

# Nb 掺杂对 $\gamma$ -TiAl 抗氧化能力影响的 第一性原理研究\*

李 虹<sup>†</sup> 王绍青 叶恒强

(中国科学院金属研究所, 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

(2008 年 12 月 23 日收到, 2009 年 2 月 9 日收到修改稿)

添加 Nb 被证实是提高 TiAl 合金抗氧化能力最有效的途径之一, 但对于其机理仍然存在一些相互矛盾的解释. 运用第一性原理方法对  $\gamma$ -TiAl 氧化过程中存在的几种重点缺陷杂质进行了系统的研究. 在确定杂质的稳定结构基础之上, 研究发现  $\gamma$ -TiAl 中 Nb 掺杂的形成能随着含量的增加而升高, 导致  $\gamma$ -TiAl 相的稳定性降低, 对抗氧化性能造成不利影响, 而间隙 O 和 Ti 空位的形成能随 Nb 掺杂量的增加而显著升高, 因此 Nb 能有效地降低氧扩散及空位缺陷的进入, 从而提高  $\gamma$ -TiAl 的抗氧化性能. Nb 掺杂对降低杂质含量的作用存在明显的局域特性, 是一种近程作用, 因此 Nb 在  $\gamma$ -TiAl 中的作用与其含量和分布有关.

关键词:  $\gamma$ -TiAl, 高温氧化, Nb 掺杂, 形成能

PACC: 7115A, 7155, 8160

## 1. 引 言

钛铝系金属间化合物与传统的高温合金相比具有密度低、比强度高优点, 作为结构材料有望替代工作温度在 700—990℃ 之间的镍基高温合金, 使发动机相关部件的重量可减轻约一半, 因此受到广泛的重视<sup>[1-3]</sup>. 然而高温氧化问题一直是这类合金应用的“瓶颈”, 研究氧化的过程并理解其内在机制, 为解决钛铝合金应用的关键. 通常的 Fe, Co, Ni 基合金高温氧化易于形成稳定性高和生长速度慢的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  保护膜, 合金因此具有好的抗氧化性. 而 Ti-Al 系金属间化合物则不然, 尽管  $\gamma$ -TiAl 中 Al 含量已高达 50at%, 仍不能生成致密的、连续的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  保护层<sup>[4-8]</sup>.

为了改善  $\gamma$ -TiAl 的高温抗氧化性能, 添加合金元素<sup>[9-14]</sup>和表面处理<sup>[15-21]</sup>等成为研究的热点. 相对而言, 合金化方法不存在涂层与基体间的应力问题, 且容易实现, 因而成为提高  $\gamma$ -TiAl 抗氧化能力的主要手段. 大量研究证明, 添加 Nb, Mo, Si, W, Hf, Y 等合金元素对  $\gamma$ -TiAl 抗氧化性能是有益的, 其中又以

添加 Nb 的效果最佳<sup>[10-12, 22-25]</sup>, 然而对于它如何提高  $\gamma$ -TiAl 的抗氧化能力的内在机理却一直缺乏有说服力的解释. 尽管早在 1996 年 Stroosnijder 等<sup>[26]</sup>就根据实验结果总结了一些可能存在的原因, 如 Nb 使得 Al 相对于 Ti 的活度增加等. 文献<sup>[23, 27, 28]</sup>则认为 Nb 能降低氧在 TiAl 中的溶解度. 然而这些机制同一些实验结果<sup>[29-31]</sup>却不完全符合. 其原因在于实验条件的不同、分析手段也存在差异, 因此很难给出准确而清楚的结果. 而根据这些实验结果所提出理论机制的普适性就会比较差, 甚至还可能产生误解.

为了从原子尺度深入并精确地了解 Nb 对提高 TiAl 抗氧化能力的作用, 理解其内在本质, 我们运用第一性原理方法系统地计算了  $\gamma$ -TiAl 氧化过程中的重点缺陷结构和形成能, 以及不同 Nb 掺杂量对杂质和空位的影响.

