

Nb-Al 合金高温氧化机理^{*}

刘贵立[†]

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)
(2009 年 4 月 9 日收到, 2009 年 5 月 8 日收到修改稿)

通过自编软件建立了铝氧化膜与基体铌界面的原子集团模型, 用递归法计算了合金的原子埋置能、原子结合能等电子参数, 从电子层面分析铌合金高温氧化机理. 研究表明: 铝通过晶界扩散偏聚在合金表面, 并与氧结合生成致密的 Al_2O_3 氧化膜, 阻挡氧向铌基体扩散. 晶界和稀土元素能提高氧化膜与基体间的原子结合能, 增加其界面的结合强度, 加强氧化膜与基体铌间的黏附性. 因此, 通过在合金中添加稀土元素或细化合金晶粒均能提高铌合金的抗高温氧化性能.

关键词: 电子结构, 高温氧化, 铌合金

PACC: 7100, 6822, 8160

1. 引 言

铌属 VB 族难熔金属, 熔点高, 耐蚀性好, 密度与钢相似, 强度能保持到 $1649.9\text{ }^\circ\text{C}$, 具有较好的延展性, 能承受一定量的机械变形. 金属铌不仅有良好的力学性能, 而且物理化学性质稳定. 其热中子俘获截面小, 在腐蚀介质中极为稳定. 塑—脆转变温度低 ($-160\text{ }^\circ\text{C}$). 铌合金的优良特性使其成为航空、航天与核工业中高温结构件的重要候选材料之一, 可用于制造火箭发动机、天一地往返飞船以及核反应堆的关键部件^[1]. 从 20 世纪 60 年代以来, 国内外研制开发了许多高温铌合金^[2].

虽然铌合金在比传统的镍基和钴基超合金的极限工作温度还高几百度的温度时, 仍具有良好的力学性能, 但其抗氧化性能较差. 纯铌甚至在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 就发生“pest”氧化现象, 这严重制约了铌及铌合金应用^[3,4]. 因此, 研究并提高铌及铌合金的高温抗氧化性能具有重要的意义. 本文从电子层面研究了铌的氧化特性, 以期认识铌合金高温氧化的物理过程, 为深入开展抗高温氧化的铌合金实验研究提供科学依据.

2. 计算模型与方法

2.1. 计算模型

金属铌为体心立方晶体结构, 晶格常数 $a = 0.33007 \times 10^{-9}\text{ m}$, 晶胞中包含二个铌原子, 铌的晶体原子团由晶胞按立方对称性平移获得. 采用自编软件沿晶体(111)面上的 $[\bar{1}10]$ 轴, 将晶体两部分旋转 70.53° 获得铌大角度晶界, 经弛豫后得到晶界模型. Al_2O_3 属 167-R-3C 空间群, 晶格常数 $a = b = 0.47591 \times 10^{-9}\text{ m}$, $c = 1.2991 \times 10^{-9}\text{ m}$, 晶胞中包含六个 Al_2O_3 基本单元, 共 30 个原子. Al_2O_3 原子团由晶胞按六方对称性平移获得. 将铌晶界原子团和 Al_2O_3 原子团中各原子坐标用计算机软件写在一起, 并剔除坐标重复的原子形成图 1 所示的上层为铝氧化膜, 下层为基体铌的原子集团模型(图 1 是原子团在 X-Y 面的投影).

在计算电子结构参数时采用超原胞法, 其具体做法是在原子集团中相应部位取一边长为 $3.5 \times 10^{-9}\text{ m}$ 的立方体. 计算总能时将超原胞内所有原子格点能求和, 超原胞外原子可视为边界条件.

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50671069), 辽宁省教育厅科学研究计划(批准号 2008511, 20060807, 2007T165), 沈阳市科技计划基金(批准号 1072026100)资助的课题.

