

钛铝合金高温氧化机理电子理论研究*

刘贵立[†] 李勇

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)

(2011年11月22日收到; 2012年2月16日收到修改稿)

为了从电子层面揭示钛铝合金高温氧化的物理本质, 采用递归法与 Castep 相结合的方式, 计算了原子埋置能、亲和能、结合能等电子结构参数, 探索合金氧化机理. 研究表明: 氧在钛中有较大固溶度, 氧原子可以在钛表面的基体内聚集, 逐步向深层扩散. 氧与钛具备较强的亲和力, 能形成钛的氧化膜. 钛基体中铝原子间具有相互吸引力, 能形成铝的原子团簇. 铝原子团簇中的钛原子间相互排斥与铝形成化合物. 铝、钛与氧的亲和能相近, 不易发生铝的优先氧化, 而是同时生成钛的氧化物和铝的氧化物. Al_2O_3 比 TiO_2 的结合能略低, 因而更加稳定, 铝在 TiO_2 中有较大的固溶度, 能替换其中的钛形成更稳定的 Al_2O_3 氧化物.

关键词: 电子理论, 高温氧化, 钛铝合金

PACS: 71.15.m, 61.66.Dk, 61.43.Bn

1 引言

钛铝合金密度低、熔点高, 且具有较高的高温比强度, 在航空航天、汽车、化工等领域有着广泛应用. 适合制造在高温条件下工作的零部件, 如燃气轮机叶片、燃气涡轮盖板等^[1,2]. 此类零部件在高温环境下工作, 受强烈的氧化或腐蚀性介质的影响, 其耐高温氧化性是决定零部件寿命的关键因素. 研究表明, 钛铝合金高温氧化时由于不能形成连续的 Al_2O_3 保护膜, 在高于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 环境中抗氧化性能较差^[3], 使其在高温有氧环境中的应用受到限制^[4,5].

目前, 在钛铝合金高温氧化行为与机理方面已有很多研究成果^[1-5], 这些研究工作多是在实验基础上进行的, 难以揭示合金高温氧化的物理本质. 为此, 本文结合递归法和基于密度泛函理论的第一性原理赝势平面波方法 (CASTEP), 研究钛铝合金电子结构, 从电子层面探索合金高温氧化机理, 为提高其高温氧化性能提供科学依据.

2 计算方法与模型

以量子力学为基础的电子理论方法很多, CASTEP 软件是目前应用较广的第一性原理计算方法, 其计算精度较高, 为当今最具影响力的电子理论计算方法之一. 然而, 该方法要求系统具备周期对称性, 且计算花费高昂, 在解决无周期性对称性或大型原子结构系统时困难较大. 递归法不需系统具备周期对称性, 且擅长计算大型原子集团模型^[6], 但递归法计算精度低, 在对计算精度要求较高的情况下不适合使用. 钛铝合金高温氧化是一个非常复杂的问题, 单独使用上述任何一种方法都不恰当. 本文拟将递归法与 CASTEP 相结合, 探讨钛铝合金的高温氧化问题. 当利用对精度要求不高的电子参数相对数值进行规律性研究时采用递归法, 而在计算高精度电子结构参数或确定用于递归法计算的氧化物等晶格常数时采用 CASTEP.

2.1 CASTEP 参数设置与计算模型

CASTEP 采用周期性边界条件, 晶体波函数由平面波基组展开. 计算过程中交换关联能采用广

* 辽宁省自然科学基金 (批准号: 20102173) 和沈阳市科技计划基金 (批准号: 1072026100) 资助的课题.

[†] E-mail: liuguili@sina.com

义梯度近似 (GGA)^[7], 赝势为倒易空间表述的超软 (ultrasoft) 赝势^[8]. 动能截断点取 380.0 eV, 计算 TiO₂ 时 *K* 点网格采用 5×5×8, 其余 *K* 点网格取为 6×6×6. 采用自洽迭代 (SCF) 法计算总能, 自洽计算采用 Pulay 密度混合法^[9], 应用基集修正^[10]. 计算电子参数前先用 BFGS 方法^[11] 对系统进行几何优化, 以求得局域最稳定结构. 自洽计算时体系总能量的收敛值取 5.0×10^{-6} eV/atom, 作用在每个原子上的力低于 0.01 eV, 公差偏移小于 5.0×10^{-4} Å, 应力偏差小于 0.02 GPa. 图 1 与图 2 分别为 TiO₂ 和 Al₂O₃ 晶胞模型, 其中大圆球分别代表 Ti 和 Al 原子, 小圆球代表 O 原子.