## 2. 方法和模型

计算使用的是 SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) 软件

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB605103)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: hongli@imr.ac.cn

包<sup>[32]</sup>,它基于标准的 Kohn-Sham 自洽密度泛函理论<sup>[33,34]</sup>利用经 Perdew, Burke 和 Emzerhof 修正的广义梯度近似泛函<sup>[35]</sup>描述电子交换关联作用.核与电子相互作用采用非局域 Kleinman-Bylander 形式的模守恒赝势<sup>[36]</sup>来描述.基矢由分裂法产生,根据双重极化法定义展开原子轨道,轨道截断半径的最小能量变化为  $0.01 Ry$ .所有计算所采用的平面波截断能为  $160 Ry$ . $K$  点则由 Monkhorst-Pack 网格法产生<sup>[37]</sup>.这一系列方法和参数的选择是基于之前的计算工作<sup>[38,39]</sup>,因而具有一定的合理性.

算所得的晶格常数为  $a = 0.400 \text{ nm}$ ,  $b = 0.409 \text{ nm}$ . Nb 为体心立方结构,计算得到的晶格常数为  $0.331 \text{ nm}$ .对  $O_2$  分子键长的计算结果为  $0.125 \text{ nm}$ .同其他实验测量和计算模拟得到的数值进行对比发现,这些计算值完全符合已发表的结果<sup>[40-44]</sup>,从而验证了我们计算结果的可靠性.利用所得到的 TiAl 晶格常数,我们构造了  $2 \times 2 \times 2$  的  $\gamma$ -TiAl 超胞结构,其中包含 16 个 Ti 原子和 16 个 Al 原子,如图 1(a)所示.图 1(b)为 Nb 置换掺杂含量 25at% 的  $\gamma$ -TiAl 结构, Nb 杂质原子均匀分布在块体内部,具体为顶点 1 个、中心 1 个、面心 3 个和棱心 3 个.不同含量则根据对称性添加或删除杂质原子,例如 Nb 含量为 15.6at% 对应的结构则是 Nb 原子位于顶点 1 个、中心 1 个和棱心 3 个.

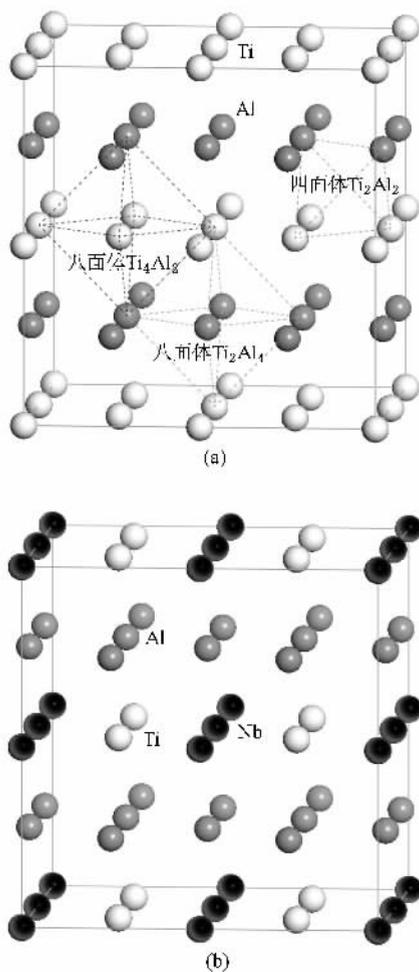


图 1  $\gamma$ -TiAl 结构及掺杂示意图 (a)八面体  $Ti_4Al_6$  和八面体  $Ti_2Al_4$  分别表示近邻为 2 个 Ti 原子和 4 个 Al 原子组成的八面体和近邻为 4 个 Ti 原子和 2 个 Al 原子组成的八面体,四面体  $Ti_2Al_2$  表示近邻为 2 个 Ti 原子和 2 个 Al 原子组成的四面体 (b) Nb 含量为 25at% 的  $\gamma$ -TiAl 结构

