

利用第一原理研究合金化对 γ -TiAl 抗氧化性能的影响 *

平发平 胡青苗 杨锐

(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)

摘要 利用第一原理平面波赝势方法, 计算了含不同过渡族合金原子时 Al_2O_3 和 TiO_2 的氧化能, 据此分析了合金化对 Al_2O_3 和 TiO_2 相对稳定性的影响. 计算结果表明, 几乎所有合金元素均增加 Al_2O_3 和 TiO_2 的氧化能, 使其稳定性下降. Al_2O_3 和 TiO_2 氧化能的差值表明, Nb, Mo, W, Re 等显著降低 Al_2O_3 相对于 TiO_2 的稳定性, 因此, 可抑制 γ -TiAl 中 Al 组分的内氧化, 提高 γ -TiAl 的高温抗氧化性能.

关键词 第一原理, γ -TiAl, 合金化, 氧化能, 相对稳定性, 内氧化

中图分类号 TF777.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2013)04-0000-05

INVESTIGATION ON EFFECTS OF ALLOYING ON OXIDATION RESISTANCE OF γ -TiAl BY USING FIRST PRINCIPLE

PING Faping, HU Qingmiao, YANG Rui

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: HU Qingmiao, professor, Tel: (024)23971813, E-mail: qmhu@imr.ac.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2011CB606404)

Manuscript received 2012-11-21, in revised form 2013-01-09

ABSTRACT The oxidation energies of Al_2O_3 and TiO_2 containing different transition metal alloying elements were calculated by using a first principles plane-wave pseudopotential method, the effect of alloying on the relative stabilities of Al_2O_3 and TiO_2 was also analyzed. The results showed that almost all the alloying elements increased the oxidation energies of Al_2O_3 and TiO_2 , i.e., destabilized both Al_2O_3 and TiO_2 . Comparing the oxidation energies of Al_2O_3 and TiO_2 , it was found that, W, Mo, Re, Nb, etc., decreased significantly the stabilities of Al_2O_3 relative to that of TiO_2 , indicating that these alloying elements may hamper efficiently the inner oxidation of Al in the γ -TiAl matrix so as to increase the high-temperature oxidation resistance of γ -TiAl.

KEY WORDS first principle, γ -TiAl, alloying, oxidation energy, relative stability, internal oxidation

γ -TiAl 作为一种新兴的高温合金材料, 具有低密度、高强度、高蠕变抗力等优良性能, 是一种理想的飞机发动机材料, 近年来受到越来越多的关注^[1,2]. γ -TiAl 较低的抗高温氧化性能是阻碍此类合金应用的主要因素之一^[3]. 虽然在氧化过程中 TiAl 表面可以形成 Al_2O_3 层, 但由于 Al_2O_3 和 TiO_2 混合生长, 难以形成连续致密的 Al_2O_3 保护层, 不能阻碍氧化的进一步发展^[4].

实验^[5,6]证实, 合金化是提高 γ -TiAl 抗氧化性能的最主要途径. 我们总结了实验报道的合金元素对 TiAl 氧化性能的影响, 如图 1 所示. 可见, Nb, Mo, W 和 Re^[7-11] 元素可以有效提高合金的抗氧化性能, Mn 和 Cu^[9,11,12] 则降低合金的氧化性能. 然而, 由于实验过程中涉及的影响因素较多, 温度、气压、合金成分偏差等因素都有可能影响合金的氧化性质, 使得不同的实验往往得到截然相反的结论. 例如, 有实验^[13]报道, Cr 合金化在较高温度下能提高 γ -TiAl 的抗氧化性能, 但 Shida 等^[11]则报道了其有害作用. 对于 Ag, Hf, Ta 等元素, 也有相互矛盾的实验结果^[7,11,14].

在大量实验研究的基础上, 研究者对合金化影响 γ -TiAl 抗高温氧化行为的机理进行了探讨. 例如, 文献 [4,

* 国家重点基础研究发展计划资助项目 2011CB606404

收到初稿日期: 2012-11-21, 收到修改稿日期: 2013-01-09

作者简介: 平发平, 男, 1988 年生, 硕士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2012.00694

Periodic table of element

1																	18
1 H	2															10 He	
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Ru	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg							

Beneficial

Detrimental

Neutral

Argument

图 1 合金元素对 TiAl 氧化性能的影响 [7-11,13,15]