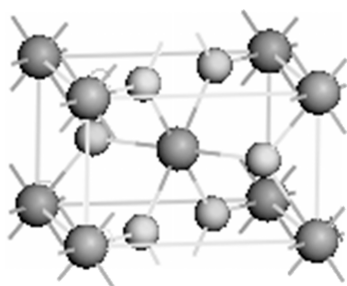


图 1 TiO₂ 晶胞

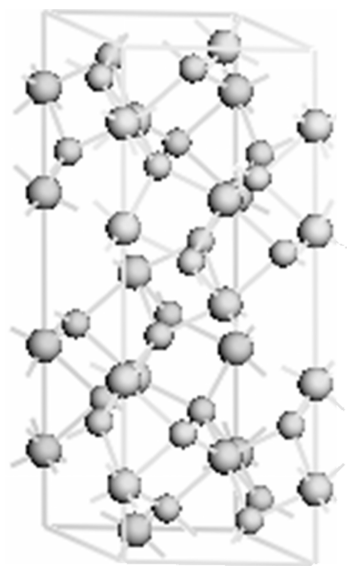


图 2 Al₂O₃ 晶胞

2.2 递归法

为求解系统的薛定谔方程, 递归法^[12] 把描述原子结构系统的哈密顿矩阵做一次么正变换, 使其三对角化, 并用三对角化的哈密顿矩阵定义态

密度, 计算电子参数. 计算中哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分^[13], 哈密顿对角矩阵元 (原子轨道自能) 取自固态表^[14]. 原子价电子组态取为 Ti: 4s²3d², Al: 3s²2p¹, O: 2s²2p⁴. 晶格参数取自 CASTEP 优化结果, 其中 Ti: $a = b = 2.968516$ Å, $c = 4.714671$ Å, TiO₂: $a = b = 4.69848$ Å, $c = 2.968381$ Å. 计算模型采用晶胞平移获得的原子团.

3 纯钛的氧化过程

3.1 氧在纯钛中的扩散

当钛金属与氧接触时表面会形成氧化膜, 实验发现氧化膜由外向内生长, 其生长主要依靠氧从表面向基体扩散实现^[3]. 为了从电子层面描述氧在钛中的扩散过程与机理, 本文采用递归法计算氧在钛金属中的原子埋置能, 通过原子埋置能考察氧在钛基体中的迁移行为与固溶能力.

原子埋置能可由基体中包含埋置原子与纯基体原子组成的原子团结和能定义如下:

$$E_{\text{EMB}} = E_{\text{bond}}^{\text{emb}} - E_{\text{bond}}^{\text{matr}}, \quad (1)$$

其中, E_{EMB} 为原子埋置能, $E_{\text{bond}}^{\text{emb}}$ 为基体中含埋置原子的原子团结合能, $E_{\text{bond}}^{\text{matr}}$ 为纯基体原子团结合能. 原子团结合能由下式确定:

$$E_{\text{bond}}^{\text{emb}} = [E_{\text{clus}} - (n - m)E_{\text{iso}}^{\text{matr}} - mE_{\text{iso}}^{\text{edis}} - lE_{\text{iso}}^{\text{evac}}], \quad (2a)$$

$$E_{\text{bond}}^{\text{matr}} = [E_{\text{clus}} - nE_{\text{iso}}^{\text{matr}}], \quad (2b)$$

其中 (2a) 式为基体中含埋置原子的原子团结合能, (2b) 式为不含埋置原子时纯基体原子团结合能. (2) 式中, n 是原子团中原子总数, m 是替位式埋置原子数, l 是间隙式埋置原子数. E_{clus} 是原子团总能, $E_{\text{iso}}^{\text{matr}}$ 是基体原子能量, $E_{\text{iso}}^{\text{edis}}$ 是替位埋置原子能量, $E_{\text{iso}}^{\text{evac}}$ 是间隙式埋置原子能量. 埋置能是埋入基体中的原子引起原子团结合能的改变量, 显然, 当原子埋置能为正数时埋入的原子使原子团能量增加, 负的埋置能则使原子团能量降低. 因此, 负的原子埋置能使埋入基体中的原子稳定, 埋入原子在基体中有较大的固溶度. 依据最小能量原理, 基体中的埋入原子在原子埋置能差的驱动下, 从高原子埋置能处向低原子埋置能处迁移.