为了验证所采用赝势的准确性、计算参数及计算方法的可靠性,我们首先计算了块体  $\gamma$ -TiAl( $L1_0$  结构) Nb 和  $O_2$  分子的基本性质.  $\gamma$ -TiAl 的晶体为  $L1_0$  结构,沿  $[001]$  方向 Ti 层和 Al 层周期性排列.计

### 3. 结果及分析

#### 3.1. 优先占位

目前,对于杂质(间隙 O, Nb 掺杂和 Ti, Al 空位)在 TiAl 中具体占位的研究仍少见文献报道,但是只有确定含杂质体系结构才能进一步研究杂质的作用机理,因此下面对杂质的不同占位结构进行了计算和比较.  $\gamma$ -TiAl 中间隙位置按照近邻原子种类和数目的不同可分为三种,分别为  $Ti_2Al_4$  构成的八面体间隙、 $Ti_4Al_2$  构成的八面体间隙、 $Ti_2Al_2$  构成的四面体间隙.对于置换和空位,则只存在 Ti 和 Al 位置两种.比较形成能是确定其结构形成难易程度和稳定性的重要物理量,因此我们利用所得的块体结构晶格常数构造含杂质原子的初始结构,经过结构优化得到最终稳定结构,计算出各个位置结构的形成能.间隙 O, Nb 置换和 Ti, Al 空位的形成能  $H_f$  分别利用下列公式计算:

$$H(O) = \frac{1}{n_i} [ E_{tot}(O) - NE_{TiAl}^{bulk} - \frac{n_i}{2} E_{O_2}^{molecular} ] \quad (1)$$

$$H(Nb) = \frac{1}{n_i} [ E_{tot}(Nb) - NE_{TiAl}^{bulk} - n_i ( E_{Nb}^{bulk} - E_{Ti/Al}^{bulk} ) ], \quad (2)$$

$$H(Ti_i/Al_v) = \frac{1}{n_i} [ E_{tot}(Ti_i/Al_v) - NE_{TiAl}^{bulk} + n_i E_{Ti/Al}^{bulk} ], \quad (3)$$

式中,等号右边第一项为掺杂体系的总能,第二项为  $\gamma$ -TiAl 块体单胞总能,  $N$  为超胞中包含的单胞数,第

三项为杂质的总能  $m_i$  为超胞中掺杂的分子或原子数. 形成能负值表示杂质形成过程中放出热量, 正值则表示反应为吸热过程.

对三种间隙 O 结构的形成能计算结果如表 1 所列. 从表 1 可知,  $Ti_4Al_2$  构成的八面体间隙 O 是结构最稳定的, 形成能比其他位置要低 1.05 eV 以上. 这一点同我们之前  $\gamma-TiAl$  (111) 表面 O 原子吸附结果<sup>[45]</sup>相对应, 在表面 O 原子首先占据  $Ti_2Al_4$  空位, 在块体内 O 原子首先占据  $Ti_4Al_2$  八面体间隙位置, 这充分证明了 O—Ti 键合要强于 O—Al 键合, 其内在本质就是 O 的 sp 轨道与 Ti 的 pd 杂化要强于 O 和 Al 之间的 sp 杂化.