Fig.1 Overview of the effects of the alloy elements on the oxidation resistance of γ -TiAl [7-11,13,15]

9-11] 提出, 合金化改善 γ -TiAl 抗高温氧化性能的可能原因包括: 合金元素降低了 Al 在 TiO_2 中的溶解度, 增加 Al 的扩散速率; 减缓 O 的扩散, 阻止内氧化的发生等. 由于体系的复杂性, 从实验角度无法得到普适、明确的结论, 不能确定起关键作用的因素. 在理论上, 目前对 γ -TiAl 中的合金化效应已有一些第一原理研究报道, 例如, 文献 [16, 17] 研究了 O 在 γ -TiAl (111) 面的吸附, 文献 [18-20] 研究了 Si, O 等在 γ -TiAl 表面的偏聚等. 这些研究大多关注合金化对氧化初始阶段的影响, 对理解 TiAl 的氧化过程有重要作用. 不过, 由于 Ti 及 Al 均为氧化活性高的元素 [4], 极易在 TiAl 表面形成氧化层, TiAl 的高温氧化性能实质上决定于氧化层的构造、稳定性及致密度等 [4,11]. 因此, 理解合金化对 TiAl 氧化性能影响规律的关键在于揭示合金化对氧化层性质的影响. 目前, 这方面尚未见理论研究报道.

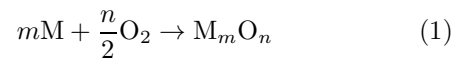
TiAl 表面不能形成连续致密的 Al_2O_3 保护层的原因是, Ti 及 Al 均为化学活性较高的元素 [21,22], 氧化过程中 TiO_2 与 Al_2O_3 竞争生长, 使得氧化层具有明显的层状结构 (由外到内依次为 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\alpha_2+\delta/\gamma$ -TiAl). 因此, 理论上讲, 如果用合金化手段改变 Al_2O_3 与 TiO_2 的相对稳定性, 在一定程度上可调节氧化层结构, 控制 TiAl 的抗氧化性能. 基于这一考虑, 本工作采用基于密度泛函的第一原理方法, 研究了

合金化对 Al_2O_3 及 TiO_2 相对稳定性的影响, 并对合金化对 TiAl 抗氧化性的影响进行了讨论.

1 模型及方法

1.1 氧化能

纯金属 M 的氧化反应为



若忽略 $P\Delta V$ 小量的情况下, 反应过程中能量的变化 (平均到每一个氧气分子) 为

$$\Delta H_{M_mO_n} = (E_{M_mO_n} - mE_M - \frac{n}{2}E_{O_2})/\frac{n}{2} \quad (2)$$

式中, $E_{M_mO_n}$, E_M 和 E_{O_2} 分别为氧化物、金属单质和 O_2 的能量; $\Delta H_{M_mO_n}$ 为氧化反应的氧化能, 一般为负值, 为放热反应. 氧化能的大小可以用来衡量氧化产物稳定性的高低: 氧化能绝对值越大, 氧化物稳定性越高.

加入一个合金原子 X 替换氧化物中的金属原子 M, 氧化能为

$$\Delta H_{M_{n-1}XO_n} = [E_{M_{n-1}XO_n} - (n-1)E_M - E_X - \frac{n}{2}E_{O_2}]/\frac{n}{2} \quad (3)$$

式中, $E_{M_{n-1}XO_n}$ 为含合金原子的体系的总能量, E_X 为合金原子在单质状态下的能量.

1.2 计算方法

本工作采用第一原理平面波赝势方法 (VASP^[23,24] 软件包) 计算体系能量. 对于含合金原子的体系, 分别选择 $2 \times 2 \times 3$ 的 72 原子 TiO_2 超晶胞 ($\text{Ti}_{24}\text{O}_{48}$) 和 $2 \times 2 \times 2$ 的 80 原子 Al_2O_3 的超晶胞 ($\text{Al}_{32}\text{O}_{48}$), 其中一个 Ti 和 Al 原子被合金原子 X 替换. 合金原子 X 包括元素周期表中第 3, 4 和 5 周期中的所有过渡族元素. O_2 的能量通过将 1 个 O_2 放置在 $1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$ 的盒子中计算得到. 所有原子均采用全电子 projected augment wave (PAW) 赝势^[25,26]. 交换关联能用 PBE 修正^[27] 的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 描述. 对平面波能量截断及 k 点网格进行了收敛性测试, 最终选取截断能 650 eV. 对 TiO_2 和 Al_2O_3 超晶胞 k 点网格分别用 $6 \times 6 \times 7$ 及 $8 \times 8 \times 8$ 进行计算. 对超晶胞的结构参数及原子位置进行了优化, 使其总能量和原子间力分别收敛到 10^{-5} eV 和 0.1 eV/nm.

