometric optimization starts from the supercell with the lattice parameters of the perfect crystal and the stress tensor acting on the unrelaxed small supercell induced by the isolate moving-atom-vacancy complex is expected to be larger than that on the large supercell. The stress tensor should approach to zero for the supercell with infinite size. The relaxation of the

shape and volume is mainly to minimize the stress tensor. For the large supercell, the stress tensor is already very small, and, therefore, the relaxation schemes with and without optimizing the shape and volume generate close migration energy barriers. For the small size supercell, the optimization of the shape and volume matters due to the large stress tensor acting on the unrelaxed supercell.

Table 16. Migration energy barriers in HCP metals calculated in this work (GGA) and in another theoretical works by using semi-empirical embedded-atomic potentials (EAM). $E_{m\perp}$ and $\Delta E_{m\parallel}$ represent respectively the energy barriers for the in-basal plane and out-basal plane migrations.

	GGA			EAM			
	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	A_H	$\Delta E_{m\perp}$	$\Delta E_{m\parallel}$	A_H	
Mg	0,40	0,41	1,03	0,35	0,35	1,00	[117]
Zn	0,38	0,25	0,66	-	-	-	
Ti	0,56	0,55	0,98	0,61	0,56	0,92	[117]
				0,80	0,83	1,04	[118]
				0,51	0,48	0,94	[119]
				0,65	0,65	1,00	[119]
Zr	0,54	0,61	1,13	0,72	0,67	0,93	[117]
				0,57	0,59	1,04	[120]
				0,77	0,82	1,06	[121]
Hf	0,95	1,00	1,05	0,98	0,90	0,92	[117]

It is noted that the anisotropy of the migration energy barrier of Zn is opposite to those of the other HCP metals. The in-basal plane migration energy barrier $\Delta E_{m\perp}$ of Zn is higher than the out-basal plane migration energy $\Delta E_{m\parallel}$ whereas $\Delta E_{m\perp}$ is a little bit lower or close to $\Delta E_{m\parallel}$ for Mg, Ti, Zr, and Hf. This may be ascribed to the different c/a ratio of the HCP metals. The c/a ratio of Zn is about 1.98, much higher than the ideal value 1.63, which results in an quite open structure between the adjacent basal plane and a relative crowded basal plane. Therefore, the out-basal plane migration is expected to be easier than the in-basal plane one and the anisotropy of the migration energy barrier is smaller than 1. The c/a ratios of Mg, Ti, Zr, and Hf (respectively 1.58, 1.58, 1.60, 1.58) are close to the ideal value 1.63.

Namely, the atoms are almost ideally close packed both in basal plane and along the c direction. Thus, the migration energy barriers of these metals shows weaker anisotropy than Zn.

With the calculated migration energy barriers, the self-diffusion coefficients of the HCP metals are evaluated by using Eqs. (1) and (2). The vacancy formation entropy and the surface correction for the vacancy formation energy are not considered. Here, we present only the diffusion coefficients calculated with GGA and with supercell size of $4 \times 4 \times 3$. Figs. 2–6 display the calculated diffusion coefficients of the HCP metals, in comparison with available experimental data [26–40] and other theoretical calculations [6,8,13].

As seen from the Figs. 20, 21 and 22, the self-diffusion coefficients along the a and c directions from our calculations are very close to each other for Mg, Ti, and Hf. and almost overlap with each other. Namely, for these metals, the self-diffusion coefficients are almost isotropic along the a and c directions, in accordance with the very weak anisotropy of the calculated migration energy barriers of these metals (1.03, 1.02, and 1.05 for Mg, Ti, and Hf, respectively).

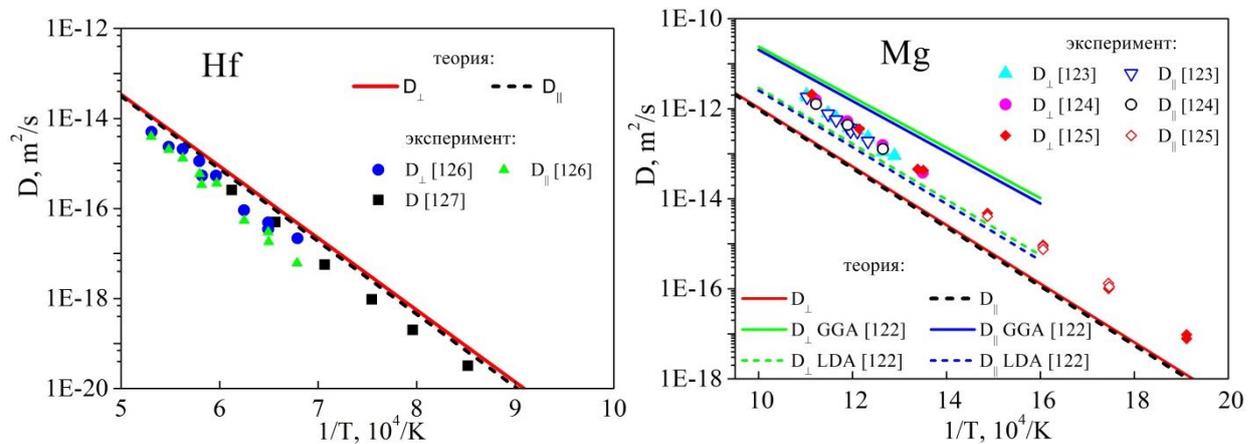


Fig. 20. Self-diffusion coefficient of Hf and Mg as a function of the inverse temperature. The lines are from first-principles calculations whereas the scattered symbols represent available experimental data