表 1  $\gamma-TiAl$  中间隙 O 杂质的形成能

位置	八面体 $Ti_2Al_4$	八面体 $Ti_4Al_2$	四面体 $Ti_2Al_2$
$H_f/eV$	-2.34	-3.42	-2.37

表 2 列出了 Nb 杂质和 Ti, Al 空位形成能的计算结果, 其中  $Nb_{Ti}$  代表 Ti 置换,  $Nb_{Al}$  代表 Al 置换,  $Ti_v$  代表 Ti 空位,  $Al_v$  代表 Al 空位. Nb 杂质在  $\gamma-TiAl$  中的具体占位已经有较充足的实验和理论证据<sup>[46-48]</sup>证明其是  $Nb_{Ti}$  替换, 这一点在我们的计算结果中再次得到验证. 从表 2 所得到的形成能可知,  $Nb_{Ti}$  比  $Nb_{Al}$  的形成能低 0.74 eV, 足以证实杂质 Nb 在  $\gamma-TiAl$  中为优先  $Nb_{Ti}$  替代.

表 2 Nb 杂质和 Ti, Al 空位的形成能

掺杂	$Nb_{Ti}$	$Nb_{Al}$	$Ti_v$	$Al_v$
$H_f/eV$	0.22	0.96	2.10	2.71

空位是研究氧化问题的另一类重要缺陷, 它们直接影响到基体内部原子扩散到表面等微观氧化的过程. 在  $\gamma-TiAl$  中存在 Ti 和 Al 两种空位, 我们分别计算了超胞中含有一个 Ti 空位或 Al 空位结构的空位缺陷形成能(表 2), 所得 Ti 空位的形成能要比 Al 空位的形成能低 0.61 eV, 表明 Ti 空位更容易形成.

### 3.2. Nb 掺杂

Nb 掺杂能明显地提高  $\gamma-TiAl$  的抗氧化性能, 但掺杂浓度对体系的影响是必须考虑的关键问题. 实验发现, 在原子比为 0—20at% 的范围内, Nb 能提高  $\gamma-TiAl$  的抗氧化性能, 但更高含量反而会加速材料的氧化<sup>[22-26]</sup>. 为了更加深入地了解 Nb 的抗氧化本质, 我们计算了随含量增加 Nb 杂质的形成能变化, 使用  $2 \times 2 \times 2$  的  $\gamma-TiAl$  超胞中 Nb 原子数从 1 到 8

(对应 0—25at% 含量) 的结构. 考虑到模型对称性问题, Nb 杂质均匀替代超胞内的 Ti 原子, Nb 杂质原子尽可能相互远离, 如图 1(b) 所示.

图 2 给出了计算得到  $Ti_{16-x}Al_{16}Nb_x$  的 Nb 杂质形成能曲线. 从图 2 可以看出, 随着含量  $x$  的增加 Nb 掺杂的形成能呈线性增加. 这说明与低掺杂相比, 高 Nb 掺杂更为困难. 形成能的升高也表明掺杂后体系的稳定性降低, 因此 Nb 掺杂后  $\gamma-TiAl$  相稳定性逐渐下降, 导致高 Nb 含量下  $\gamma-TiAl$  抗氧化性能的降低. 图 3 为 Nb 掺杂合金对应的晶胞体积变化趋势. 从图 3 可以发现, Nb 的加入使得  $\gamma-TiAl$  晶胞体积逐渐增大, 但是增大的幅度不超过初始体积的 2%. 因此, Nb 掺杂不会造成较明显的晶格畸变, 实际掺杂范围较广.