2 计算结果

2.1 晶格参数

为了验证计算的准确性, 首先对 TiO_2 和 Al_2O_3 块体进行了计算, 得到 TiO_2 和 Al_2O_3 的晶格参数, 分别如表 1 和 2 所示, 其它理论计算和实验结果^[28-33] 也列于表中. 可见, 本工作结果与实验结果及已有的计算结果符合良好. 计算得到的晶格参数略大于实验值, 这主要是由于 GGA 近似本身的误差所造成的.

2.2 氧化能

计算得到的 Al_2O_3 和 TiO_2 的氧化能分别为 -11.11

表 1 TiO_2 的平衡晶格参数与实验值及其它理论计算结果的比较

Table 1 Calculated equilibrium lattice parameters of TiO_2 in comparison with experimental and other theoretical data

	a , nm	c , nm
Present	0.4655	0.2972
GGA-PBE ^[28]	0.4629	0.2963
GGA-PBE ^[29]	0.4650	0.2970
Exp ^[30]	0.4594	0.2959

表 2 Al_2O_3 的平衡晶格参数与实验值及其它理论计算结果的比较

Table 2 Calculated equilibrium lattice parameters of Al_2O_3 in comparison with experimental and other theoretical data

	a , nm	α , deg
Present	0.5182	55.31
GGA-PW ^[31]	0.5195	55.32
LDA-HL ^[32]	0.5123	55.43
Exp ^[33]	0.5136	55.28

Note: α —angle between lattice vectors

和 -10.12 eV, 与实验值 -11.58 和 -9.78 eV 符合良好. Al_2O_3 的氧化能略低于 TiO_2 , 表明 Al_2O_3 比 TiO_2 稳定.

图 2a 及 b 分别显示了加入合金原子后 Al_2O_3 和 TiO_2 氧化能的变化. 可见, 绝大部分合金原子均使得 Al_2O_3 和 TiO_2 的氧化能增加. 随着合金原子序数增大, Al_2O_3 和 TiO_2 的氧化能逐渐升高, 氧化物稳定性降低. 合金原子对 Al_2O_3 及 TiO_2 氧化能的影响, 与合金元素本身的氧化能有关. 合金元素本身氧化物的氧化能若低于 Al_2O_3 和 TiO_2 , 会降低 Al_2O_3 和 TiO_2 的氧化能. 例如, Zr 和 Hf 的氧化能分别为 -11.41 和 -11.86 eV, 低于 TiO_2 的氧化能 -10.12 eV, 因此, Zr 及 Hf 合金化降低了 TiO_2 的氧化能. Richardson 图^[34] 总结了一系列金属的氧化能. Al_2O_3 及 TiO_2 的氧化能较低, 接近 Richardson 图的底部, 绝大多数金属的氧化能高于 Al_2O_3 及 TiO_2 . 这些实验结果也与 Wang 等^[35] 及 Martinez 等^[36] 的第一原理计算结果一致.

为考察合金化对 Al_2O_3 及 TiO_2 相对稳定性的影响, 计算了 TiO_2 和 Al_2O_3 氧化能差值随合金元素的变化, 如图 3 所示. ΔH 越大, Al_2O_3 相对于 TiO_2 的稳定性越低. 由图 3 可见, 3 个周期合金原子 X 对 ΔH 影响的整体趋势类似: X 从周期表由左至右, ΔH 首先增加, 至 d3 族达到最大, 然后减小至 d10 族. 其中第 3 周期 Cr 及 d8 族 (Ni, Pd, Pt) 略偏离整体趋势. 同一主族合金原子

