

铌合金电子结构及其高温氧化行为^{*}

张国英[†] 李 丹 梁 婷

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2009 年 12 月 24 日收到; 2010 年 3 月 5 日收到修改稿)

为了从电子层面揭示 Nb 合金高温氧化的物理本质, 采用递归法计算了 Nb 合金的电子态密度、原子镶嵌能、亲和能等电子结构参数, 探索 Nb 合金高温氧化机理. 研究表明: 氧在 Nb 中具备较高的扩散速率和溶解度, 且氧与 Nb 较易发生反应, 生成氧化物, 这使 Nb 的抗高温氧化性较差. 原子镶嵌能的计算结果表明, 合金元素 Ti, Si, Cr 在基体中稳定性较低, 易向 Nb 合金表面扩散, 形成富 Ti, Si, Cr 的表层. 合金表层中氧与 Nb, Ti, Si, Cr 间具有较大亲和性, 可以生成相应的氧化物, 形成对合金具有保护作用的氧化膜.

关键词: 递归法, 高温氧化, Nb 合金

PACC: 7115T, 6155H, 6185

1. 引 言

高温合金是航空、航天与核动力等工业制造耐高温部件的重要金属材料, 随着航空、航天与核工业的快速发展, 人们对耐高温金属材料的要求越来越高, 对新型高温材料的需求也日益增加. 传统的镍基高温合金最高使用温度已达到 1100 °C, 快接近镍的熔点 1400 °C, 因此, 再没有进一步提高的可能性. 为了满足在更高温度下工作部件的设计与制造需求, 研制新型高温材料成为材料界的迫切任务.

铌的熔点温度为 2468 °C, 是替代镍在更高温度下工作的首选材料, 作为 VB 族难熔金属, 铌的高温力学性能十分优秀, 在 1649.9 °C 的高温下仍具有较高的强度. 铌不仅具备良好的高温力学性能, 其物理化学性质也非常稳定, 这些优点使铌成为航空、航天与核工业中高温零部件的重要材料^[1]. 迄今为止, 国内外相继研制开发了多种高温铌合金^[2].

铌合金虽然在 1649.9 °C 的高温工作环境下仍具有较高的强度, 但铌合金的抗高温氧化性能较差, 这是因为氧在铌中的溶解度高, 且在铌中扩散速度很快, 导致铌合金在未达到其工作温度时便发生高温氧化. 铌的这一缺点严重限制了其应用范

围^[3,4]. 为了从根本上认识铌及铌合金高温氧化的物理本质, 研究铌及铌合金的高温氧化机理, 探索提高铌及其合金高温氧化性能的方法, 本研究用递归法从电子层面研究了 Nb-Ti-Si-Cr 合金的高温氧化特性, 旨在为深入开展抗高温氧化的铌合金实验研究提供必要的理论依据.

2. 计算方法与计算参数

Nb 的晶体结构是体心立方, 晶格常数为 $a = 0.33007 \times 10^{-9}$ m, 图 1 为 Nb 的晶胞. 用于电子参数计算的纯 Nb 原子团可通过 Nb 晶胞平移获得, Nb 合金原子团模型由 Ti, Si, Cr 按原子比例随机替代纯 Nb 原子团中的 Nb 原子获得. 计算电子结构参数时采用超原胞法, 所谓的超原胞是在原子团中特定部位(本文中为晶内及晶体表面)截取的边长为 3.5×10^{-9} m 的立方体. 超原胞总能通过将超原胞内的所有原子格点能求和来计算, 而超原胞外的原子则可视作边界条件.

用于讨论 Nb 及其合金高温氧化特性的电子参数采用紧束缚框架下的递归法计算^[5], 该方法适合于分析结构复杂, 原子数目庞大的大型原子集团系统. 原子体系的薛定谔方程为

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1)$$

^{*} 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, 2007T165), 沈阳市科技计划基金(批准号: 1072026100)资助的课题.