[†] E-mail: liuguili@sina.com

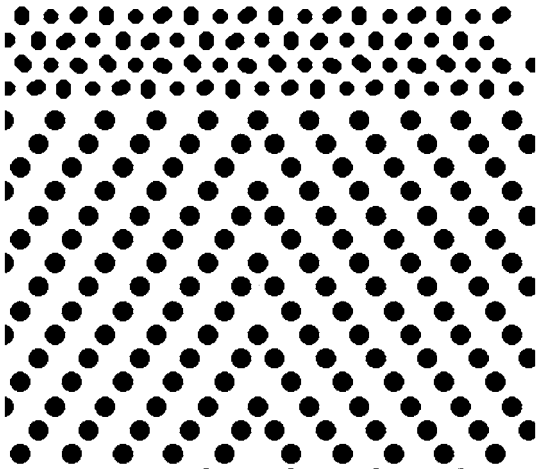


图1 计算模型

2.2. 计算方法

由于原子集团模型的复杂性,通常的方法(如CASTEP)很难胜任其电子参数的计算工作.本文采用紧束缚(TB)框架下的递归法^[5].半经验的TB方法非常适合周期性被部分或全部破坏的系统,能够对这样的系统的能带、态密度给出简单的描述.该方法不要求系统的周期对称性,可用于计算复杂的大型原子团^[6,7].计算过程中哈密顿非对角矩阵元取为Slater-Koster积分^[8],其中跃迁参数(hopping parameter)为

$$V_{lm} = \eta_{lm} \frac{(h/2\pi)^2}{m_e d^2}, \quad (1)$$

$$V_{ldm} = \eta_{ldm} \frac{(h/2\pi)^2 r_d^{3/2}}{m_e d^{7/2}}, \quad (2)$$

$$V_{dlm} = \eta_{dlm} \frac{(h/2\pi)^2 r_d^3}{m_e d^5}. \quad (3)$$

表1 跃迁参数中普适常数 η ^[9]

$\eta_{ssr} = 1.40$	$\eta_{sls} = -3.16$	$\eta_{dls} = -16.2$
$\eta_{spr} = 1.84$	$\eta_{pls} = -2.95$	$\eta_{dls} = -8.75$
$\eta_{ppr} = 3.24$	$\eta_{pdr} = 1.36$	$\eta_{dd\delta} = 0.00$
$\eta_{ppr} = -0.81$		

Harrison提出的普适参数 η 对描述共价键材料效果很好^[10],Masudo-Jindo^[11]将其应用到sp价电子金属化合物(Ni₃Al)和Si中,研究发现LCAO框架下跃迁参数可以适用于较宽的材料,不仅限于共价半导体,还可用于d带金属材料以及sp价电子金属化合物.Zhai等^[12]用Harrison参数化的跃迁积分研究

Al原子团簇的性质也得到了满意的效果.哈密顿对角矩阵元为原子轨道自能取自固态表^[9].原子价电子组态取为Nb:4d³5s²,Al:3s²3p¹,La:5d¹6s²,Y:4d¹5s²,O:2s²2p⁴.

3. 结果分析与讨论

3.1. 铝在基体中的扩散

深入了解作为合金元素的铝原子在Nb-Al合金中的扩散与分布规律,对研究Nb-Al合金高温氧化机理具有重要作用.合金原子在基体中的扩散过程与原子埋置能具有密切关系.替位式原子埋置能为

$$E_{EMB} = [E_{struc}^{inc} - (n-1)E_{iso}^{matr} - E_{iso}^{emb}] - (E_{struc}^{cle} - nE_{iso}^{matr}), \quad (4)$$

式中 n 是超原胞中原子数, E_{struc}^{inc} , E_{struc}^{cle} 分别是包含和不包含嵌入原子时超原胞的结构能, E_{iso}^{matr} , E_{iso}^{emb} 分别是基体和嵌入原子孤立时的原子能.而间隙式原子埋置能则为

$$E_{EMB} = [E_{struc}^{inc} - nE_{iso}^{matr} - E_{iso}^{emb}] - (E_{struc}^{cle} - nE_{iso}^{matr}). \quad (5)$$

从上面的原子埋置能计算公式可以看出,原子埋置能反映了嵌入基体中的原子引起超原胞能量的改变,当原子埋置能为正数表明嵌入原子使超原胞能量增加,当原子埋置能为负数则表明嵌入原子使超原胞能量降低.由此可见,引起正的原子埋置能时嵌入原子不稳定,而引起负原子埋置能时嵌入原子比较稳定.且依据能量最低原理,嵌入原子应从高原子埋置能处向低原子埋置能处扩散,其扩散的驱动力是原子埋置能之差.