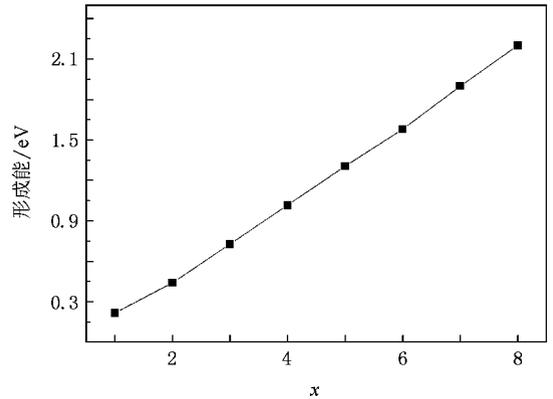


图 2  $\gamma-TiAl$  中 Nb 掺杂的形成能

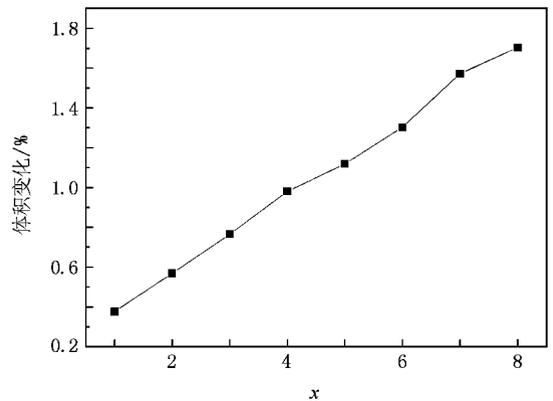


图 3 Nb 掺杂的  $\gamma-TiAl$  晶胞体积变化

### 3.3. 氧扩散

尽管材料氧化大部分是从表面进行的, 但表面积累的 O 原子也会不断扩散到基体内部而发生进

一步氧化,因此 O 在块体材料中的扩散能力是检验材料抗氧化能力的关键因素.由于实验手段的限制,没有直接的实验数据结果来检验 O 在  $\gamma$ -TiAl 中的扩散能力,而理论研究也尚未开展.为了研究 Nb 掺杂对 O 在  $\gamma$ -TiAl 块体中扩散的影响,我们计算了 Nb 掺杂 0—25at% 范围内 O 在  $\gamma$ -TiAl 块体中形成能  $H_f(O)$  的变化,所采用公式为

$$H_f(O) = \frac{1}{n_O} \left[ E_{tot}(O) - E_{Ti_{16-x}Al_{16}Nb_x} - \frac{n_O}{2} E_{O_2} \right]. \quad (4)$$

(4) 式与 (2) 式的区别在于等号右边第二项,这里  $E_{Ti_{16-x}Al_{16}Nb_x}$  为含 Nb 掺杂的超胞总能,  $n_O$  为超胞中的 O 原子数.计算所得到的 O 杂质形成能列于表 3 中.结果发现随着 Nb 含量的增加 O 在  $\gamma$ -TiAl 块体中的形成能明显升高,这表明 O 从表面进入到 TiAl 内部的难度在不断增大.为了更清楚地了解 Nb 掺杂对 O 杂质形成能的影响,图 4 中给出了间隙 O 形成能随 Nb 含量  $x$  的变化.形成能升高代表 Nb 掺杂能够在一定程度上阻碍表面的 O 向内部扩散,起到了提高 TiAl 的抗氧化性能的作用.但是形成能的变化曲线呈现出台阶特征,说明 O 含量在 3.12at% 的情况下,近邻 Nb 的原子数和距离不同所造成了一种不均衡的影响.因此,Nb 掺杂降低  $\gamma$ -TiAl 块体中 O 的扩散作用是近程的,具有明显的局域特性.

表 3 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 中 O 杂质的形成能

Nb 含量 $x$	1	2	3	4	5	6	7	8
$H_f/eV$	-3.38	-3.32	-3.29	-2.86	-2.83	-2.80	-2.80	-2.43

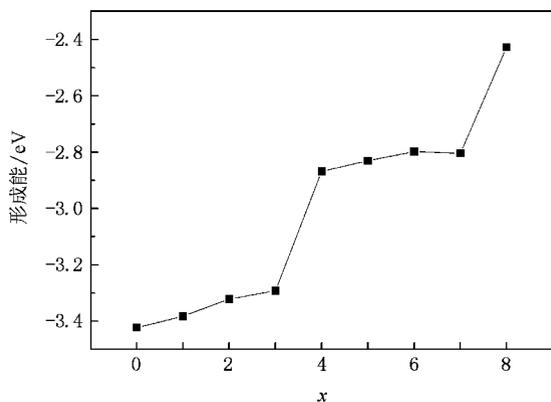


图 4 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 中 O 杂质的形成能

### 3.4. Ti, Al 空位

材料中的空位对抗氧化能力影响较大,空位越

多则离子通过空位机制扩散越容易,从而加速氧化的进一步发生. $\gamma$ -TiAl 中 Ti 和 Al 空位的浓度直接影响到氧化的快慢,计算 Ti, Al 空位形成能在 Nb 掺杂影响下的变化是必须了解的问题.掺杂条件下单个空位形成能采用下列公式计算:

