

Nb-Ti-Al 合金高温氧化机理电子理论研究*

刘贵立[†] 杨 杰

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)

(2009 年 10 月 10 日收到; 2009 年 10 月 25 日收到修改稿)

采用递归法计算了 Nb 合金的电子态密度、原子镶嵌能、亲和能和团簇能等电子结构参数, 研究 Nb 合金高温氧化机理. 研究表明, 氧在 Nb 合金表面的吸附能较低, 易在合金表面吸附, 并逐渐扩散到 Nb 合金的基体中. 氧在合金基体中镶嵌能为负值, 氧的态密度和 Nb 相似, 在 Nb 中具有很高的溶解度. Ti, Al 在合金晶内的镶嵌能均高于各自在合金表面的镶嵌能, Ti, Al 从合金内部向合金表面扩散, 最终在 Nb 合金表面偏聚, 形成富 Ti, Al 的表层. 团簇能计算结果表明 Nb 合金表面的 Ti, Al 原子各自均有聚集倾向, 分别形成 Ti 和 Al 原子团. 氧与合金表面的 Ti, Al, Nb 间的亲和能为负数, 与三者之间均有相互作用, 生成对合金起保护作用的 Nb₂O₃, TiO₂, Al₂O₃ 组成的混合氧化膜.

关键词: 递归法, 高温氧化, Nb 合金

PACC: 7115T, 6155H, 6185

1. 引 言

随着航空航天工业的发展, 对高温发动机材料提出了更高的要求, 对新型高温材料的需求日益增加. 一般发动机所用的镍基高温合金的最高使用温度为 1100 °C, 已经没有进一步提高的空间, 因此研制新的能在更高温度使用的高温材料成为材料界的一大热点. 铌 (Nb) 是 VB 族难熔金属, 在 1649.9 °C 仍有较高强度, 并且具有较好的延展性. Nb 不仅高温力学性能优异, 而且物理化学性质稳定, 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^[1]. 从 20 世纪 60 年代以来, 国内外研制开发了許多高温 Nb 合金^[2].

虽然 Nb 合金在上千度的极限工作温度下仍具有良好的力学性能, 但由于氧在 Nb 中的高溶解度和高扩散系数使 Nb 合金的抗氧化性能较差, 导致 Nb 合金在未达到其工作温度的时候便发生失效, 严重制约了 Nb 及 Nb 合金的应用^[3,4]. 因此, 研究 Nb 及 Nb 合金的高温氧化机理, 探索提高 Nb 及其合金高温氧化性能的方法, 对更好地开发利用 Nb 合金具有重要的意义. 为此, 本文从电子层面研究了 Nb-

35Ti-6Al 单相 β 合金的氧化特性, 旨在从根本上认识 Nb 合金高温氧化的物理本质, 为深入开展抗高温氧化的 Nb 合金实验研究提供必要的理论基础.

2. 计算方法和计算参数

Nb 为体心立方晶体结构, 晶格常数 $a = 0.33007 \times 10^{-9}$ m, 纯 Nb 原子团由晶胞按对称性平移获得, Ti, Al 按原子比例随机替代原子团中的 Nb 得到合金原子团计算模型. 在计算电子参数时采用超原胞, 超原胞是在原子集团中相应部位截取的边长为 3.5×10^{-9} m 的立方体. 计算总能时将超原胞内所有原子格点能求和, 超原胞外原子作为边界条件处理.

本文电子参数计算采用紧束缚框架下的递归法^[5]. 半经验的递归法非常适合周期性被部分或全部破坏的系统, 可用于计算结构复杂, 原子数目庞大的大型系统^[6,7]. 计算过程中哈密顿矩阵的非对角元取为 Slater-Koster 积分^[8], 哈密顿对角矩阵元即原子轨道自能取自固态表^[9]. 原子价电子组态取为 Nb: $4d^35s^2$, Al: $3s^23p^1$, Ti: $3d^24s^2$, O: $2s^22p^4$.

* 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) 和沈阳市科技计划 (批准号: 1072026100) 资助的课题.