This is in agreement with available experimental measurements and other theoretical calculations for Mg and Hf (Fig.20). For Ti, the experimental measurements did not distinguish between the self-diffusion coefficients along a and c directions (Fig.21). The first-principles [31] predicted faster diffusion along a

direction than that along c direction. The reason is that they adopted $3 \times 3 \times 2$ supercell to calculate the migration energy barriers, which generated significantly lower D_{\perp} than D_{\parallel} . For Zn and Zr with sizable anisotropy of the migration energy barriers (0.71 and 1.16 for Zn and Zr, respectively), the self-diffusion coefficients exhibit quite strong anisotropy as well (Fig.22).

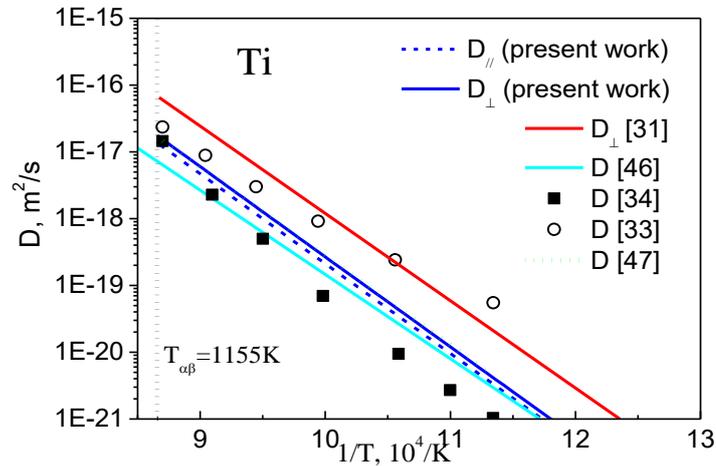


Fig. 21. Self-diffusion coefficient of Ti as a function of the inverse temperature. The lines are from first-principles calculations whereas the scattered symbols represent available experimental data.

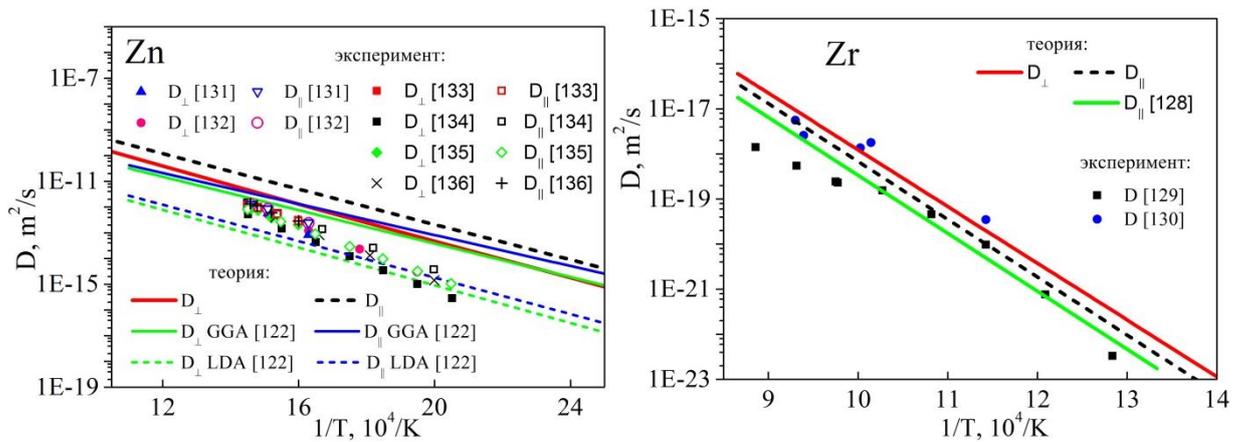


Fig. 22. Self-diffusion coefficient of Zn and Zr as a function of the inverse temperature. The lines are from first-principles calculations whereas the scattered symbols represent available experimental data