$$H_f(Ti_v, Al_v) = E_{tot}(Ti_v, Al_v) - E_{Ti_{16-x}Al_{16}Nb_x} + E_{Ti_v, Al_v}. \quad (5)$$

在空位形成能计算结果(表 4)中, Ti 空位形成能仍然要低于 Al 空位的形成能, Nb 掺杂并未改变这一特点. Ti 优先产生空位会使得其扩散更容易,在外层首先生成 Ti 的氧化物层,而内部则形成 Al 富集区域.其中 Ti 空位的形成能随 Nb 含量增加而降低,意味着 Nb 阻止了 Ti 空位的产生,这样就使得扩散程度减弱,提高了  $\gamma$ -TiAl 的抗氧化能力.同间隙 O 形成能结果一样, Ti 空位的形成能也表现出了逐级递减的特征(图 5),说明了 Nb 掺杂对空位影响是近程相互作用.

表 4 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 中空位的形成能(单位为 eV)

Nb 含量 $x$	1	2	3	4	5	6	7	8
$Al_v$	2.77	2.78	2.80	2.76	2.80	2.73	2.76	2.66
$Ti_v$	2.13	2.23	2.23	2.30	2.30	2.36	2.36	2.43

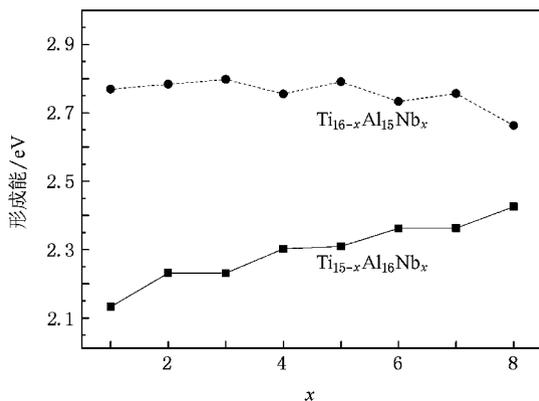


图 5 Nb 掺杂  $\gamma$ -TiAl 中 Ti 空位和 Al 空位的形成能

## 4. 结 论

为了理解 Nb 掺杂提高  $\gamma$ -TiAl 抗氧化能力的微观机理,本文运用第一性原理方法对  $\gamma$ -TiAl 氧化过程中存在的几种重要点缺陷杂质的形成能进行了系统的研究.通过计算杂质的形成能确定了氧杂质首先占据  $Ti_4Al_2$  八面体间隙位置, Nb 杂质置换 Ti 原子以及 Ti 空位比 Al 空位更稳定等结构特征.基于

这些杂质结构考虑了 0—25at% 的 Nb 掺杂对杂质形成能的影响,结果表明 Nb 掺杂能够明显降低氧化过程中 O 的溶解和扩散,从而阻碍表面的氧进入到  $\gamma$ -TiAl 基体内部进行氧化.与此同时,Nb 掺杂还减弱了 Ti,Al 空位的形成能力,使得空位浓度逐步降低,阻碍内部金属原子扩散到表面发生氧化的速度,

这对提高 TiAl 抗氧化能力非常重要.但是,Nb 掺杂对杂质形成能的影响存在明显的阶梯特性,这与其含量及分布有关,是一种近程局域作用.此外,Nb 杂质在  $\gamma$ -TiAl 中的形成能随着含量的增加而逐步升高,导致  $\gamma$ -TiAl 相的稳定性降低,对 TiAl 合金性能造成负面影响.