[†] E-mail: Gyzhang1965@sina.com

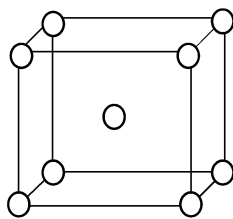


图1 Nb 晶胞

式中 H 是哈密顿算符, $|\Psi\rangle$ 是波函数, E 为能量. 递归法通过将系统的哈密顿矩阵做么正变换, 使其三对角化, 并依据三对角化的哈密顿矩阵定义局域态密度为

$$n_{\alpha l} = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle u_0 | \frac{1}{E - H} | u_0 \rangle, \quad (2)$$

其中, $n_{\alpha l}$ 为 l 格点 α 轨道的态密度, Im 表示虚部, u_0 为格点初态的电子波函数. 总态密度为格点态密度之和.

体系的结构能 $U_s^{[5]}$ 为

$$U_s = \sum_l U_l, \quad (3)$$

$$U_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{\alpha l}(E) dE, \quad (4)$$

式中, U_l 为 l 格点的格位能, E_F 为费米能级.

计算过程中哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分^[6], 其中跃迁参数 (hopping parameter) 为

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \frac{(h/2\pi)^2}{m_e d^2}, \quad (5)$$

$$V_{ldm} = \eta_{ldm} \frac{(h/2\pi)^2 r_d^{3/2}}{m_e d^{7/2}}, \quad (6)$$

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{(h/2\pi)^2 r_d^3}{m_e d^5}. \quad (7)$$

式中普适常数 η 见表 1.

表1 跃迁参数中普适常数 η ^[7]

$\eta_{ss\sigma} = 1.40$	$\eta_{sdl\sigma} = -3.16$	$\eta_{ddl\sigma} = -16.2$
$\eta_{sp\sigma} = 1.84$	$\eta_{pdl\sigma} = -2.95$	$\eta_{ddl\pi} = -8.75$
$\eta_{pp\sigma} = 3.24$	$\eta_{pdl\pi} = 1.36$	$\eta_{ddl\delta} = 0.00$
$\eta_{pp\pi} = -0.81$		

哈密顿对角矩阵元 (即原子轨道自能) 取自固态表^[7]. 表 2 为 Nb, Ti, Si, Cr 及 O 的原子轨道自能. 原子价电子组态取为 Nb: $4d^3 5s^2$, Ti: $3d^2 4s^2$, Si: $3s^2 3p^2$, Cr: $3d^5 4s^1$, O: $2s^2 2p^4$.

表2 原子轨道自能 (eV)

	Nb	Ti	Si	Cr	O
S 轨道	-5.95	-6.04	-14.79	-6.59	-34.02
P(或 d) 轨道	-10.03	-11.04	-7.58	-13.94	-16.72

3. 纯 Nb 的高温氧化特性

3.1. 氧在 Nb 中的吸附与固溶

纯 Nb 在空气或腐蚀介质中抗高温氧化性能较差, 主要原因是氧在 Nb 中溶解度高、扩散速率大, 且氧与 Nb 较易发生反应, 生成氧化物. 表 3 为氧在纯 Nb 表面吸附能及在 Nb 基体中原子镶嵌能. 计算发现氧的吸附能为 -2.2931 eV, 而在 Nb 基体中氧的镶嵌能为 -8.6064 eV, 二者相差 6.3133 eV. 在这一能量差的驱使下, 吸附在 Nb 表面的氧具有很强的向 Nb 基体中渗透能力, 使氧在 Nb 中具备较高的扩散速率.

氧化开始时, 大量氧原子在 Nb 表面吸附, 形成氧吸附膜. 随氧化过程不断深入, 氧逐渐渗入 Nb 基体中. 基体中的氧以间隙原子存在于 Nb 基体中的空隙处. 由于氧在 Nb 基体中镶嵌能为负值, 氧在 Nb 中可以降低系统能量, 这使氧在 Nb 中固溶十分容易, 因此氧在 Nb 中具有很高的溶解度.