[†] E-mail: liuguili@sina.com

3. 氧, Ti, Al 在 Nb 合金中的扩散与分布

了解氧及合金元素 Ti, Al 在 Nb 基体中分布与扩散规律, 对深入理解 Nb-Ti-Al 合金在高温环境下氧化膜形成机理具有重要意义, 而原子镶嵌能是描述各元素在基体中扩散与分布情况的主要电子参数. 为此, 本文首先给出了原子镶嵌能的定义.

间隙式元素镶嵌能为^[10]

$$\begin{aligned} E_{\text{ESE}} &= E_b^i - E_b^{\text{cl}} = [E^i - nE_1 - E_1^i] - (E^{\text{cl}} - nE_1) \\ &= E^i - E^{\text{cl}} - E_1^i, \end{aligned} \quad (1)$$

替位式元素镶嵌能为^[11]

$$\begin{aligned} E_{\text{ESE}} &= E_b^i - E_b^{\text{cl}} \\ &= [E^i - (n-1)E_1 - E_1^i] - (E^{\text{cl}} - nE_1) \\ &= E^i - E^{\text{cl}} - E_1^i + E_1, \end{aligned} \quad (2)$$

式中, n 是原子数, E^i 是包含非基体原子时的结构能, E^{cl} 是基体原子的结构能. E_1 是基体原子孤立时的原子自能, E_1^i 是非基体原子孤立时的原子自能. E_b^i 是包含非基体原子时的原子结合能, E_b^{cl} 是基体原子结合能. 显然, 根据能量最小原理, 原子镶嵌能越低, 该原子对周围环境影响越小. 非基体原子容易在镶嵌能低处偏聚.

3.1. 氧在 Nb 合金表面的吸附与扩散

当 Nb 合金暴露于空气或腐蚀介质中时, 氧首先吸附在合金表面. (1) 式描述的原子镶嵌能事实上就是氧的吸附能. 计算表明氧的吸附能为 -2.2931 eV, 该数值为负数, 表明氧吸附在合金表面降低系统的能量, 因此氧比较容易在合金表面吸附.

氧化初期 Nb 合金表面吸附大量氧原子, 在合金表面形成无定形的氧吸附膜. 随时间推移, 氧逐渐进入 Nb 合金的基体中. 由于氧的原子半径较小, 以间隙原子存在于 Nb 基体中. 根据 (1) 式计算出氧在 Nb 合金表层及基体中的原子镶嵌能, 计算结果表明, 氧在 Nb 合金表层中的镶嵌能为 -6.6599 eV, 远低于其在表面吸附位置时的吸附能 (-2.2931 eV), 两者之差高达 4.3668 eV. 因此, 为了降低系统能量, 氧趋于从吸附位扩散至合金表层. 氧在 Nb 合金基体中的原子镶嵌能为 -8.6064 eV, 比其在 Nb 合金表层中的镶嵌能还低 1.9465 eV. 因此在合金表层与合金基体内原子镶嵌能差的驱动下, 氧继续向合金基体深层扩散. 由于氧在合金基体中镶嵌

能为负值, 且绝对值较大, 氧在 Nb 中具有很高的溶解度.

3.2. Ti, Al 在 Nb 合金中的扩散

Ti, Al 以替位方式在 Nb 合金基体中出现, 原子镶嵌能用 (2) 式计算. 在晶内 Ti 的原子镶嵌能为 3.0393 eV, Al 为 12.7776 eV, 在合金表面 Ti 的原子镶嵌能为 1.2165 eV, Al 为 10.7377 eV. 显然, 二者在合金晶内的镶嵌能均高于各自在合金表面的镶嵌能, 可见 Ti, Al 从合金内部向合金表面扩散. 最终在 Nb 合金表面偏聚, 形成富 Ti, Al 的表层. Nb 合金表层中的 Nb, Ti, Al 原子与吸附在表面的氧原子结合在一起, 为氧化膜的生成奠定了物质基础.