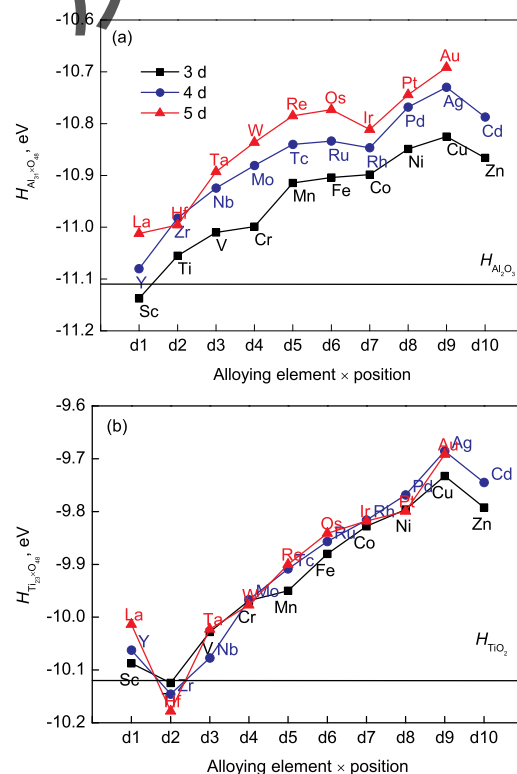


图 2 合金化对 Al_2O_3 及 TiO_2 氧化能的影响

Fig. 2 Effect of alloying on the oxidation energies of Al_2O_3 (a) and TiO_2 (b)

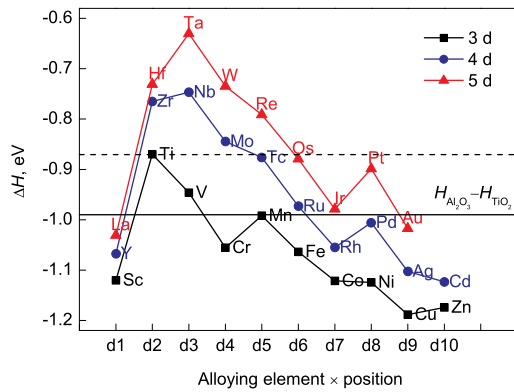


图 3 合金化对 Al_2O_3 和 TiO_2 的相对稳定性的影响

Fig.3 Effect of alloying on the relative stability of Al_2O_3 and TiO_2

X 自周期表由上往下, ΔH 增加. 第 3 周期大部分合金原子降低 ΔH , 第 4 周期 d2 至 d5 及第 5 周期 d2 至 d6 族元素显著增加 ΔH , 即使得 Al_2O_3 相对于 TiO_2 的稳定性显著降低.

3 分析与讨论

3.1 电子结构

图 4 中的态密度曲线显示, Al_2O_3 和 TiO_2 价带主要由 O p 轨道组成, 而 Al s, Al(p) 和 Ti(d) 则主要填充导带. 计算得到的 Al_2O_3 和 TiO_2 的能隙分别为 5.6 和 1.7 eV, 小于实验值 8.7 和 3.2 eV, 这是由于 GGA 计算能隙偏小所造成的. Al_2O_3 和 TiO_2 态密度中的能隙由 Al-O 及 Ti-O 间电子态的共价杂化形成, 能隙越宽意味着电子杂化越强烈, 氧化物越稳定. Bader 电荷密度分析 (表 3) 表明, Al_2O_3 中 Al 带有正电荷 +2.481, O 带有负电荷 -1.654; TiO_2 中的 Ti 带有 +2.280 的电荷, O 带有 -1.136 的电荷, 表明除共价键外, Al_2O_3 和 TiO_2 中也含有离子键成分. 这与 Sousa 和 Illas^[37] 及 Marquez 等^[38] 的计算结果一致.

为理解合金化对 Al_2O_3 及 TiO_2 氧化能的影响, 计算了不同合金元素对 Al_2O_3 和 TiO_2 电子结构的影响. 由于本工作涉及的合金元素较多, 这里选取 W 和 Cu 为代表进行讨论. 图 5a 和 b 显示了不同过渡金属原子 (W/Cu) 代替 Al 后 Al_2O_3 的态密度. 添加合金元素后, Al_2O_3 的带隙中出现了新的掺杂能级, 这些能级呈现出局域化特性. 局域态密度计算表明, 新能级主要来自合金原子及其近邻 O 的贡献. 新能级的引入, 减小了 Al_2O_3 的能隙, 从共价杂化强度来看, 这使得 Al_2O_3 的稳定性降低, 与氧化能计算结果一致. 从 Bader 电荷分析来看, 当 W 和 Cu 取代 Al 后, 其电荷分别为 +1.825 和 +1.301, 少于未合金化时 Al 的电荷 (+2.481), 且 W/Cu 最近邻 O 的带电明显减弱 (-1.547/-1.465), 但周围 Al 的电荷没有显著变化. 因此, W/Cu 取代 Al 后, 体系离子键强度降低, 使得 Al_2O_3 稳定性降低, 与氧化能计算结果一致.