表3 氧在 Nb 中的表面吸附能与镶嵌能

	原子镶嵌能	表面吸附能
能量/ eV	-8.6064	-2.2931
能量差/ eV	6.3133	

3.2. 氧与 Nb 的作用

图 2 为 Nb 的局域态密度, 为了绘图清晰, Nb 在表面及表面含氧时态密度图线分别上移一个态数单位. 从图 2 可见, 态密度主峰在 -5 eV 至 -15 eV 之间, 表面的 Nb 局域态密度峰值增大, 无氧时态密度峰凸起, 而在有氧时态密度为双峰结构, 凸起的尖峰变成双峰间的峰谷. 峰和谷均发生在 -10 eV 左右, 计算得知纯 Nb 的费米能级为 -10.36 eV, 位于峰和谷的附近.

众所周知, 费米能级是电子填充水平的标志, 能态低于费米能级的电子为价电子, 高于费米能级的电子为自由电子. 价电子参与共价键, 被束缚在

原子核周围,而自由电子不受约束,可以在金属中自由流动.在费米能级附近的电子处于不稳定状态,它可在价电子和自由电子间转换,使原子活性发生变化.态密度是电子出现的概率,费米能级附近态密度的变化将影响价电子与自由电子间转换频度,当费米能级附近态密度较高时,转换频度增加,表现为原子的活性增大,而费米能级附近态密度降低时,价电子与自由电子间的转换频度降低,原子活性变小.

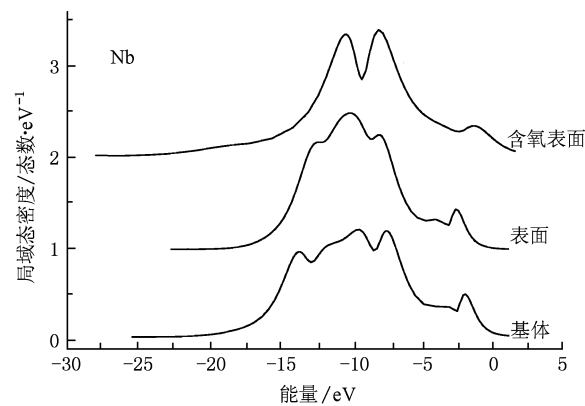


图2 Nb 局域态密度

图2中表面Nb局域态密度出现尖峰,表明表面Nb原子由于存在悬挂键,出现表面态,使表面Nb原子活性很大,容易与其他原子结合,发生化学反应,生成化合物.当氧吸附在Nb表面时,氧与Nb原子结合生成Nb的氧化物.氧化物中的Nb原子悬挂键消失,原子化学活性很小,反映在态密度上便是在费米能级附近出现峰谷.

Nb在氧化过程中的EELS研究表明,Nb和氧首先结合生成Nb的氧化物(NbO),但NbO不稳定,进一步氧化生成NbO₂.Nb初始氧化过程中的AES研究发现,Nb的氧化过程为Nb→NbO→NbO₂→Nb₂O₅.在AES检测的信息深度范围内,检测到Nb在表面氧化层中主要是以Nb₂O₅形式存在^[8].

基体金属与其形成的氧化物体积比(PBR)是判断金属氧化动力学的一个重要判据,Nb₂O₅的PBR值为2.74,受大的压应力极易从基体剥落,露出基体金属,对基体金属几乎没有保护作用,因此,纯Nb的抗氧化性能较差.

4. 合金元素对Nb高温氧化性能的影响

在Nb中加入合金元素,可以提高Nb的抗高温

氧化能力.Ti,Si,Cr是常用加入Nb中,改善其抗高温氧化能力的合金元素.为了探明合金元素对Nb高温氧化性能的影响,了解合金元素Ti,Si,Cr在Nb基体中分布与扩散规律是十分必要的.为此,本研究通过计算合金原子镶嵌能,考察合金元素Ti,Si,Cr在Nb基体中的扩散途径与分布情况.