4. 氧与 Ti, Al 间的相互作用

4.1. Ti, Al 在 Nb 合金表面的团簇化

在 Nb 合金表面偏聚的合金原子 Ti, Al 存在形式与 Ti-Ti, Al-Al 间的相互作用方式有关. 当合金原子间相互吸引, 则有团簇化倾向. 合金原子的团簇能 E_{clus} 定义为^[12]

$$E_{\text{clus}} = [E(N, 2X) + E(N)] - 2E(N, X), \quad (3)$$

式中, X 分别代表 Ti 和 Al, $E(N, 2X)$ 为含两个相近 X 原子的原子团结构能, $E(N)$ 为基体原子团的结构能, $E(N, X)$ 为仅含一个 X 原子的原子团结构能, N 为原子总数. 当团簇能为负时, X 原子相互吸引, 形成 X 原子团簇.

依据 (3) 式计算 Ti, Al 的团簇能分别为 -1.1555 eV 和 -3.5008 eV (见表 1), 说明 Nb 合金表面的 Ti, Al 原子各自均有聚集倾向, 分别形成 Ti 和 Al 原子团. 因此, 氧化初期 Nb 合金表面是 Ti, Al, Nb 原子集团的混合体.

表 1 Ti, Al 团簇能 (单位: eV)

	$E(N, 2X)$	$E(N)$	$E(N, X)$	团簇能
Ti	-900.5578	-921.1409	-910.2716	-1.1555
Al	-869.3265	-921.1409	-893.4833	-3.5008

4.2. Ti, Al, Nb 和氧的亲合能

原子亲合能可由下式定义^[11]:

$$E_{\text{att}} = E^{\text{AB}} - E - E_A - E_B + 2E_m, \quad (4)$$

式中 E_{att} 为原子亲合能, E^{AB} 为基体中包含 A, B 两种

合金原子的结构能, E 为基体原子结构能, E_A, E_B 分别是 A, B 原子孤立时的自能, E_m 为基体原子孤立时的自能. 当 B 原子为间隙原子时原子亲和能为

$$E_{\text{aff}} = E^{\text{AB}} - E - E_A - E_B + E_m, \quad (5)$$

当 A 原子与基体原子相同时上式退化为

$$E_{\text{aff}} = E^{\text{AB}} - E - E_B. \quad (6)$$

显然, 亲和能反映了 A, B 原子间的结合能力, 当亲和能为负数, A, B 原子间具有亲和力, 而当亲和能为正数时, A, B 原子间没有亲和力.

氧为间隙原子, 根据(5)和(6)式, 计算了氧与 Ti, Al 及 Nb 原子间的亲和能(见表2). 计算表明: 在合金表面 O-Ti 间的亲和能为 -25.8996 eV , O-Al 间的亲和能为 -21.3133 eV , 而 O-Nb 间的亲和能为 -8.6064 eV . 三者皆为负数, 表明氧与三者之间均有相互作用, 生成氧化物.

在 Nb 合金基体中氧与 Ti 的亲和能为负数 (-7.7441 eV), 但氧与 Al 的亲和能却是正值 (1.0797 eV), 因此, 合金内部只发生 Ti 的内氧化, 不能出现 Al 的内氧化现象.

表2 原子亲和能 (单位: eV)

表面			基体内	
O-Ti	O-Al	O-Nb	O-Ti	O-Al
-25.8996	-21.3133	-8.6064	-7.7441	1.0797

5. 态密度

图1分别为纯 Nb 含 Ti 及含 Al 胞元的总态密度. 图1(a)的胞元在晶内选取, 图1(b)的胞元选在合金表面, 而图1(c)则为含氧胞元, 选择的位置仍然在合金表面. 比较图1(a)和(b)可以看出, 表面胞元的总态密度在数值上小于晶内胞元, 这是由于其胞元内原子个数较少(晶内胞元原子数15, 表面胞元原子数9). 二者在形状上稍有改变, 但总体上变化不大. 这表明表面对总态密度虽有一定影响, 但效果并不显著. 图1(c)和(b)相比, 其态密度形状改变很大, 在 $-8.41 \sim -12.27 \text{ eV}$ 区间的态密度尖峰消失, 取而代之的是深度较大的波谷. 众所周知, Fermi 能级附近的态密度对合金元素的活性具有很大影响, 态密度大则其活性较高, 态密度变小其活性降低. 计算发现 Nb 的 Fermi 能级为 -10.36 eV , 该数值恰好位于 $-8.41 \sim -12.27 \text{ eV}$ 区间. 这一结果说明氧强烈影响合金表面胞元的态密度, 进而影响合金元素 Nb, Ti, Al 在表面的活性, 使其在表

面活性大为降低. 其原因是氧与 Nb, Ti, Al 在合金表面产生相互作用, 生成稳定的氧化物, 降低表面原子的活性. 这与上面亲和能计算结果一致. 实验表明氧与 Nb, Ti, Al 分别形成 $\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$, 共同组成混合氧化膜, 该膜能有效保护合金, 防止合金发生进一步氧化.