The calculated self-diffusion coefficients are within about 1-2 magnitude order different from the experimental measurements. This is acceptable considering the uncertainties of the experimental measurements. As shown in Figs. 21 and 22, the diffusion coefficients from different measurements may scatter by 1 to 2 magnitude

order for Ti and Zr, at the same level as the difference between the theoretical calculations and experimental measurements. The scattering of the experimental self-diffusion coefficient and the discrepancy between the calculated and theoretical results might be ascribed to the following factors: (1) it is not easy to prepare the crystal experimentally with high purity. The impurities contained in the experimental sample may either accelerate or sluggish the self-diffusion of the atoms in the crystal. In our calculations, the impurity effect is avoided. (2) For the experimental measurements, the imperfection of the crystal lattice such as the dislocations may also affect the self-diffusion coefficient. In our calculations, no such lattice imperfection is involved. (3) An ideal mono-vacancy mechanism is taken to calculate the self-diffusion coefficient, while, in practise, some other diffusion mechanism such as divacancy-mediated diffusion may occur especially at high temperature. (4) In the present work, we adopt an simplified effective vibrational frequency scheme for the evaluation of the jump frequencies since the standard effective vibrational frequency calculation is not affordable for the large defected $4 \times 4 \times 3$ supercell with low symmetry. This may result in an error of the self-diffusion coefficient of less than 0.5 magnitude order as evaluated roughly by comparing the jump frequencies calculated in the present work and those reported in literature from standard vibrational frequency calculations with smaller $3 \times 3 \times 2$ supercell [13].

Analysis of changes in the distances between the atom diffusing by the vacancy mechanism along different directions and two of its immediate neighbors is shown in Fig. 23. The first neighbor it was considered atom in the same plane as the migrating atom, and the second neighbor – located in neighboring basal plane. The length of the interatomic bonds in the initial state are 2.846 Å to the first neighbor and 3.017 Å to the second neighbor in case of migration within the basal plane and are 2.856 Å and 2.922 Å in case of migration along the [1-10-1] direction. As can be seen from figure 4a, in case of diffusion of vacancy in the plane the bond's length is reduced at Image 3 to a minimum values 2.538 Å to the first neighbor and 2.900 Å to the second neighbor, and then increases again to initial values. This trend does not agree with the results of [31], in which it was established that the lengths of bonds in

absolute value also have a local minimum at point 3, whereas their greatest decrease occurs at points 2 and 4. In addition, the diffusion path atom deviates from the straight line at the maximum value 0.165 \AA in the point 3 in direction of the first nearest neighbor, that confirmed the conclusions of [31].

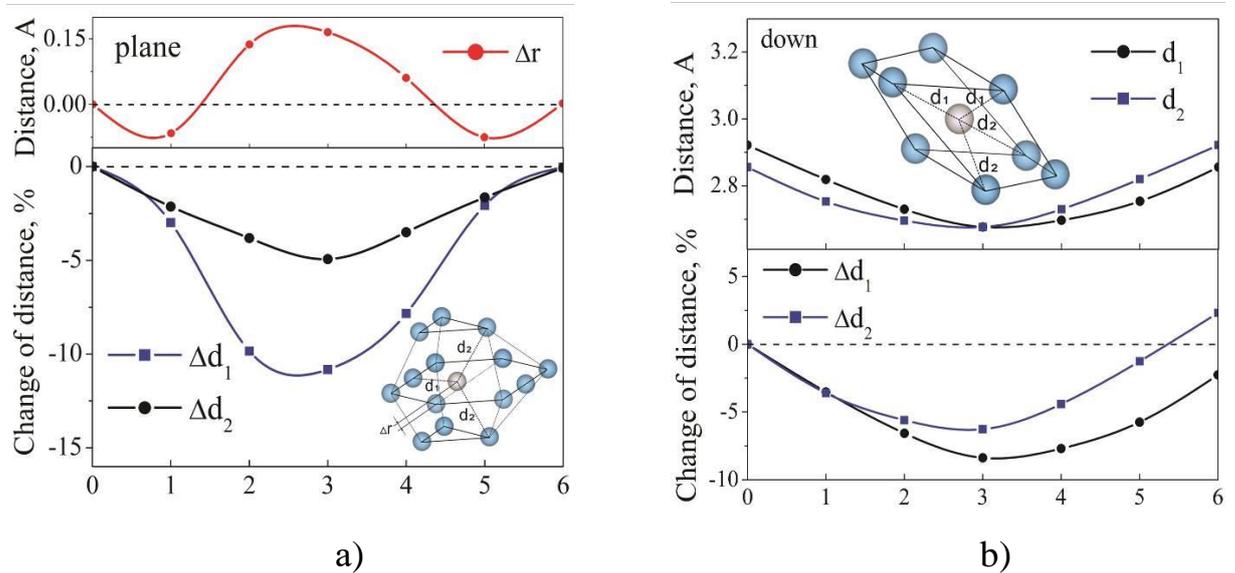


Fig. 23. The relative change in the interatomic distances during migration of atom by vacancy mechanism perpendicular (a) and parallel (b) to the c axis

During the migration of atom between two adjacent planes it was obtained the same trend as when the migration is in plane: the length of interatomic bonds is reduced to 2.677 \AA at the saddle point, and then increases again. However, it is clear that in the endpoint the length of bonds will not be returned to their initial values, but take the initial values of each other. This change is due to a symmetrical movement of atoms between neighboring planes without any deviation as a result of which the first nearest neighbors in the next plane in the second plane become migratory atoms and vice versa. Such change is due to the symmetric motion of the atom between adjacent planes, without any deviations, in which the first nearest neighbors in the adjacent plane become the second in the plane of the migrating atom, and vice versa.