依据上述原子埋置能的定义,本文计算了铝在基体铌中不同区域的原子埋置能,计算中铝以替位方式取代铌原子固溶于基体.表2是铝在晶内、晶界、表面和晶界与表面交界区域的铝原子埋置能.从中可以看出铝在晶内的埋置能最高,因此铝在铌晶内的稳定性较低,在扩散驱动力的作用下,铝将向晶界、表面和晶界与表面交汇区扩散.图2是铝在铌基体中扩散示意图.由于表面与晶内原子埋置能之差较小(2.0 eV),远低于晶界与晶内(4.8 eV),晶界/表面交界区与晶内(5.2 eV)原子埋置能之差,晶界将偏聚大量的铝原子.扩散到晶界、表面的铝原子在扩散驱动力(原子埋置能之差)的驱使下,可以继续向晶界/表面交界区域扩散,最终使晶界/表面交界区

域铝的含量最高。

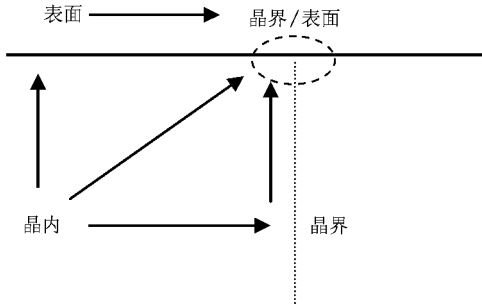


图2 铝原子扩散途径

表2 铝原子埋置能

	晶内	晶界	表面	晶界/表面
E_{EMB}/eV	12.70	7.90	10.70	7.50

3.2. 氧化膜的形成

当铌置于有氧环境中时,氧吸附于铌表面,并向基体内部扩散.氧的原子半径比铌小,可以进入基体铌的原子间隙处.氧在铌基体中的原子埋置能为负值(-6.66 eV),这表明氧容易进入铌基体中,并向基体深层扩散,使铌基体氧化.实验发现氧在纯金属铌中具有很高的扩散率,使铌的抗氧化性较差^[13].铌在氧化过程中的 EELS 研究表明,铌和氧结合生成铌的氧化物 NbO,但 NbO 不稳定,进一步氧化生成 NbO₂ 和 Nb₂O₅.铌初始氧化过程中的 AES 研究发现铌的氧化过程为 Nb→NbO→NbO₂→Nb₂O₅^[14].

铌中加入铝后,氧化初期铝主要向晶界扩散,并沿晶界到达合金表面.随氧进入铌合金表面基体,铝在合金表面的原子埋置能降低(有氧时铝在铌表面的原子埋置能为 7.73 eV),铝开始向合金表面聚集.由于铝的原子埋置能是正数,其在铌中稳定性较低,易从铌中脱出形成铝原子层,这为铝氧化物的形成创造了有利条件.铝与氧结合在基体表面生成致密的 Al₂O₃ 陶瓷层,阻挡氧进一步向铌基体扩散,提高铌合金的抗氧化性.

实验发现铝很容易与氧结合在基体表面形成致密的氧化铝陶瓷层,阻挡氧的扩散.氧化层剥离后研磨成粉的 XR 衍射结果表明,合金的氧化产物主要由 Nb₂O₅, Al₂O₃ 组成,合金的氧化速率由阴阳离子在氧化膜中的扩散过程所控制.Nb 合金抗氧化能力差的一个重要原因是氧在铌及其氧化物中扩散速率大,溶解度高,而阴阳离子在 Al₂O₃ 中的扩散系数都

非常小,有利于阻滞反应物经由氧化膜的扩散输运过程,减缓合金氧化的速率.

洛克希德公司与匹兹堡大学联合实验室研究了 Nb-Al 合金的抗氧化机理^[15],根据 Wagner 模型及其氧化理论得出结论:对于 Nb-Al 二元系合金,当铝含量超过一定的临界值能形成外部铝化物层. Murakami 发现,添加铝的铌合金氧化时在其表面上形成了一层很薄的致密的 Al₂O₃ 保护膜,防止了合金的进一步氧化,合金可以在 1100 °C 以上的温度保持非常好的抗氧化性能^[16].