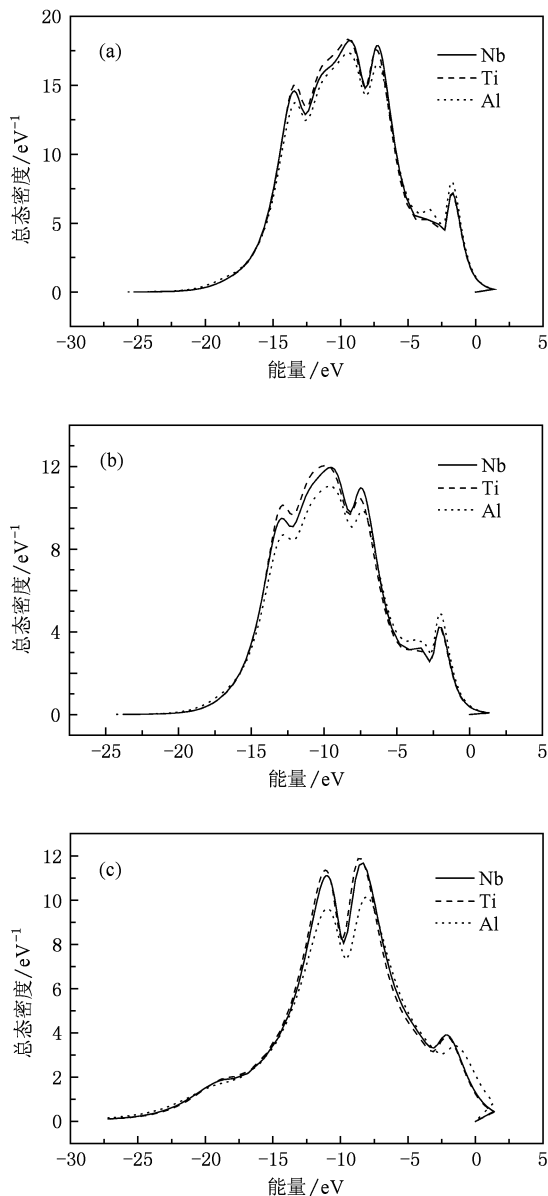


图1 总态密度 (a)晶内, (b)表面, (c)含氧表面

图2给出各元素的局域态密度. 其中图2(a), (b), (c)分别为 Nb, Ti, Al 在晶内、晶体表面以及表面含氧时的局域态密度, 图2(d)则是氧分别在晶内及吸附于合金表面时的局域态密度. Nb, Ti 为带 d 轨道的过渡族元素, 总态密度主峰主要来自 Nb, Ti 的 d 轨道电子, 高能态的小峰来源于 Al 和 Nb, Ti 的

sp 轨道电子. 氧的态密度主要集中在低能区, 图 1 (c) 中的低能区域 (-17.5 eV 至 -20 eV) 态密度升高和氧的贡献有关. 值得注意的是氧的局域态密度与基体 Nb 的局域态密度有些相似 (见图 2 (a) 和 (d)), 文献 [13] 报道, 当非基体元素的原子态密度与基体原子态密度相似时, 该元素在基体中具有较

高的溶解度, 因此氧在 Nb 中的溶解度比较大, 这与实验现象符合. 另外, 氧在晶内的局域态密度较之在合金表面吸附位置的态密度数值减小, 且向低能区偏移, 表明氧在 Nb 晶内比在表面更加稳定, 因此氧容易从合金表面向晶内扩散, 这和前面原子镶嵌能计算结果一致.