3.3. Effect of impurities on migration barriers in titanium

In titanium, in the presence of a substitutional impurity, diffusion can occur via a vacancy mechanism in two ways: migration of solute atom or solvent atoms. In

the first case similar to diffusion in pure titanium an impurity atom can diffuse both in the basal plane ($1 \rightarrow X$ in Fig. 2) and between two neighboring planes ($5 \rightarrow X$ in Fig. 2). In the case of migration of solvent atoms it is assumed that the monovacancy will "rotate" around the impurity atom along the path $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 2$ in Fig. 2.

The calculated energy profiles for vacancy diffusion in titanium with manganese as a substitutional impurity are shown in Fig. 24. It is seen that the smallest energy barrier with a value of 0.03 eV corresponds to the path $2 \rightarrow 4$, and the largest – to the path $5 \rightarrow X$ (0.68 eV). In the latter case, the manganese atom migrates by the vacancy mechanism between two neighboring planes along the [1-10-1] direction. This corresponds to the migration path "down" in the case of self-diffusion of pure titanium, but the value obtained for the impurity is 0.13 eV higher than for titanium. In the case of impurity diffusion in the basal plane along the path $1 \rightarrow X$, a relatively large value of the diffusion barrier, equal to 0.57 eV, is also observed. It is seen that, as in pure titanium, there is a "plateau" in the middle of the migration path, with the diffusion barrier only 0.01 eV greater. Thus, diffusion of the impurity Mn atom in Ti is energetically less favourable in comparison with self-diffusion of Ti.

The migration of vacancy along the $2 \rightarrow 4$ path between two adjacent atomic planes near the substitutional impurity is most energetically preferred in doped titanium. The energy profile is nonstandard in this case, and the saddle point corresponds to image 1. In addition, it can be seen from Fig. 24 that at point 5 is a local minimum of the energy of the system along this migration path. In the case of a vacancy migration in the plane, the smallest energy barrier corresponds to the diffusion path $4 \rightarrow 5$ and has only a slightly larger value than along the path $2 \rightarrow 4$. At the same time, vacancy diffuses in the basal plane adjacent to the impurity atom at the shortest distance from it. Since diffusion paths $5 \rightarrow 6$, $6 \rightarrow 7$ and $8 \rightarrow 2$ are equivalent to $2 \rightarrow 4$, and path $7 \rightarrow 8$ is analogous to path $4 \rightarrow 5$, the most energetically preferred diffusion path in doped titanium is the "rotation" of the

vacancy around the impurity atom along the path $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 2$. The energy profile of this path is shown in Fig. 25.

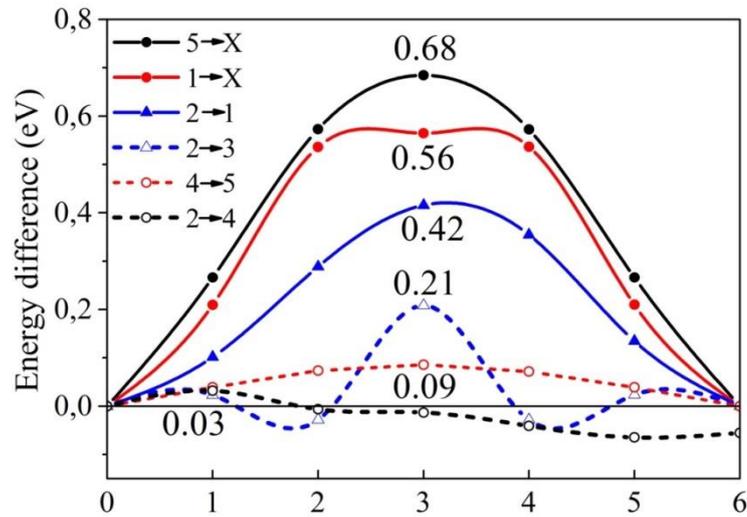


Fig. 24. Energy profiles of diffusion in hcp Ti doped by Mn along the different directions.