在钛基体中氧为间隙式原子, 计算结合能时 (2a) 式中 $m = 0$. 当 $l = 1, 2$ 时分别计算氧的埋置能为 -28.27 eV 与 -54.99 eV. 可见, 氧在钛金属

基体中埋置能为负值,表明氧在钛金属中有较大固溶度,容易通过表面进入钛基体中.且随基体中氧原子数目增加,埋置能变小,氧更容易进入钛基体之中.因此,大量氧原子汇集在钛金属表面的基体内,并随着时间推移,逐步向深层扩散,为氧化膜的形成提供物质基础.

3.2 氧与钛的亲和能力

在钛表面集聚的氧与基体钛原子相互作用,形成化合物(即氧化膜).氧化膜形成能力可以用原子间亲和能衡量,氧与其他原子间的亲和能为

$$E_{\text{attr}} = E^{\text{O-X}} - E_{\text{matr}} - E_{\text{O}} - E_{\text{X}} + E_{\text{m}}, \quad (3a)$$

式中 E_{attr} 为原子间亲和能, $E^{\text{O-X}}$ 为基体中包含氧和 X 原子时的原子团总能量, E_{matr} 为纯基体原子团总能量, E_{O} , E_{X} 分别是氧原子与 X 原子的能量, E_{m} 为基体原子的能量. (3a) 式中若 X 为基体原子 ($X = \text{matr}$), 则原子间亲和能表达式退化为

$$E_{\text{attr}} = E^{\text{O-matr}} - E_{\text{matr}} - E_{\text{O}}. \quad (3b)$$

此时,氧与基体原子间亲和能,同氧在基体中的埋置能等价(即氧与基体原子间亲和能数值上等于氧在基体中的埋置能).

若原子团中含两个氧原子(即两个氧原子与基体原子发生作用), (3b) 式可改写成

$$E_{\text{attr}} = E^{2\text{O-matr}} - E_{\text{matr}} - 2E_{\text{O}}. \quad (3c)$$

由 (3) 式可知,原子间亲和能反映了氧与其他原子间的结合能力.当亲和能为负数,基体中的氧与 X 原子间具有亲和力,易结合生成氧化物.且亲和能越负,形成氧化物的能力越大.

据 (3) 式计算氧与钛的亲能为 -28.27 eV,表明氧与基体钛具备亲和能力,能形成氧化物.研究发现氧与钛先形成 TiO , 由于两个氧与钛之间的亲和能更低 (-54.99 eV), TiO 被氧化成高价的 TiO_2 .

4 钛铝合金的氧化行为

4.1 铝在钛中的分布

当钛中含有铝时,铝在钛中的分布情况对钛铝合金氧化过程有着很大的影响,为此,本文采用 (1) 式和 (2) 式计算铝分别在钛表面和钛基体中的原子埋置能.计算发现铝在钛表面的原子埋置能为 5.63 eV,略高于其在钛基体中的 5.26 eV 的原子

埋置能数值,这表明铝不能向钛表面迁移并偏聚,很难在钛表面形成致密的 Al_2O_3 保护膜.相反,表面层的铝向基体内扩散,在合金表面造成贫铝的钛表层.

4.2 有序相的形成

从上述分析可见,铝趋向于分布在钛基体中,由于铝在钛中的原子埋置能为正值,铝在钛基体中固溶使得原子团能量升高,造成结构稳定性下降,因此,铝在钛基体中固溶困难,容易析出形成其他原子结构.

钛基体中的铝从基体析出形成化合物的过程和机理与钛基体中的铝原子间相互作用相关,为描述这种相互作用关系,需定义原子间相互作用能.原子间相互作用能定义为

$$E_{\text{act}} = E(n, 2X) - 2E(n, X) + E(n), \quad (4)$$

式中 E_{act} 为原子相互作用能, $E(n, 2X)$ 为 n 个原子中包含两个相近合金原子 X 的原子团总能量, $E(n)$ 为不包含合金原子的原子团总能量, $E(n, X)$ 为含有一个合金原子的原子团总能量.从原子间相互作用能的正负号可以判断合金是否存在有序化(或团簇化)的趋势,而原子间相互作用能的绝对值则表明有序化(或团簇化)趋势的强弱.很明显,当 E_{act} 为正值时两合金原子 X 相互靠近使原子团能量升高,因此原子间相互排斥,合金具有有序化倾向,易于形成有序相;反之,两合金原子 X 相互靠近使原子团能量降低,原子间相互吸引,形成原子团.