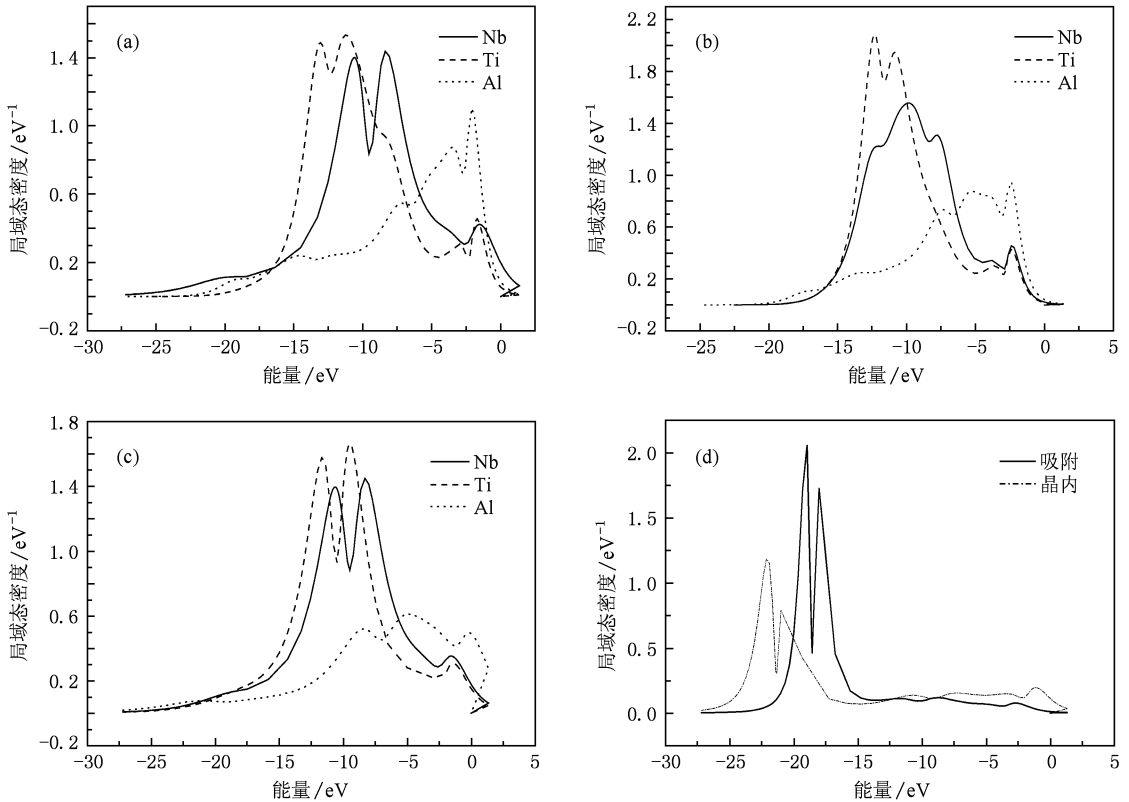


图 2 局域态密度 (a) 晶内, (b) 表面, (c) 表面含氧, (d) 氧态密度

6. 实验分析

图 3 为 Nb-Ti-Al 合金在 1100 °C 等温相图截面^[14], 由相图可知 Nb-35Ti-6Al 为单相的 β 合金, 图 4 为其显微组织. β 相是 Nb 基固溶体, 发生氧化时是 Nb 及固溶在其中的 Ti 和 Al 分别发生氧化. 图 5 为 Nb-Ti-Al 合金氧化层剥离后研磨成粉的 XRD 衍射结果, 氧化产物主要由 Nb_2O_5 , 金红石 TiO_2 和 Al_2O_3 组成^[15].