3.3. 氧化膜与基体的黏附性

氧化膜与基体的黏附性对合金抗高温氧化能力影响很大,为了从电子层面了解铌的高温氧化特性,本文计算了氧化膜与基体铌间的原子结合能.原子结合能定义如下:

$$E_{\text{bond}} = E_{\text{iso}} - E_{\text{struc}}, \quad (6)$$

式中, E_{bond} 为原子结合能, E_{struc} 为结构能, E_{iso} 为计算中考虑的区域所有原子孤立时的能量.原子结合能是孤立原子组成原子集团后,因原子间的相互作用产生的附加能量.原子结合能通常为正值,这表明组成原子团后系统能量降低,若要拆散原子团外界需提供相应的能量.显然,原子结合能越高,原子集团越不容易被瓦解,因此原子结合能的高低直接反映了原子团结合强度的大小.

表 3 列出了氧化膜与基体界面区域原子结合能.为了探究晶界及稀土元素对界面结合情况的影响,计算时分别在包含晶界以及不包含晶界的界面区域选择计算胞元,并依次计算各区域含稀土 Y, La 及不含稀土元素时的原子结合能.计算发现,包含晶界的界面区域氧化膜与基体原子结合能高于不含晶界区域,而在相同区域含稀土元素时原子结合能高于不含稀土时的原子结合能.这表明晶界和稀土元素能增加氧化膜与基体界面的结合强度,进而提高氧化膜与基体铌间的黏附性.

表3 原子结合能

	含晶界界面			界面		
	无稀土	Y	La	无稀土	Y	La
$E_{\text{bond}}/\text{eV}$	591.00	600.18	599.53	500.75	516.40	515.99

实验表明在铌基合金中加入稀土元素可以显著改善其抗氧化性能^[17].稀土或稀土氧化物作为活性元素,可以增强氧化膜与基体的黏结力,从而显著提

高其抗氧化能力.

3.4. 晶粒细化对合金氧化性的影响

铌合金的抗氧化性与合金晶粒大小有很大关系. 本文前面通过原子结合能的计算表明, 晶界具有增加氧化膜与基体界面的结合强度的作用, 当合金晶粒尺寸变小时晶界增多, 氧化膜与铌基体界面与铌合金晶界相交区域增大, 氧化膜容易牢固附着在基体上防止氧化进一步进行. 晶粒细化的另一个作用是使铝原子在氧化初期通过大量晶界扩散到合金表面, 一方面增加合金表面铝的含量, 另一方面增大铝在合金表面的覆盖面, 为形成铝的氧化膜提供物质基础. 此外, 接近合金表面的细晶粒也为晶界处铝的氧化提供便利条件, 便于合金表面生成铌、铝氧化物的混合体, 阻止氧向合金深层扩散, 提高合金抗氧化性能.

实验研究发现, 晶粒尺寸对铌合金抗氧化性的影响十分重要. 研究表明晶粒细化可以通过两种机理提高合金的抗氧化性能: 1) 通过晶界扩散发生选择性氧化, 促进形成保护良好的氧化膜; 2) 改善氧化膜的黏附性, 并使其不与基体发生互扩散^[18]. 众多研究结果均表明, 随着晶粒尺寸的减小, 合金抗氧化性能都有不同程度的提高^[19].

上述研究结果与本文依据电子参数进行的理论分析一致, 从实验及其他理论角度间接验证了本文

观点.

4. 结 论

1. 铝在晶内的埋置能最高, 在扩散驱动力的作用下, 铝将向晶界、表面和晶界与表面交汇区扩散. 其中晶界偏聚大量的铝原子, 晶界/表面交界区域铝的含量最高. 氧在铌基体中的原子埋置能为负值, 氧容易进入铌基体中, 并向基体深层扩散, 使铌基体氧化. 随氧进入铌合金表面基体, 铝在合金表面的原子埋置能降低, 铝开始向合金表面聚集. 铝与氧结合在基体表面生成致密的 Al_2O_3 陶瓷层, 阻挡氧进一步向铌基体扩散, 提高铌合金的抗氧化性.

2. 包含晶界的界面区域氧化膜与基体原子结合能高于不含晶界区域, 而在相同区域含稀土元素时原子结合能高于不含稀土时的原子结合能. 因此, 晶界和稀土元素能增加氧化膜与基体界面的结合强度, 进而提高氧化膜与基体铌间的黏附性.