采用 (4) 式计算出铝在钛基体中的原子间相互作用能为 -1.36 eV.由于铝原子间相互作用能是负值,钛原子团中的铝原子相互靠近降低系统能量,因此铝原子之间具有相互吸引力.钛基体中的铝原子在引力作用下逐渐靠拢,形成铝的原子团簇.当铝在钛基体中形成无数个铝的原子团簇锥形时,钛在铝原子团簇中的相互作用行为,成为决定钛铝合金原子组织结构形式的主要因素.依据 (4) 式的计算发现,铝原子团簇中的钛原子间相互作用能为 2.54 eV,绝对值比铝原子间相互作用能大近一倍的正值显示,此时团簇中的钛原子间具有强烈的排斥力,有序化倾向很高,最终与铝形成化合物.在铝含量较高的团簇中形成 TiAl 化合物,而在铝相对较少的原子团簇中形成 Ti_3Al 化合物.显然,含铝量高合金中的 TiAl 相比较多,而含铝量较低的合金中 TiAl 相相对变少.文献 [15] 的研究表明,铝

含量为 52 at%—56 at% 的合金为 TiAl 单相组织, 铝含量为 46 at%—50 at% 的合金为 TiAl+Ti₃Al/TiAl 双相复合组织, 铝含量为 43 at%—46 at% 的合金为 Ti₃Al/TiAl 全片层组织. 这与本文电子理论计算的分析结果一致.

4.3 合金氧化

铝与氧的亲能为 -30.00 eV, 和钛氧间的亲和能 -28.27 eV 相近, 因而在氧化初期不易发生铝的优先氧化, 而是同时生成钛的氧化物和铝的氧化物. 铝的氧化物 Al₂O₃ 稳定, 而钛的低价亚稳态氧化物 TiO 被进一步氧化成高价稳态氧化物 TiO₂. 由于钛铝合金表层是贫铝的 (见 4.1 节), 在氧化初期主要生成钛的氧化物和少量铝氧化物, 因此氧化初期的钛铝合金表面, 被大量钛的氧化物和少许铝的氧化物所覆盖.

由 (2) 式计算原子团结合能发现, Al₂O₃ 的结合能为 -0.86 eV/Å³, TiO₂ 的结合能为 -0.81 eV/Å³, 二者接近, 但 Al₂O₃ 更低一点, 因而 Al₂O₃ 比 TiO₂ 更稳定一些. 采用 (1) 式计算的铝在 TiO₂ 中的原子埋置能表明, 铝在 TiO₂ 中的埋置能为 -10.48 eV, 在表面为 -10.49 eV. 无论在 TiO₂ 表面还是体内, 铝的埋置能都是负值, 远低于铝在钛基体中的原子埋置能, 说明铝在 TiO₂ 中有较大的固溶度, 可以从基体扩散到 TiO₂ 中, 并替换其中的钛形成更稳定的 Al₂O₃ 氧化物. 因此, 随着氧化过程的深入, 氧化按下面步骤进行: 1) 钛铝合金基体中的铝进入 TiO₂ 中, 逐步向表面扩散 (铝在表面原子埋置能略低一些), 并替换其中的钛形成 Al₂O₃; 2) 伴随铝的向外扩散, 钛铝基体与氧化膜界面的钛浓度增高, 致使钛原子也随同向外扩散, 并被铝替换出来的钛原子一起与氧结合生成新的 TiO₂; 3) 氧透过氧化膜向钛铝合金基体扩散, 与钛铝合金基体中的钛、铝生成氧化物. 由此可见, 钛铝合金的氧化膜分向内生长和向外生长的两种氧化膜, 实验中可清楚地观察到这种现象. 文献 [3] 报道, 外层氧化膜由 Al₂O₃ 和 TiO₂ 组成, Al₂O₃ 主要分布在外层氧化膜的内侧.

5 氧化物电子态密度

图 3 与图 4 分别是 TiO₂ 和 Al₂O₃ 的态密度 (DOS), 其中 T 代表总态密度, 各分波态密度分别用 *M*-s, *M*-p, *M*-d 表示 (*M* 代表 Ti, Al 和 O).