- [ 1 ] Kim Y M 1989 *JOM* **41** 24
- [ 2 ] Appel F ,Wagner R 1998 *Mater. Sci. Eng.* **22** 187
- [ 3 ] Yamaguchi M 2000 *Acta Mater.* **48** 307
- [ 4 ] Becker S ,Rahmel A ,Schorr M ,Schütze M 1992 *Oxid. Met.* **38** 425
- [ 5 ] Rahmel A ,Quadackers W J ,Schütze M 1995 *Mater. Corros.* **46** 271
- [ 6 ] Yoshihara M ,Kim Y W 2001 *Mater. High Temp.* **18** 363
- [ 7 ] Lang C ,Schütze M 1996 *Oxid. Met.* **46** 255
- [ 8 ] Lu W ,Chen C L ,He L L ,Wang F H ,Lin J P ,Chen G L 2008 *Corros. Sci.* **50** 978
- [ 9 ] Taniguchi S ,Shibata T 1995 *Intermetallics* **4** 85
- [ 10 ] Kim B G ,Kim G M ,Kim C J 1995 *Scripta Metall. Mater.* **33** 1117
- [ 11 ] Tang Z ,Shemet V ,Niewolak L ,Singheiser L ,Quadakker W J 2002 *Intermetallics* **11** 1
- [ 12 ] Li X Y ,Taniguchi S ,Matsunaga Y ,Nakagawa K ,Fujita K 2002 *Intermetallics* **11** 143
- [ 13 ] Pérez P 2004 *Surf. Coat. Technol.* **191** 293
- [ 14 ] Wu Y ,Hagihara K ,Umakoshi Y 2004 *Intermetallics* **12** 519
- [ 15 ] Rakowski J M ,Meier G H ,Pettit F S 1996 *Scripta Mater.* **35** 1417
- [ 16 ] Tang Z L ,Wang F H ,We W T 1998 *Surf. Coat. Technol.* **110** 57
- [ 17 ] Tang Z ,Niewolak L ,Shemet V ,Singheiser L ,Quadackers W J ,Wang F ,Wu W ,Gil A 2001 *Mater. Sci. Eng. A* **328** 297
- [ 18 ] Izumi T ,Nishimoto T ,Narita T 2003 *Intermetallics* **11** 841
- [ 19 ] Xiong H P ,Mao W ,Xie Y H ,Cheng Y Y ,Li X H 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **391** 10
- [ 20 ] Niewolak L , Shemet V , Thomas C , Lersch P , Singheiser L , Quadackers W J 2004 *Intermetallics* **12** 1387
- [ 21 ] Kuranishi T ,Habazaki H ,Konno H 2004 *Surf. Coat. Technol.* **200** 2438
- [ 22 ] Yoshihara M ,Miura K 1995 *Intermetallics* **3** 357
- [ 23 ] Jiang H ,Hirohata M ,Lu Y ,Imnari H 2002 *Scripta Mater.* **46** 639
- [ 24 ] Wu Y ,Hwang S K ,Hagihara K ,Umakoshi Y 2006 *Intermetallics* **14** 9
- [ 25 ] Wu Y ,Umakoshi Y ,Li X W ,Narita T 2006 *Oxid. Met.* **66** 321
- [ 26 ] Stroosnijder M F ,Zheng N ,Quadackers W J ,Hofman R ,Gil A ,Lanza F 1996 *Oxi. Met.* **46** 19
- [ 27 ] Zheng C L ,Cui F Z ,Xu Z ,Xie X S ,He Z Y 2003 *Surf. Coat. Technol.* **174** 1014
- [ 28 ] Taniguchi S ,Shibata T ,Saeki T ,Zhang H X ,Liu X H 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 998
- [ 29 ] Sunderkotter J D ,Gilliland D D ,Jenett H ,Haanappel V A C ,Stroosnijder M F 1998 *Fresenius. J. Anal. Chem.* **361** 659
- [ 30 ] Yoshihara M ,Kim Y W 2005 *Intermetallics* **13** 952
- [ 31 ] Maurice V ,Noumet A G ,Zanna S ,Josso P ,Bacos M P ,Marcus P 2008 *Acta Mater.* **56** 3963
- [ 32 ] Soler J M ,Artacho E ,Gale J D ,García A ,Junquera J ,Ordejón P ,Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** 2745
- [ 33 ] Hohenberg P ,Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [ 34 ] Kohn W ,Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [ 35 ] Perdew J P ,Burke K ,Enzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [ 36 ] Troullier N ,Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [ 37 ] Monkhorst H J ,Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [ 38 ] Liu L M ,McAllister B ,Ye H Q ,Hu P 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 4017
- [ 39 ] Zhang H Z ,Wang S Q 2007 *Acta Mater.* **55** 4645
- [ 40 ] Brandes E A ,Brook G B 1992 *Smithells Metal Reference Book* ( 7th Ed. )( London : Bath Press )
- [ 41 ] Yu R ,He L L ,Ye H Q 2002 *Phys. Rev. B* **65** 184102
- [ 42 ] Kittel C 1971 *Introduction to Solid State Physics* ( 4th Ed. )( New York : Wiley )
- [ 43 ] Zhang W ,Smith J R 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16883
- [ 44 ] Yourdshahyan Y ,Razaznejad B ,Lundqvist B I 2001 *Solid State Commun.* **117** 531
- [ 45 ] Li H ,Wang S Q ,Ye H Q 2006 *Acta Metall. Sin.* **42** 897 ( in Chinese )[ 李 虹 ,王绍青 ,叶恒强 2006 金属学报 **42** 897 ]
- [ 46 ] Hao Y L ,Xu D S ,Yang R ,Li D 1999 *Acta Mater.* **47** 1129
- [ 47 ] Song Y ,Yang R ,Li D ,Hu Z Q ,Guo Z X 2000 *Intermetallic* **8** 563
- [ 48 ] Dang H L ,Wang C Y ,Yu T 2006 *Acta Phys. Sin.* **56** 2838 ( in Chinese )[ 党宏丽 ,王崇愚 ,于 涛 2006 物理学报 **56** 2838 ]