3. 铌合金晶粒尺寸变小时晶界增多, 氧化膜与铌基体界面与铌合金晶界相交区域增大, 氧化膜容易牢固附着在基体上防止氧化进一步进行. 此外, 晶粒细化可使铝原子在氧化初期通过大量晶界扩散到合金表面, 增加合金表面铝的含量, 且增大铝在合金表面的覆盖面, 为形成铝的氧化膜提供物质基础.

[1] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M 1996 *JOM* **1** 33

[2] Qu S Y, Wang R M, Han Y F 2002 *Material Guider* **16** 31 (in Chinese) [曲士昱、王荣明、韩雅芳 2002 材料导报 **16** 31]

[3] Sims C T 1984 *High Temper. Technol.* **2** 185

[4] Sheftel E N, Bannykh O A 1993 *Int. J. of Refract. Metals and Hard Mater.* **12** 303

[5] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York: Academic Press) p216

[6] Liu G L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 434 (in Chinese) [刘贵立 2008 物理学报 **57** 434]

[7] Liu G L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 56 (in Chinese) [刘贵立 2008 物理学报 **57** 56]

[8] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986

[9] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551

[10] Laref A, Bouhafs B, Zaoui A, Certier M, Aourag H 2000 *Phys. Stat. Sol. (b)* **217** 911

[11] Masuda-Jindo K 1988 *Transaction ISIJ* **28** 842

[12] Zhai H J, Zhao J J, Ni G G, Zhou R F, Wang G H, Wang Y Z 1997 *Chin. Phys. Lett.* **14** 897

[13] Jiang C H, Zhou J W, Yie C Q, Wu J S 2003 *Mater. for Mechan. Eng.* **27** 1 (in Chinese) [姜传海、周健威、叶长青、吴建生 2003 机械工程材料 **27** 1]

[14] Lu L, Bai B, Zhou J S 2004 *Rare Metal Mater. and Eng.* **33** 839 (in Chinese) [陆雷、白彬、邹觉生 2004 稀有金属材料与工程 **33** 839]

[15] Roger A P, Gerald H M 1990 *JOM* **8** 20

[16] Murakami T, Sasaki S, Ichikawa K 2001 *Intermetallics* **9** 62

[17] Zhai J K 1994 *Metal High temperature corrosion* (Beijing: Beijing University of Aerospace Press) p4 (in Chinese) [翟金坤 1994 金属高温腐蚀 (北京: 北京航空航天大学出版社) 第4页]

[18] Chen L, Wang F G 2002 *Materials Guider* **16** 27 (in Chinese) [陈磊、王富岗 2002 材料导报 **16** 27]

[19] Lou H Y 1997 *J. of Jilin Eng. College* **18** 1 (in Chinese) [楼翰一 1997 吉林工学院学报 **18** 1]

High temperature oxidation mechanism of Nb-Al alloys^{*}

Liu Gui-Li[†]

(*College of Constructional Engineering , Shenyang University of Technology , Shenyang 110023 , China*)

(Received 9 April 2009 ; revised manuscript received 8 May 2009)

Abstract

The atomic cluster model of the interface between aluminum oxide film and the niobium matrix has been set up with our self-programmed software. By using recursion method , the atom embedding energy , the atomic binding energy and other electronic parameters have been calculated. The high temperature oxidation mechanism of niobium alloys is analysis from the electron levels. Our study shows that , aluminum segregates on the alloy surface through the grain boundary diffusion and combines with oxygen to form dense Al_2O_3 oxide film which blocks oxygen to diffuse into the niobium matrix. Grain boundary and rare earth elements can increase binding energy between the oxide film and the matrix and increase the bonding strength of the interface to enhance the adhesion between the oxide film and the niobium matrix. Thus , by adding rare earth elements in the alloy or refining the alloy grains , the performance of high temperature oxidation resistance of niobium alloys can be improved.

Keywords : electronic structure , high-temperature oxidation , niobium alloys

PACC : 7100 , 6822 , 8160

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50671069) ,the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province , China(Grant Nos. 2008511 20060807 2007T165) , and the Science and Technology Development Program of Shenyang , China(Grant No. 1072026100).

[†] E-mail : liuguili@sina.com