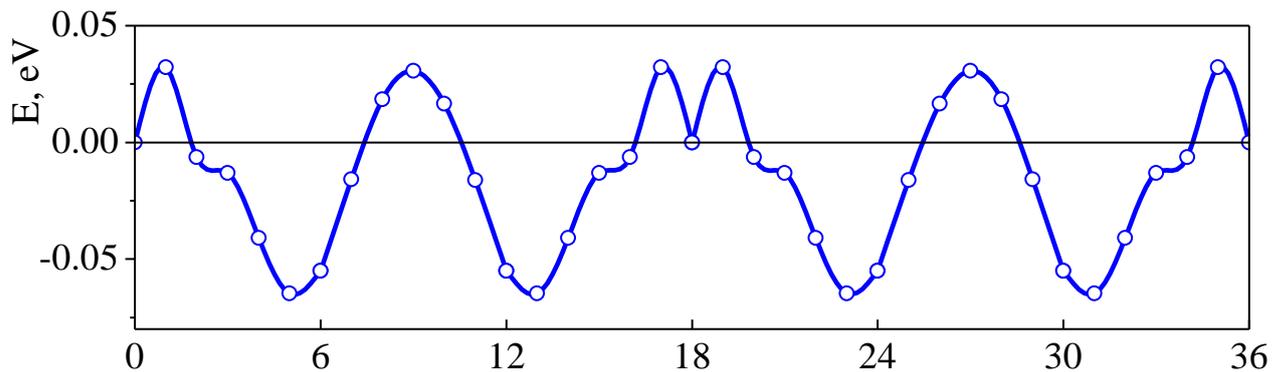


Fig. 25. Energy profile of the most energetically preferable diffusion path in hcp Ti doped by Mn.

Thus, in a titanium doped with manganese, the vacancy diffuses around the impurity atom along a closed trajectory $2 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 2$. The maximum height of the energy barrier is ~ 0.09 eV, which is much lower than the self-diffusion barrier in pure titanium (0.55 eV).

3.4. Changing the electronic structure of pure titanium in the process of self-diffusion

One of the important factors that determine the diffusion properties of a material is changes of its electronic structure that occur during the formation and migration of vacancies or other defects along the different directions. Fig. 26 shows the local density of states of titanium atoms in the initial position, in the saddle point and of bulk atoms in case of self-diffusion in titanium along the two directions. It is seen that, regardless of the direction of migration, the density of electron states in the initial position substantially identical states of atoms in the bulk. At the same time in the saddle point is seen the sharp increase of the density of states at the Fermi level (on the 1.12 el./eV in case of migration in the basal plane and on the 1.23 el./eV in case of migration out of plane), the number of unoccupied states decreases, and a state peak localized at energies ~ 2 eV appears.

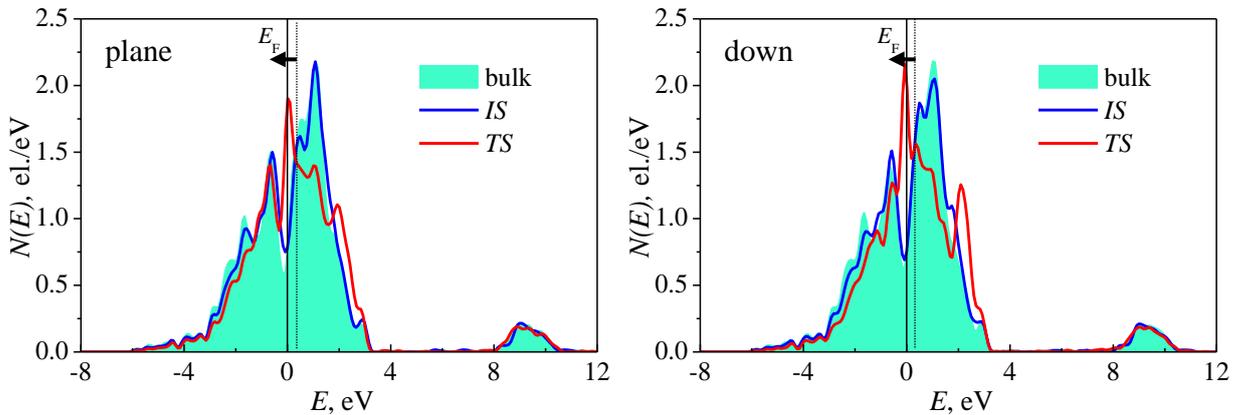


Fig. 26. The density of electronic states of titanium atoms in the initial state (the *IS*) and in the transition state (the *TS*) in comparison with DOS of bulk titanium atom

The sharp peak of unoccupied electron states at an energy of ~ 1.2 eV during diffusion of the titanium atom along any direction is displaced by ~ 1 eV toward the Fermi level due to the redistribution of electronic states (shown by the arrows in Fig. 26).

At the Fig. 27 shown the distribution of electronic density in the initial and transition states during vacancy migration within the basal plane. It can be seen that after removal of an atom is a violation of interatomic chemical bonds, however, the

"tails" of the electron density are flocking to vacancy (Fig. 28). Thus, there is a reduction of the charge to vacancy. During removal of the atom in transitional state (Fig. 27b) this area is reduced, but formed a new for migrating atom.