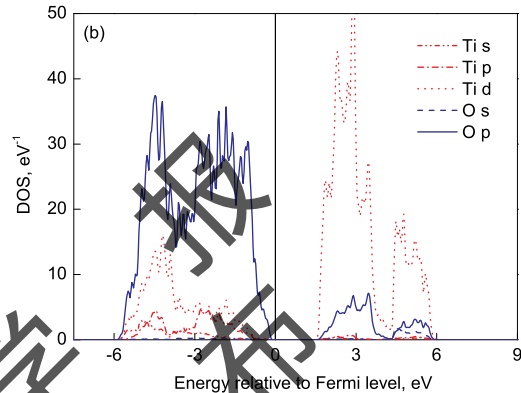
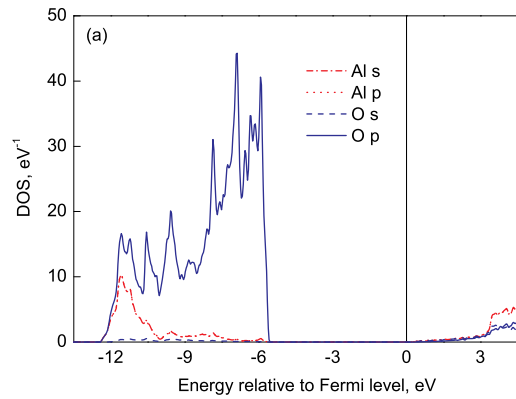


图 4 Al_2O_3 及 TiO_2 的总态密度和原子投影态密度

Fig.4 Total and atomic projected densities of Al_2O_3 (a) and TiO_2 (b)

表 3 W/Cu 合金化对 Al_2O_3 及 TiO_2 中电荷转移的影响

Table 3 Effects of W and Cu on the charge transfer in Al_2O_3 and TiO_2

Phase	Condition	Ti/Al	O	W/Cu
Al_2O_3	Undoped	+2.481	-1.654	-
	W-doped	+2.478/+2.480	-1.545/-1.549	+1.825
	Cu-doped	+2.482/+2.482	-1.464/-1.464	+1.301
TiO_2	Undoped	+2.280	-1.136	-
	W-doped	+2.195	-1.123	+2.785
	Cu-doped	+2.250	-1.043	+1.395

图 5c 和 d 显示了不同过渡金属原子 (W/Cu) 代替 Ti 后 TiO_2 的态密度. 与 Al_2O_3 不同, 合金原子并没有在带隙区引入局域掺杂能级. 加入 W 后, TiO_2 的带隙 (1.7 eV) 基本没有变化, 但 Fermi 能级移至反键态区域, 即部分反键态被电子占据, 使得体系能量上升, 稳定性下降. Cu 明显减小 TiO_2 带隙 (1.5 eV), 因此, 也会降低其共价键强度及其稳定性. Bader 电荷分析显示, W 在 TiO_2 中的电荷为 +2.785, 高于其取代的 Ti 的电荷 (+2.280). W 近邻 O 原子的负电荷 (-1.123) 与未掺杂时 (-1.135) 相比, 略有下降. 同时, W 掺杂使得其周围 Ti (+2.195) 的电荷减少. 因此, 虽然 W-O 离子键有可能比未掺杂 Ti-O 键强, 但 W 近邻的 Ti-O 离子键作用减弱, 使得 W 在一定程度上可降低 TiO_2 的稳定性. 与 W