合金氧化速率与氧在合金中的扩散能力有关, 氧在 β 相的 Nb 基固溶体中具有较高的溶解度和扩散能力, 这是 Nb 合金抗氧化能力差的一个重要原因. 图 6 为 Nb-35Ti-6Al 合金 1000 °C 下空气中氧化 1 h 后的垂直截面图, 在其氧化层、过渡层和基体中

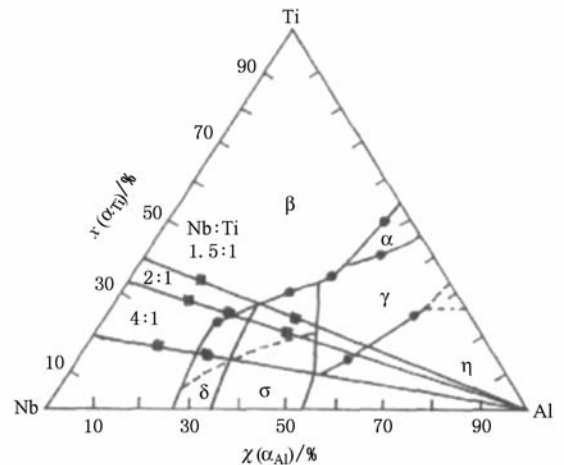


图 3 Nb-Ti-Al 合金 1100 °C 等温相图截面 图中 x 代表 α_{Ti} 或 α_{Al} 的百分含量

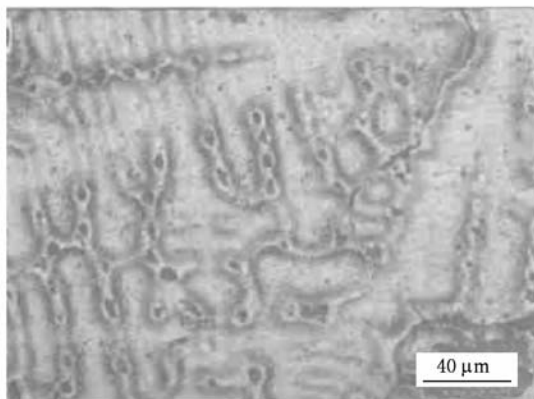


图4 Nb-35Ti-6Al 显微组织

都可看到深黑色的富 Ti 疏松和条状疏松, 是 Ti 的偏析导致内氧化发生的结果^[15].

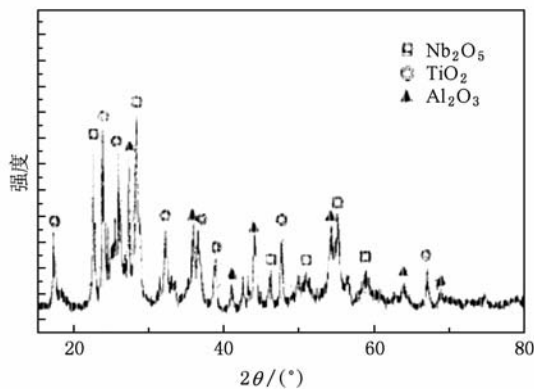


图5 Nb-Ti-Al 合金氧化层 XRD 衍射结果

实验发现 Nb-35Ti-6Al 合金基体内枝晶偏析严重, 枝晶间隙处 Ti 有明显的富集, Ti 偏析直接导致了富 Ti 区域的内氧化^[15]. 按照 Wagner 内氧化理论, 氧在 Nb 基体中的高溶解度和扩散能力能够在反应前沿建立起一定的溶解氧的活度, 而氧化钛的标准生成自由能比基体金属氧化物标准生成自由能更低, 所以在局部 Ti 的高溶质区是可能发生内氧化的. 在 Nb-Ti-Al 三元系中, Meier 和 Pitti^[16]测得的

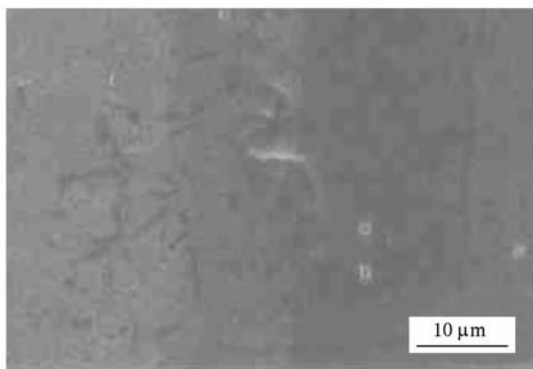


图6 Nb-35Ti-6Al 合金 1000 °C 下空气中氧化 1 h 后的垂直截面图

活度数据表明 Nb 可降低 Al, Ti 活度比值, 使氧化钛比氧化铝更为稳定, 所以在合金中只看到 Ti 内氧化, 没有观察到 Al 的内氧化现象.