TiO₂ 的总态密度由 s, p, d 分波构成, 其中 d 分波态密度由 Ti 原子提供. Al₂O₃ 的总态密度没有 d 分波成分, 仅有 s, p 分波. 在能量高于 -20 eV 的区域, TiO₂ 和 Al₂O₃ 的 s, p 分波态密度十分相似. TiO₂ 在低能区出现两个态密度尖峰, 分别位于 -60 eV—-55 eV 和 -35 eV—-30 eV 之间, 这两个峰值分别来自 Ti 的 s 和 p 轨道电子. Al₂O₃ 仅在 -20 eV 以上能量区域有态密度峰, 是 s 和 p 轨道电子. 在 -20 eV—0 eV 能量范围, TiO₂ 和 Al₂O₃ 的总态密度形状相似, 10 eV—15 eV 能量区域 TiO₂ 和 Al₂O₃ 也均有类似的电子态密度, 但在 0 eV—10 eV 的高能区, TiO₂ 与 Al₂O₃ 总态密度相差极大. Al₂O₃ 在这一区域是没有电子出现的, 但 TiO₂ 在这一区域电子却频繁出现, 由图 3 可以看出, TiO₂ 在这一区域的电子态密度主要由 d 轨道分波构成.

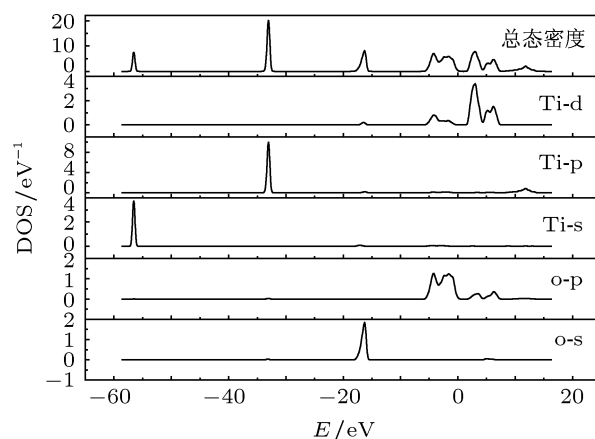


图 3 TiO₂ 态密度

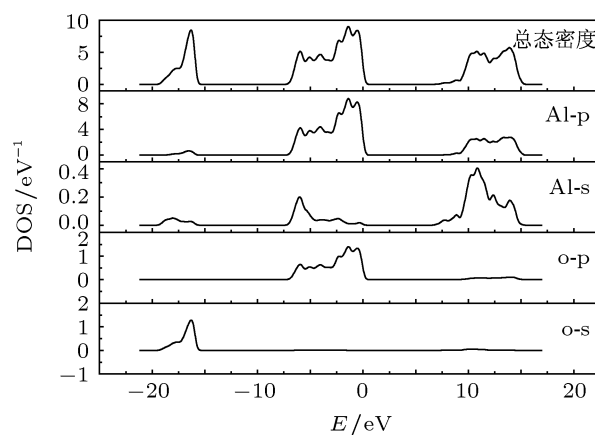


图 4 Al₂O₃ 态密度

氧在 TiO₂ 和 Al₂O₃ 中的分波态密度相近, 但 Ti 与 Al 的分波态密度差别很大. 在 -5 eV—8 eV 能量区间, Ti 的 d 轨道与氧的 p 轨道交叠, 产

生共价键. 在 -20 eV — -15 eV 与 -7 eV — 0 eV 能量区间, 氧的 s 与 p 轨道分别与 Al 的 s, p 轨道交叠, 其交叠程度强于 Ti 的 d 轨道与氧的 p 轨道交叠程度. 因此, Al_2O_3 中氧与铝产生的共价键强于 TiO_2 中氧与钛间的共价键. 这是 Al_2O_3 比 TiO_2 更致密, 防氧化能力更强的重要原因.

6 钛铝合金高温氧化过程

高温下钛铝合金表面层的铝向基体内扩散, 在合金表面造成贫铝的钛表层. 氧在钛中有较大固溶度, 可通过表面进入钛表层中, 大量氧原子汇集在钛表层, 逐步向深层扩散. 在钛表面集聚的氧与基体钛原子相互作用, 形成化合物, 氧与钛首先形成 TiO , TiO 被进一步氧化成高价的 TiO_2 .

由于铝与氧的亲能和钛氧间的亲和能相近, 且合金表层铝含量较少, 因而在氧化初期不易发生铝的优先氧化, 而是同时生成钛的氧化物 (TiO_2) 和少量铝的氧化物 (Al_2O_3). 氧化初期的钛铝合金表面, 被大量钛的氧化物和少许铝的氧化物所覆盖.