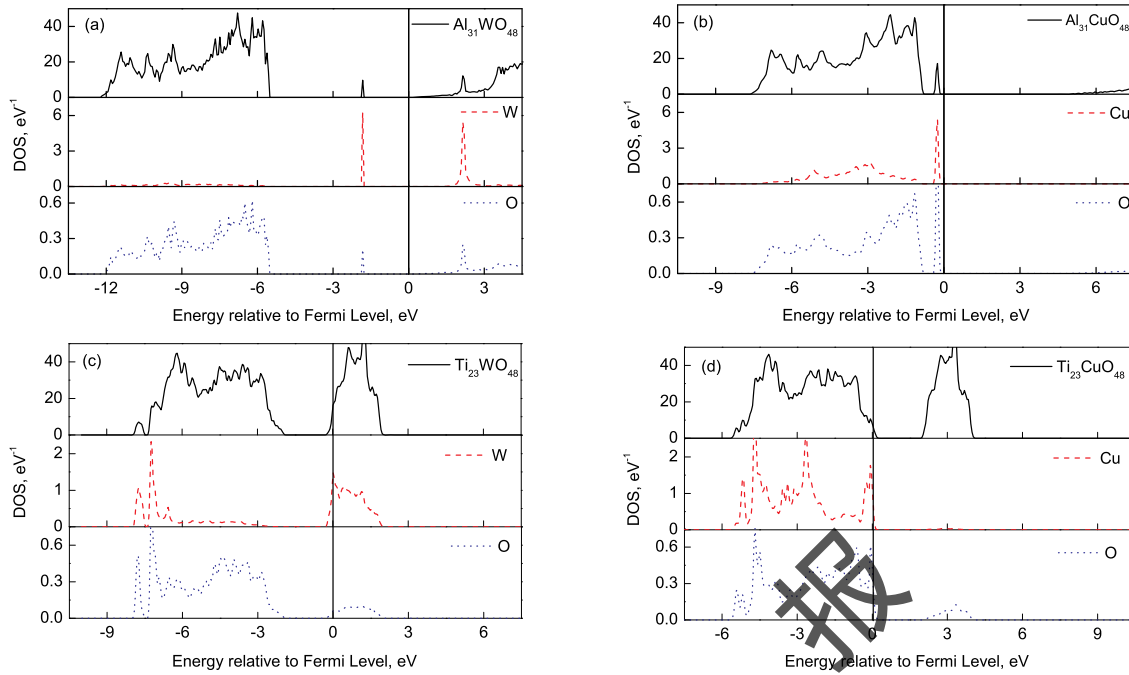


图 5 含 W 和 Cu 的 Al_2O_3 及 TiO_2 的态密度
Fig.5 Density of states of Al_2O_3 and TiO_2 alloyed with W and Cu
 (a) $Al_{31}WO_{48}$ (b) $Al_{31}CuO_{48}$ (c) $Ti_{23}WO_{48}$ (d) $Ti_{23}CuO_{48}$

不同, Cu 在 TiO_2 中的电荷为 +1.395, 明显低于其取代的 Ti 的电荷 (+2.280), 同时, 其近邻 O 的负电荷 (-1.043) 减少, Cu-O 离子键强度显著弱于 Ti-O 键. Cu 近邻 Ti 的电荷变化不大, 但由于其近邻 O 的负电荷的减少, 相应 Ti-O 键强度亦减弱. 因此, 从离子键强度角度来看, Cu 掺杂会比 W 更显著地降低 TiO_2 中的离子键强度及 TiO_2 的稳定性. 上述结果与氧化能计算结果一致.

3.2 合金化对 TiAl 氧化性能的影响

判断合金化对 TiAl 氧化性能影响的比较直观简单的模型是, 若合金元素增加 Al_2O_3 相对于 TiO_2 的稳定性, 则有利于 Al_2O_3 的形成, 使得基体表面氧化物层中 Al_2O_3 组分增加, 有可能增加合金的抗氧化性. 基于这一简单模型, 由图 3 可见, Co, Ni, Cu 和 Zn 等由于增加了 Al_2O_3 的相对稳定性, 应能提高 TiAl 的抗氧化性能, 而 Nb, Mo, W 和 Re 等显著降低 Al_2O_3 的相对稳定性, 应使 TiAl 的抗氧化性能降低. 然而, 由图 1 可见, 这一推论与实验得到的合金化对 TiAl 抗氧化性能的结果恰好相反. 比较图 1 和 3 发现, 降低 Al_2O_3 相对稳定性的合金元素往往能提高 TiAl 的抗氧化性能, 增加 Al_2O_3 相对稳定的合金元素反之. 尽管与上述简单模型相反, 但合金化对 Al_2O_3 和 TiO_2 相对稳定性的影响与其对 TiAl 抗氧化性影响的对应关系仍然存在.