7. 结 论

1) 氧的吸附能较低, 在 Nb 合金表面吸附降低系统的能量, 因此易在合金表面吸附. 氧在晶内的局域态密度较之在合金表面吸附位置的态密度数值减小, 且向低能区偏移, 表明氧在 Nb 晶内比在表面更加稳定, 因此氧容易从合金表面向晶内扩散, 逐渐进入 Nb 合金的基体中. 由于氧在合金基体中镶嵌能为负值, 且绝对值较大, 在 Nb 中具有很高的溶解度.

2) Ti, Al 在合金晶内的镶嵌能均高于各自在合金表面的镶嵌能, 因此 Ti, Al 从合金内部向合金表面扩散. 最终在 Nb 合金表面偏聚, 形成富 Ti, Al 的表层.

3) 团簇能计算结果表明 Nb 合金表面的 Ti, Al 原子各自均有聚集倾向, 分别形成 Ti 和 Al 原子团. 在合金表面 O-Ti, O-Al, O-Nb 间的亲和能为负数, 表明氧与三者之间均有相互作用, 生成 Nb₂O₅, TiO₂, Al₂O₃ 组成的混合氧化膜.

[1] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M 1996 *J. Miner. Met. Mater. Soc.* **1** 33
 [2] Qu S Y, Wang R M, Han Y F 2002 *Materials Review* **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* (New York: Academic Press) p216
 [6] Liu G L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3319 (in Chinese) [刘贵立 2009 物理学报 **58** 3319]
 [7] Liu G L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4872 (in Chinese) [刘贵立 2009 物理学报 **58** 4872]
 [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] Liu G L 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 249 (in Chinese) [刘贵立 2007 金属学报 **43** 249]
- [11] Liu G L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 434 (in Chinese) [刘贵立 2008 物理学报 **57** 434]
- [12] Liu G L, Li R D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 776 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2006 物理学报 **55** 776]
- [13] Morinaga M, Nasu S, Adachi H 1991 *J. Phys. Condens. Matter.* **3** 6817
- [14] Keith J 2000 *Intermetallics* **8** 1257
- [15] Yi D Q, Zhang X, Li J 2005 *Corrosion Sci. Protect. Technol.* **17** 94 (in Chinese) [易丹青、张霞、李荐 2005 腐蚀科学与防护 **17** 94]
- [16] Meier G H, Pitti F S 1992 *Mater. Sci. Eng. A* **153** 548

Electronic theory study on high temperature oxidation mechanism of Nb-Ti-Al alloy^{*}

Liu Gui-Li[†] Yang Jie

(School of Constructional Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

(Received 10 October 2009; revised manuscript received 25 October 2009)

Abstract

The electronic structure parameters of density of electronic states, atoms embedding energy, affinity energy and cluster energy of Nb alloy have been calculated using the recursive method. The high-temperature oxidation mechanism of Nb alloy was investigated. Studies show that the oxygen adsorption on Nb alloy surface can lower the adsorption energy, so oxygen is easily adsorbed on the alloy surface, and gradually diffuses into the Nb alloy matrix. Oxygen has a high solubility in the Nb alloy matrix because of the negative atom embedding energy, and it has similar density of states to Nb. Because the atom embedding energies of Ti and Al in the alloy matrix are higher than that on the alloy surface, Ti and Al atoms diffuse from the alloy matrix to the alloy surface and segregate on the alloy surface, ultimately making the Nb surface rich in Ti and Al. The clustering energy calculation shows that Ti and Al atom tend to gather on their own area, forming Ti and Al atom clusters respectively. Oxygen can interact with Nb, Ti and Al because of the negative affinity energy with Nb, Ti and Al on Nb alloy surface, to generate the Nb₂O₅, TiO₂ and Al₂O₃ mixed oxide film which has protective effect on 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, 20060807, 2007T165), and the Science and Technology Development Program of Shenyang, China (Grant No. 1072026100).

[†] E-mail: liuguili@sina.com