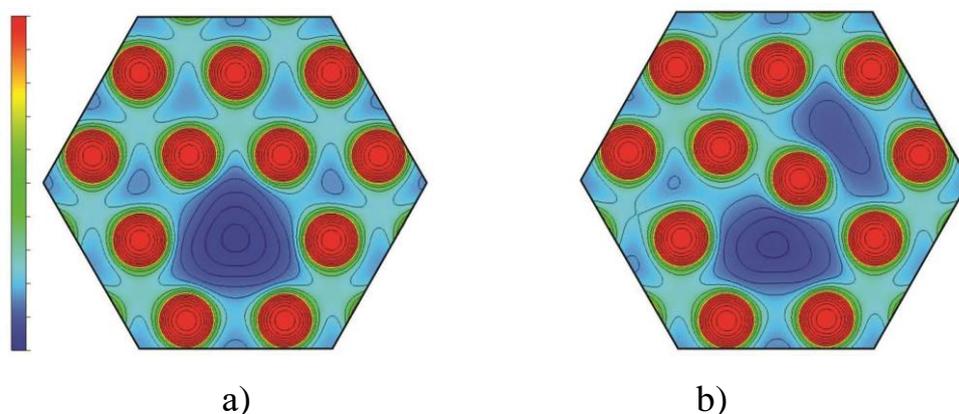


Fig. 6. Distribution of electronic density of systems with the vacancy in the initial state (a) and in the saddle point (b)

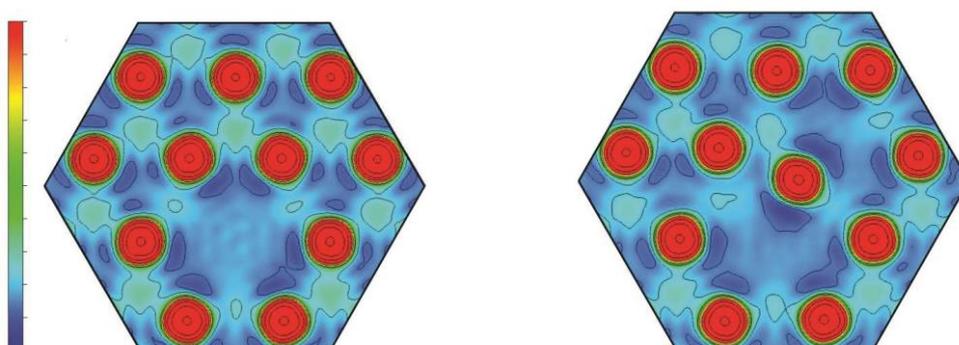


Fig. 28. The difference between the equilibrium and non-selfconsistent electronic densities in the initial state (a) and in the saddle point (b)

From Fig. 28 it is seen that all six neighbors of the vacancy give contribution to the charge localized almost in the field. A small inhomogeneity of the charge density inside the sphere is due to the fact that the contribution to the charge provides not only by the first field, but also by subsequent. When the migrating atom locate in the saddle point the distribution of electronic density becomes more heterogeneous, as in this case, the contribution to the charge are given by only five atoms in the first sphere.

3.5. Effect of substitutional impurities on the electronic structure of titanium during the process of self-diffusion

Impurities, like a vacancies, can also significantly affect the electronic structure of the material and its diffusion properties. Figure 29 shows the local densities of the electronic states of manganese and titanium atoms in the initial position and at the saddle point during diffusion by the vacancy mechanism along the different directions, as well as the titanium atom far from the impurity. Almost for all the considered directions of migration of atoms as the solvent and solute, local DOS of manganese changes slightly when passing between different positions, except for the $2 \rightarrow 3$ path. In the latter case, a shift of the local DOS of manganese atom toward the negative energies by ~ 1 eV is observed.

It should be noted that although a similar displacement of manganese DOS is observed for other pathways, it is much less pronounced. In the case of titanium, changes in its local DOS during the transition of the vacancy from the initial position to the saddle point are more significant. It is seen from Fig. 29 that when the Mn atom is migrated in the basal plane along the path $1 \rightarrow X$, the states of the titanium atom closest to the impurity are partially filled and the corresponding displacement of the titanium states below the Fermi level occurs. In this case, a new peak of the electronic states of the titanium atom is formed in the region of energies -2 eV. In the case of diffusion of titanium atoms along paths $2 \rightarrow 4$ and $4 \rightarrow 5$ in the presence of a manganese atom (Fig. 29) no significant changes in the electronic structure are observed. Let's remind that these diffusion paths $2 \rightarrow 4$ and $4 \rightarrow 5$ are the most energetically favorable.

Diffusion along the $2 \rightarrow 3$ path shows a significant increase in the number of electronic states at the Fermi level by 0.47 el./eV in contrast to the other ways of migration of both impurity and titanium atoms. In general, the diffusion paths with the smallest diffusion barrier are characterized by a slight change in the electronic structure during the migration to the saddle point. Moreover, diffusion along most of the considered paths (with the exception of path $2 \rightarrow 3$) decreases the number of

electron states of titanium atoms at the Fermi level. At the same time, in pure titanium, their number in the passage of the saddle point by the Ti atom, on the contrary, increased by 1.12 el./eV for migration in the (0001) plane and by 1.23 el/eV for migration between neighboring planes, which indicates the instability of such configurations.