4.1. Ti,Si,Cr在Nb中的扩散与分布

本研究计算了Ti,Si,Cr在Nb不同区域中(晶内、表面)的原子镶嵌能,计算中Ti,Si,Cr均以替位方式取代Nb原子固溶于基体.表4是Ti,Si,Cr分别在晶内、表面的原子镶嵌能.从中可以看出Ti,Si,Cr在Nb合金晶内的原子镶嵌能高于各自在合金表面的原子镶嵌能,因此三种合金元素在Nb晶内的稳定性较低.Ti,Si,Cr在原子镶嵌能差的驱使下,将向Nb合金表面扩散,最终在Nb合金表面偏聚,形成富Ti,Si,Cr的表层.Nb合金表层中的Nb,Ti,Si,Cr原子与吸附在合金表面的氧原子结合在一起,为形成对合金具有保护作用的氧化膜创造了物质条件.

表4 Ti,Si,Cr在Nb中的原子镶嵌能(eV)

	晶内	表面	能差
Ti	3.0393	1.2165	1.8228
Si	9.0768	6.9767	2.1001
Cr	-5.5374	-10.2250	4.6876

4.2. 氧与Nb,Ti,Si,Cr间的相互作用

4.2.1. 原子间亲和能

原子间的结合能力可以用亲和能描述^[9],当两原子间的亲和能为负数,原子间具有亲和力,它们之间相互吸引,形成化合物;而当亲和能为正数时,原子间没有亲和力.

本研究依据文献[9]计算了氧与Nb,Ti,Si及Cr原子间的亲和能(表5所示).计算发现:在Nb合金表面O-Nb间的亲和能为-8.6064 eV,O-Ti间的亲和能为-7.7441 eV,O-Si间的亲和能为-1.3911 eV,而O-Cr间的亲和能为-13.1339 eV.由于氧与Nb,Ti,Si,Cr间的亲和能皆为负数,从电子层面证实氧与Nb,Ti,Si,Cr间均有相互作用,可以生成相应的氧化物.

4.2.2. 状态密度

图3至图5为纯Nb胞元及胞元内分别含Ti,

Si, Cr 的总态密度. 其中图 3 的胞元在 Nb 基体中选取, 图 4 和图 5 的胞元选在合金表面. 图 5 为含氧胞元, 氧占据间隙位置. 从图 3 至图 5 的总态密度来看, 纯 Nb 胞元及含 Ti, Si, Cr 胞元总态密度形状相似, 仅略有改变. 这是因为胞元内 Nb 原子居多, 而合金元素 Ti, Si, Cr 数量相对 Nb 要少得多, 其对总态密度的影响也比较小. 表面胞元总态密度与基体胞元的总态密度形状上是相似的 (图 3、图 4), 但主峰的中峰 (约在 -10 eV) 明显比基体的突出, 这便是表面 Nb 悬挂键引起的表面态 (见图 2 中 Nb 的局域态密度). 当表面胞元中含氧时, 总态密度主峰形状由三峰变为两峰, 在约 -10 eV 出现峰谷, 这是氧与合金表面金属原子结合生成氧化物的结果. 由于氧化物的产生消除了合金表面原子悬挂键, 使表面原子的活性降低, 表现在总态密度上则是表面态消失, 留下深深地波谷.