铝在 TiO_2 中有较大的固溶度, 可以从基体扩散到 TiO_2 中, 并替换其中的钛形成更稳定的 Al_2O_3 氧化物. 因此, 随着氧化过程的深入, 钛铝合金基体中的铝进入 TiO_2 中, 逐步向表面扩散, 并替换其中的钛形成 Al_2O_3 . 伴随铝的向外扩散, 钛铝基体与

氧化膜界面的钛浓度增高, 致使钛原子也随同向外扩散, 并被铝替换出来的钛原子一起与氧结合生成新的 TiO_2 . 氧透过氧化膜向钛铝合金基体扩散, 与钛铝合金基体中的钛、铝生成氧化物.

7 结论

1. 在钛基体中氧的埋置能为负值, 其在钛中有较大固溶度, 容易进入钛基体中. 大量氧原子汇集在钛金属表面的基体内, 并随着时间推移, 逐步向深层扩散, 为氧化膜的形成提供物质基础. 氧与钛的亲能和表明氧与钛具备亲和能力, 能形成氧化物. 氧与钛首先形成 TiO , 随后 TiO 被氧化成更稳定的 TiO_2 .

2. 钛基体中的铝原子相互靠近降低系统能量, 因此铝原子之间具有相互吸引力. 铝原子在引力作用下逐渐靠拢, 形成铝的原子团簇. 铝原子团簇中的钛原子间相互作用能为正值, 因而团簇中的钛原子间具有强烈的排斥力, 能与铝形成化合物.

3. 铝与氧、钛的亲能和相近, 氧化初期不易发生铝的优先氧化, 而是同时生成钛的氧化物和铝的氧化物. Al_2O_3 与 TiO_2 的结合能接近, 但比 TiO_2 低, 因而 Al_2O_3 比 TiO_2 更稳定. 铝在 TiO_2 中的原子埋置能是负值, 在 TiO_2 中有较大的固溶度, 能替换其中的钛形成更稳定的 Al_2O_3 氧化物.

-
- [1] Kim Y W, Dimiduk D M 1991 *JOM* **43** 40
 [2] Dimiduk D M 1999 *Mater. Sci. Eng. A* **263** 281
 [3] Zhang L, Xiao W H, Jiang H R 2006 *J. of Chin. of Nonferr. Metals* **16** 899 (in Chinese) [张亮, 肖伟豪, 姜惠仁 2006 中国有色金属学报 **16** 899]
 [4] Striisnijder M F 1997 *Surf. Eng.* **13** 323
 [5] Rakowski J M 1995 *Scripta Metallur. Mater.* **33** 997
 [6] Liu G L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 494 (in Chinese) [刘贵立 2010 物理学报 **59** 494]
 [7] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
 [8] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
 [9] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7413
 [10] Francis G P, Payne M C 1990 *J. Phys.: Condens Matter.* **2** 4395
 [11] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
 [12] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York: Academic Press) p216
 [13] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986
 [14] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551
 [15] Kong F T 2003 *Rare Metal Mater. Eng.* **32** 81 (in Chinese) [孔凡涛 2003 稀有金属材料与工程 **32** 81]

The electronic theory study on high-temperature oxidation mechanism of TiAl alloy*

Liu Gui-Li[†] Li Yong

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

(Received 22 November 2011; revised manuscript received 16 February 2012)

Abstract

In order to reveal the physical nature of high temperature oxidation of titanium-aluminous alloy from the electronic level, the atom embedded energy, affinity energy, binding energy and other electronic structure parameters are calculated by using recursive method combining with Castep, and the alloy oxidation mechanism is explored. The results show that there is a larger oxygen solubility in titanium and oxygen atoms can aggregate into titanium matrix near surface, and gradually spread into the deep matrix. Oxygen and titanium have a strong affinity to form a titanium oxide film. Aluminum can form clusters with mutual attraction between aluminum atoms in titanium matrix. Titanium atoms in aluminum clusters are mutually repulsive and form chemical compounds with aluminum atoms. Because of the closing affinity energy between aluminum and titanium with oxygen, the preferential oxidation of aluminum cannot occur, but titanium oxide and aluminum oxide form. The binding energy of Al_2O_3 is slightly lower than that of TiO_2 , therefore Al_2O_3 is more stable. Aluminum in TiO_2 has a greater solubility, which can replace titanium to form more stable oxide Al_2O_3 .

Keywords: electronic theory, high temperature oxidation, titanium-aluminous alloy

PACS: 71.15.m, 61.66.Dk, 61.43.Bn

* Project supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20102173), and the Science and Technology Development Program of Shenyang, China (Grant No. 1072026100).

[†] E-mail: liuguili@sina.com