# Influence of Nb doping on oxidation resistance of $\gamma$ -TiAl : A first principles study<sup>\*</sup>

Li Hong<sup>†</sup> Wang Shao-Qing Ye Heng-Qiang

( *Shenyang National Laboratory for Materials Science , Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China* )

( Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 9 February 2009 )

## Abstract

Nb doping is proved to be the most promising way of enhancing the oxidation resistance of TiAl alloys , yet the intrinsic mechanism is still unclear. To understand the effect of Nb doping , a first principles study of several point defects in  $\gamma$ -TiAl during oxidation is performed. Besides the determination of the stable defect structures it is revealed that ( 1 ) the formation energy of Nb doping increases with Nb content increasing , at the cost of degradation of the phase stability , which is a hindrance to the oxidation resistance ;( 2 ) the abilities of interstitial oxygen and titanium vacancy formation are lowered by Nb addition , thus oxygen diffusion and vacancy formation are reduced correspondingly , which enhances the oxidation resistance of the alloy ; ( 3 ) the effect of Nb doping on the formation energy of point defect is rather localized , therefore the influence of Nb doping is correlated with its distribution and content in  $\gamma$ -TiAl.

**Keywords** :  $\gamma$ -TiAl , high temperature oxidation , Nb doping , formation energy

**PACC** : 7115A , 7155 , 8160

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2006CB605103 ).

<sup>†</sup> E-mail : hongli@imr.ac.cn