表 5 氧与 Ti, Si, Cr 原子间亲和能

	O-Ti	O-Si	O-Cr	O-Nb
亲和能/eV	-7.7441	-1.3911	-13.1339	-8.6064

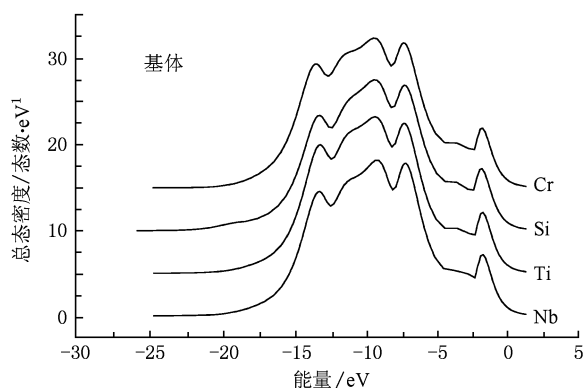


图 3 基体胞元总态密度

图 6 至图 8 分别给出 Ti, Si, Cr 的局域态密度. Si 的局域态密度为扩展态, 其态密度的贡献来自 Si 的 s 轨道和 p 轨道. Ti, Cr 的局域态密度具有典型的过渡元素双峰结构, 态密度的主峰来自 d 轨道, 高能区的小峰由 s 轨道电子构成. 总的看来, Ti, Si, Cr 在基体、表面的态密度相似, 但当合金表面含氧时三种元素的局域态密度均有很大的变化, 这充分说明氧对合金表面 Ti, Si, Cr 影响显著, 对其性质改变较大. 局域态密度的变化与总态密度的变化规律一致, 是 Ti, Si, Cr 在合金表面氧化的结果.

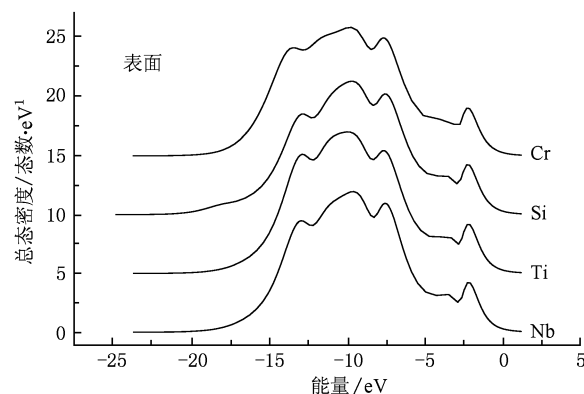


图 4 表面胞元总态密度

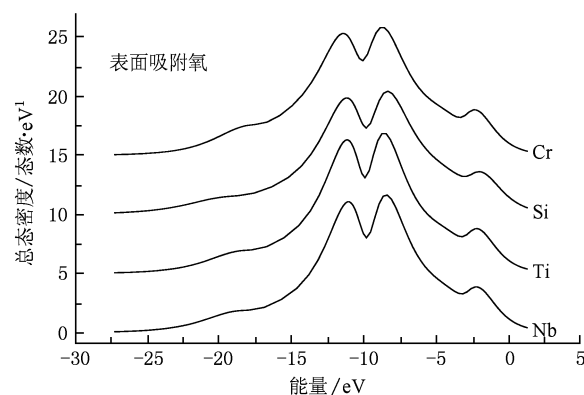


图 5 表面含氧胞元总态密度

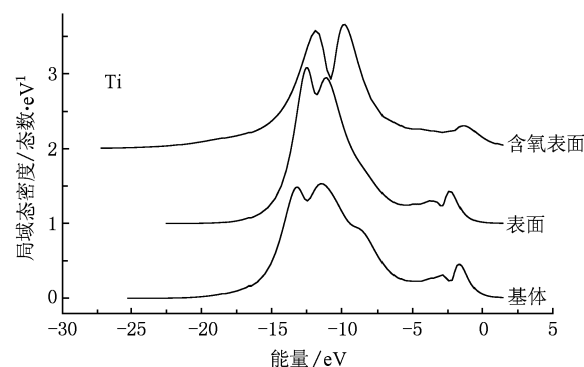


图 6 Ti 局域态密度

4.3. 实验分析

文献[10]对 Nb-Ti-Si 合金氧化膜 XRD 谱研究表明, Nb 合金氧化膜中含有 TiNb_2O_7 , TiO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 等氧化物. 文献[11]在氧化膜中还发现 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, 该氧化物是 TiO_2 与 Nb_2O_5 之间发生的固相反应