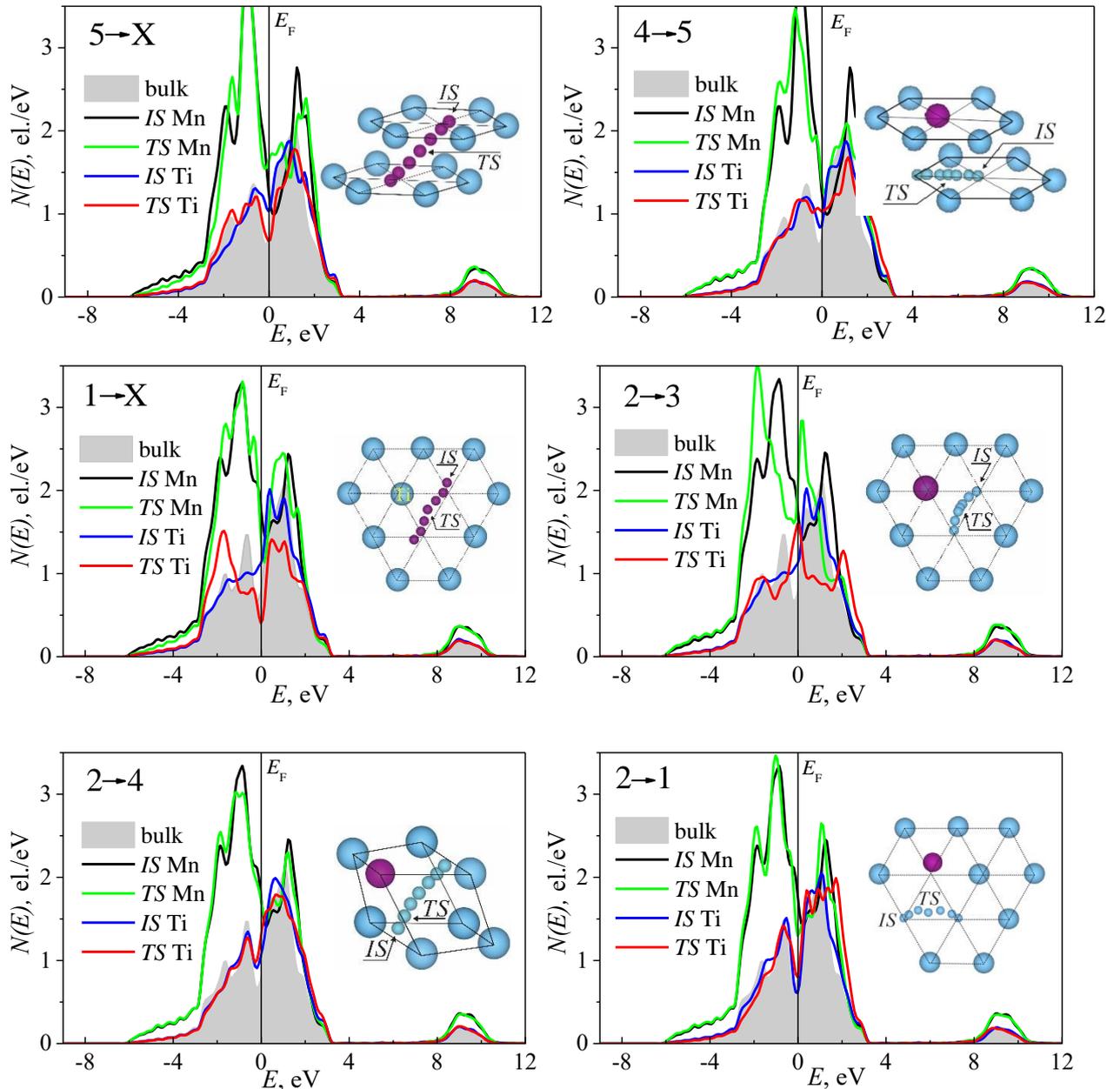


Fig. 29. The local density of electronic states of manganese atoms in the initial state (the *IS*) and in the transition state (the *TS*) in comparison with DOS of bulk titanium atom

Figure 30 shows the difference between the equilibrium and non-self-consistent charge densities of doped titanium at the initial and saddle points of the diffusion pathway of titanium or manganese atoms in the (0001) plane.