这种氧化物相对稳定性与 TiAl 抗氧化性的对应关系主要是由于合金化影响了合金体系的内氧化过程. 内氧

化^[34]是 2 种以上组分的合金体系氧化过程的重要组成部分, 指在氧化过程中, O 扩散到合金基体内, 与合金中较活泼组元发生反应, 在合金内部而非表面生成氧化物. 对于 γ -TiAl 合金, 由于 Al_2O_3 比 TiO_2 稳定, 即 Al 比 Ti 活泼, 满足发生内氧化的条件. 大量的实验工作都观察到 Al 内氧化的发生^[4,7,9-12,14,15]. Shida 和 Anada^[10] 及 Shigeji 等^[14] 通过实验发现, 在发生内氧化的情况下, 在合金基体内部靠近表面处形成 Al_2O_3 . 内氧化生成的 Al_2O_3 垂直于表面而非平行于表面生长 (图 6a), 这种生长模式不利于形成连续的 Al_2O_3 层, 不能形成有效的 O 扩散障碍, 无法阻止氧化的进一步发生. 在不发生内氧化的情况下, 表面处的 Al_2O_3 沿着界面横向生长 (图 6b), 可形成连续的 Al_2O_3 层, 形成有效的 O 扩散障碍. 因此, Al 的内氧化是阻碍形成保护性连续 Al_2O_3 层的主要原

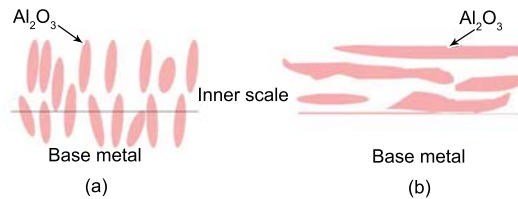


图 6 不同生长模式下 Al_2O_3 的形貌示意图
Fig.6 Schematic morphology of Al_2O_3 in different growth model
 (a) internal oxidation
 (b) external oxidation

因,阻止内氧化的发生是提高 γ -TiAl 抗氧化性能的关键因素.

Nb, Mo, W 和 Re 等显著降低了 Al_2O_3 的相对稳定性,使得基体内 Al 的内氧化困难,抑制了 Al_2O_3 垂直于表面生长,促进连续 Al_2O_3 的形成,因此,能提高 TiAl 的抗氧化性能. 据实验^[11]报道, Mo 的作用小于 W 和 Nb, 由图 3 也可以看出, Mo 对 Al_2O_3 相对稳定性的影响小于 Nb 和 W, 与实验结果符合良好. 研究^[7,14]发现,在微量添加的情况下, Ta 和 Hf 的作用甚至比 W 还要明显.

Pt, V 等合金元素也能降低 Al_2O_3 的稳定性,因此,这些合金元素也应提高 TiAl 的抗氧化性能. 但实验发现,它们对抗氧化性能有害或影响不大. 其主要原因可能是 Ti 本身在 Al_2O_3 中有较高的溶解度^[4],即使在不合其它合金元素时, Ti 已经降低了 Al_2O_3 的相对稳定性(图 3). 因此,仅当其它合金元素比 Ti 更显著地降低 Al_2O_3 的相对稳定性时,才会提高 TiAl 的抗氧化性能. Pt, V 等元素对 Al_2O_3 相对稳定性的影响显然没有 Ti 显著,因此,它们对 TiAl 的抗氧化性能有害或影响不大.

由上述讨论可见,合金元素对 TiAl 抗氧化性能的影响与其对 Al_2O_3 相对于 TiO_2 的稳定密切相关. 然而,必须承认, TiAl 的氧化是一个非常复杂的物理化学过程,涉及因素众多. 合金元素改变 O 扩散势垒及路径、在基体及氧化物中的偏聚等均有可能对抗氧化性能产生影响. 例如, Ta 和 Hf 仅在少量添加的情况下显著提高 TiAl 的抗氧化性能,过量添加则影响不大,这有可能跟它们在基体中的偏聚有关. 另外,当合金元素含量超过其在 Al_2O_3 或 TiO_2 中的固溶度时,合金元素本身也可能形成氧化物,而非固溶到 Al_2O_3 或 TiO_2 中. 这种情况也不在本工作所讨论的范围内. 因此,为进一步理解合金化对 TiAl 抗氧化性能的影响,需要做更深入细致的研究.

4 结论

通过第一性原理总能计算发现,几乎所有过渡族合金元素都增加 Al_2O_3 和 TiO_2 的氧化能,使得二者的稳定性下降. Nb, Mo, W 和 Re 等显著降低 Al_2O_3 相对于 TiO_2 的稳定性,抑制 γ -TiAl 中 Al 组分的内氧化,有助于内层 Al_2O_3 横向生长,形成连续致密的 Al_2O_3 层,有效保护合金,提高 γ -TiAl 的抗氧化性能.