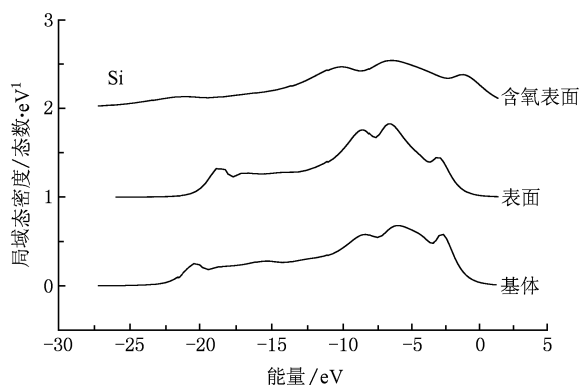


图7 Si 局域态密度

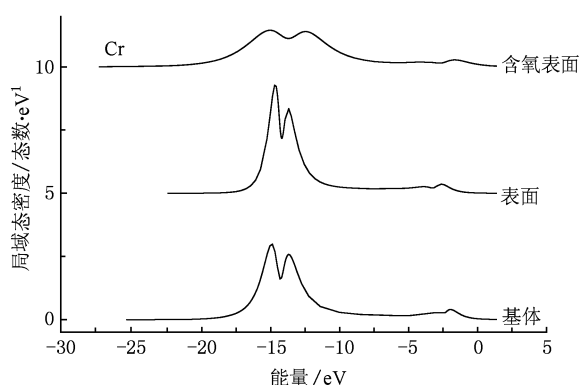
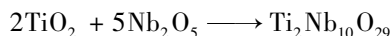
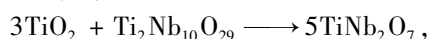


图8 Cr 局域态密度



所致. $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 与 TiO_2 进一步反应



生成 TiNb_2O_7 . 图9为Nb合金氧化膜XRD谱^[11].

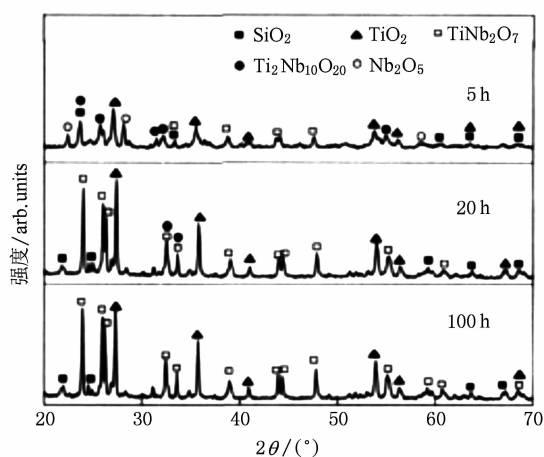


图9 氧化膜 XRD 谱

由于 TiO_2 和 Nb_2O_5 熔点较高,即使在 1300°C 高

温下也难以融化. 而 SiO_2 在高温下生成具有流动性的玻璃体,当氧化膜破裂时能对氧化膜自动修复,并承受一定变形. 因此可以抑制 Nb_2O_5 瘤状物的生长,防止合金快速氧化. 多种氧化物组成的混合氧化膜比单一 Nb_2O_5 膜的 PBR 值小,对合金具有更好的保护作用.

有研究表明^[12,13],当Nb合金中添加少量Cr时,氧化膜中形成Cr的氧化物,在一定程度上能改善合金的抗氧化性能. 当Cr的添加量超过20%时,可以形成完整的 Cr_2O_3 膜,该氧化膜不仅具有优异的抗氧化性能,还具有良好的抗硫化能力.

上述实验研究证实,合金元素Ti, Si, Cr的确存在于合金表面,且与基体元素Nb一同与氧发生化学反应,生成氧化物. 这些研究结果与本研究从电子层面获得的结论一致.

5. 结 论

1. 表面Nb原子存在悬挂键,原子活性很大,容易与其他原子结合,生成化合物. 氧在Nb基体中的镶嵌能比其在表面吸附能低 6.3133 eV ,吸附在Nb表面的氧具有很强的向Nb基体中渗透能力,使氧在Nb中具备较高的扩散速率. 氧在Nb基体中镶嵌能为负值,氧在Nb中可以降低系统能量,因此氧在Nb中具有很高的溶解度. 纯Nb抗高温氧化性能较差,主要原因是氧在Nb中溶解度高、扩散速率大,且氧与Nb较易发生反应,生成氧化物.