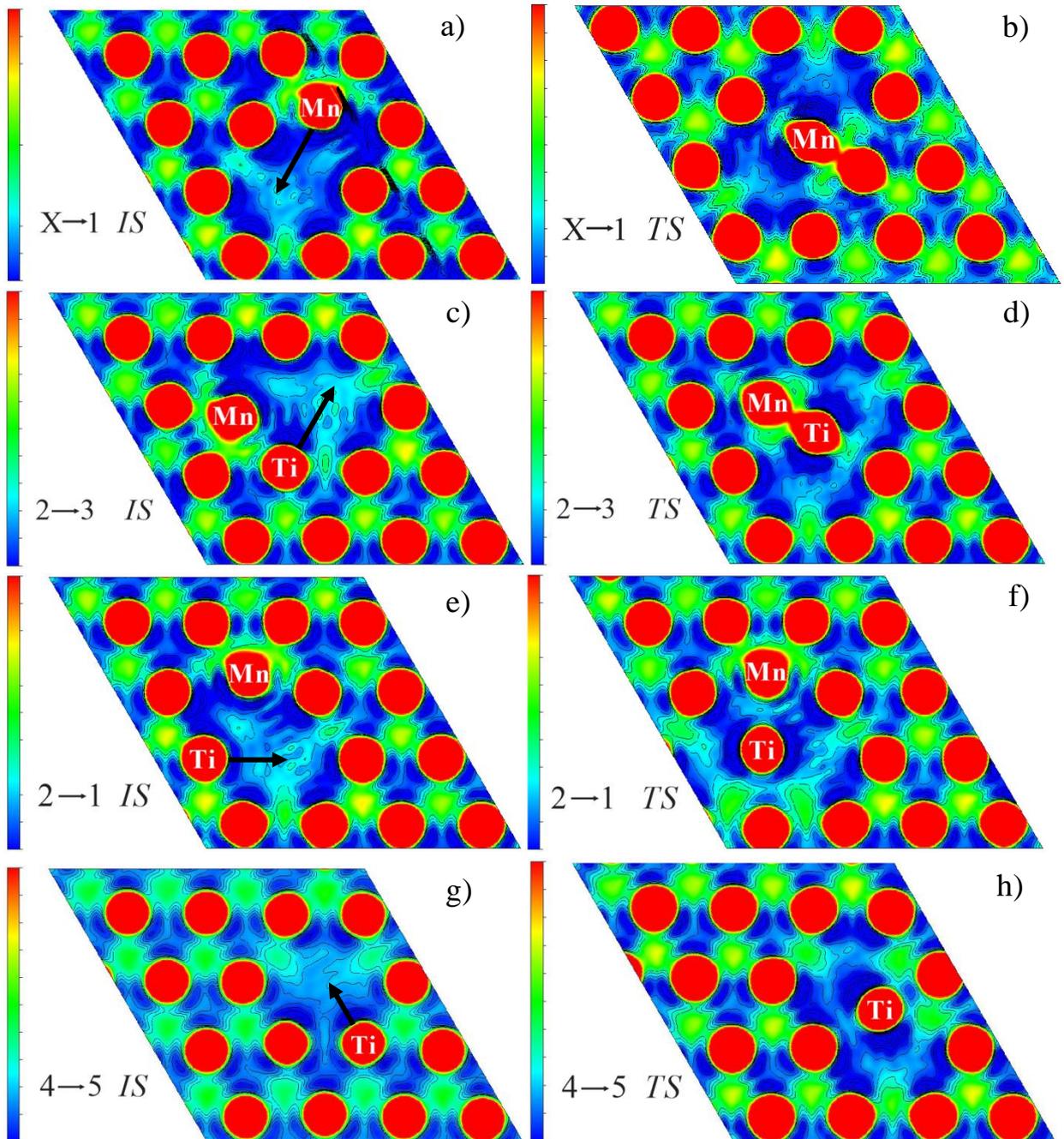


Fig. 30. Difference between the equilibrium and non-self-consistent charge densities of doped titanium with a vacancy near the impurity atom in initial state (*IS*) and transition state (*TS*) during the diffusion of manganese (a,b) and titanium atom along the path $2 \rightarrow 3$ (c,d), $2 \rightarrow 1$ (e,f) and $4 \rightarrow 5$ (g,h) in plane (0001)

It can be seen that when vacancies are diffused near an impurity atom, the regularities established for self-diffusion in pure titanium are preserved: when the titanium atom is removed, the interatomic chemical bond breaks down, but the "tails" of the electron density flock to the vacancy. Thus, there is a decrease in charge in the vacancy region. When the manganese or titanium atom is displaced to the transition site, this region decreases, but a new one is created behind the migrating atom. All six atoms close to the vacancy contribute to a charge localized practically in the sphere. However, in doped titanium, the charge accumulates between the manganese atom and the three nearest titanium atoms, as a result of which the region of charge depletion near the vacancy increases. At the same time, when a titanium atom is migrated along $4 \rightarrow 5$ in a plane adjacent to the plane of the manganese atom, the impurity atom does not have a significant effect on the charge distribution. Thus, studies have shown that in doped titanium diffusion paths with the lowest energy barrier are characterized by a slight change in the electronic structure when the titanium or impurity atom passes through the saddle point. In addition, the charge accumulates between the manganese atom and the three nearest titanium atoms, as a result of which the region of charge depletion near the vacancy increases.