参考文献

- [1] Clemens H, Kestler H. *Adv Eng Mater*, 2000; 2: 551
- [2] Kim Y W. *JOM*, 1989; 41: 24
- [3] Subramanian P R, Mendiratta M G, Dimiduk D M, Stucke M A. *Mater Sci Eng*, 1997; A239-240: 1
- [4] Becker S, Rahmel A, Schorr M, Schutze M. *Oxid Met*, 1992; 38: 425
- [5] Brady M, Brindley W, Smialek J, Locci I. *JOM*, 1996; 48: 46
- [6] Niewolak L, Shemet V, Gil A, Singheiser L, Quadackers J W. *Adv Eng Mater*, 2001; 3: 496
- [7] Haanappel V A C, Sunderkotter J D, Stroosnijder M F. *Intermetallics*, 1999; 7: 529
- [8] Nickel H, Zheng N X, Elschner A, Quadackers W J. *Mikrochim Acta*, 1995; 119: 23
- [9] Perkins R A, Chiang K T, Meier G H. *Scr Metall*, 1987; 21: 1505
- [10] Shida Y, Anada H. *Mater Trans JIM*, 1994; 35: 623
- [11] Shida Y, Anada H. *Oxid Met*, 1996; 45: 197
- [12] Shida Y, Anada H. *Corros Sci*, 1993; 35: 945
- [13] Wang F H, Tang Z L, Wu W T. *Oxid Met*, 1997; 48: 381
- [14] Taniguchi S, Shibata T. *Intermetallics*, 1996; 4: S85
- [15] Shida Y, Anada H. *Corros Sci*, 1993; 35: 945
- [16] Li H, Liu L M, Wang S Q, Ye H Q. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 897
(李虹, 刘利明, 王绍青, 叶恒强. 金属学报, 2006; 42: 897)
- [17] Li H, Wang S Q, Ye H Q. *J Mater Sci Technol*, 2009; 25: 569
- [18] Liu S Y, Shang J X, Wang F H, Liu S Y, Yue Z, Xu H B. *Phys Rev*, 2009; 80B: 085414
- [19] Liu S Y, Shang J X, Wang F H, Yue Z. *Phys Rev*, 2009; 79B: 075419
- [20] Liu S Y, Shang J X, Wang F H, Yue Z. *J Physics: Condens Matter*, 2009; 21: 225005
- [21] Luthra K L. *Oxid Met*, 1991; 36: 475
- [22] Rahmel A, Spencer P J. *Oxid Met*, 1991; 35: 53
- [23] Kresse G, Furthmüller J. *Phys Rev*, 1996; 54B: 11169
- [24] Kresse G, Furthmüller J. *Comput Mater Sci*, 1996; 6: 15
- [25] Blöchl P E. *Phys Rev*, 1994; 50B: 17953
- [26] Kresse G, Joubert D. *Phys Rev*, 1999; 59B: 1758
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*, 1996; 77: 3865
- [28] He J, Behera R K, Finnis M W, Li X, Dickey E C, Phillpot S R, Sinnott S B. *Acta Mater*, 2007; 55: 4325
- [29] Li X, Finnis M W, He J, Behera R K, Phillpot S R, Sinnott S B, Dickey E C. *Acta Mater*, 2009; 57: 5882
- [30] Abrahams S C, Bernstein J L. *J Chem Phys*, 1971; 55: 3206
- [31] Matsunaga K, Tanaka T, Yamamoto T, Ikuhara Y. *Phys Rev*, 2003; 68B: 085110
- [32] Boettger J C. *Phys Rev*, 1997; 55B: 750
- [33] Damour H, Schiferl D, Denner W, Schulz H, Holzappel W B. *J Appl Phys*, 1978; 49: 4411
- [34] Li M S. *High Temperature Creosion of Metals*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 11
(李美栓. 金属的高温腐蚀. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 11)
- [35] Wang L, Maxisch T, Ceder G. *Phys Rev*, 2006; 73B: 195107
- [36] Martinez J I, Hansen H A, Rossmeisl J, Norskov J K. *Phys Rev*, 2009; 79B: 045120
- [37] Sousa C, Illas F. *Phys Rev*, 1994; 50B: 13974
- [38] Marquez A M, Plata J J, Ortega Y, Sanz J F. *J Phys Chem*, 2011; 115C: 16970