2. 合金元素Ti, Si, Cr在Nb合金晶内的原子镶嵌能高于各自在合金表面的原子镶嵌能,因此Ti, Si, Cr在Nb晶内的稳定性较低. Ti, Si, Cr易向Nb合金表面扩散,形成富Ti, Si, Cr的表层. 由于氧与Nb, Ti, Si, Cr间的亲和能皆为负数,氧与Nb, Ti, Si, Cr间均有相互作用,可以生成相应的氧化物. Nb合金表层中的Nb, Ti, Si, Cr原子与吸附在合金表面的氧原子结合在一起,形成对合金具有保护作用的氧化膜.

3. 表面胞元总态密度与基体胞元的总态密度形状上是相似的,但主峰的中峰明显比基体的突出,这是表面Nb悬挂键引起的表面态. 当表面胞元中含氧时,总态密度主峰形状由三峰变为两峰,在约 -10 eV 出现峰谷,这是氧与合金表面金属原子结合生成氧化物的结果. 由于氧化物的产生消除了合金表面原子悬挂键,使表面原子的活性降低.

- [1] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M 1996 *JOM* **48** 33
- [2] Qu S Y, Wang R M, Han Y F 2002 *Mater. Rev.* **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 Temp. Technol.* **2** 185
- [4] Sheftel E N, Bannykh O A 1993 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **12** 303
- [5] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York: Academic Press) p216
- [6] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986
- [7] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551
- [8] Lu L, Bai B, Zhou J S 2004 *Rare Metal Mat. Eng.* **33** 839 (in Chinese) [陆 雷、白 彬、邹觉生 2004 稀有金属材料与工程 **33** 839]
- [9] Liu G L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 434 (in Chinese) [刘贵立 2008 物理学报 **57** 434]
- [10] Li D, Yi D Q, Zhang X, Yang J 2006 *Mater. Sci. Eng. Powder Metall.* **11** 149 (in Chinese) [李 丹、易丹青、张 霞、杨 洁 2006 粉末冶金材料科学与工程 **11** 149]
- [11] Guo J M, Guo X P, Song S G 2008 *Acta Metal. Sin.* **44** 574 (in Chinese) [郭金明、郭喜平、宋曙光 2008 金属学报 **44** 574]
- [12] Murakami T, Sasaki S, Ichikawa K 2001 *Intermetallics* **9** 629
- [13] 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]

Electronic structure and high-temperature oxidation behavior of Nb alloy^{*}

Zhang Guo-ying[†] Li Dan Liang Ting

(College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

(Received 24 December 2009; revised manuscript received 5 March 2010)

Abstract

In order to reveal the physical nature of high temperature oxidation of Nb alloy in electron level, the density of states, the atomic embedded energy, the atomic affinity energy and other electronic structure parameters of Nb alloy are calculated by using the recursive method. The high-temperature oxidation mechanism of Nb alloy is investigated. The results show that the diffusion rate and the solid solubility of oxygen are high in the Nb alloy, so oxygen can easily react with Nb to form oxides, which makes the oxidation resistance of Nb alloy poor at high temperatures. The calculated results of atomic embedded energy show that the stabilities of alloying elements (Ti, Si, Cr) are lower in the matrix than in the surface of Nb alloy, so they diffuse easily in to the surface of Nb alloy to form a surface layer enrichment with Ti, Si, Cr. Alloying elements Nb, Ti, Si, Cr have negative affinity energies to oxygen in alloy surface layer, thereby forming the corresponding oxide film, which has a protective effect for Nb alloy.

Keywords: recursion method, high temperature oxidation, Nb alloy

PACC: 7115T, 6155H, 6185

^{*} 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, 2007T165), the Science and Technology Development program of Shenyang, China (Grant No. 1072026100).

[†] E-mail: Gyzhang1965@sina.com