

硅和钇双掺杂对 γ -TiAl 基合金稳定性和抗氧化性的影响*

宋庆功^{1)†} 王丽杰²⁾ 朱燕霞²⁾ 康建海¹⁾
顾威风¹⁾ 王明超¹⁾ 刘志锋¹⁾

1) (中国民航大学理学院低维材料与技术研究所, 天津 300300)

2) (中国民航大学中欧航空工程师学院, 天津 300300)

(2019年4月3日收到; 2019年7月29日收到修改稿)

改善 TiAl 基合金的高温抗氧化性, 对于拓展其应用领域具有重要意义. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 从原子平均形成能、弹性常数、间隙 O 原子的形成能、Ti 空位和 Al 空位的形成能等方面研究了 Si 和 Y 替位双掺杂对 γ -TiAl 基合金抗氧化性的影响. 结果显示, 各个双掺杂 γ -TiAl 体系的原子平均形成能均为负值, 表明体系具有能量稳定性, 理论预报它们均可以由实验制备, 其中大多数体系的弹性常数满足力学稳定性判据. 对于满足力学稳定性条件的体系, 综合间隙 O 原子的形成能、Ti 空位和 Al 空位形成能的分析结果, 揭示 Si 和 Y 均替位 Ti 生成体系 $\text{Ti}_6\text{SiYAl}_8$ 对改善抗氧化性效果明显; Y 替位 Ti 且 Si 替位 Al 生成体系 $\text{Ti}_7\text{YAl}_7\text{Si}$, Si 替位 Ti 且 Y 替位 Al 生成体系 $\text{Ti}_7\text{SiAl}_7\text{Y}$ 对改善抗氧化性具有不确定性; Si 和 Y 均替位 Al 生成体系 $\text{Ti}_8\text{Al}_6\text{SiY}$ 不利于改善抗氧化性.

关键词: 双掺杂 γ -TiAl, 稳定性, 抗氧化性, 第一性原理

PACS: 61.66.Dk, 61.50.Lt, 65.40.-b, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.68.20190490

1 引言

TiAl 基合金作为高温结构材料, 具有低密度、高比强度、高比刚度等优点, 在航空航天、汽车工业等领域得到了广泛应用^[1-3]. 然而, TiAl 基合金在服役温度超过 700 °C 时抗氧化性欠佳, 这限制了其在航空领域的实际应用^[4,5]. 因此, 改善 TiAl 基合金的抗氧化性能对于拓展其应用领域具有重要作用.

由于铝和钛的氧化热力学条件十分接近, 在高温条件下, TiAl 基合金表面主要形成由 TiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 混合的氧化膜, 而不是连续致密的纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化膜. 疏松多孔的 TiO_2 不能阻挡外部的氧原子往基质内部扩散, 从而导致氧化持续进行. 当含有大量 TiO_2 的氧化膜与基质间的应力达到临界值时, 氧化膜极易剥落^[6,7]. 因此, 在高温条件下, 促进 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、抑制 TiO_2 生成是改善 TiAl 基合金高温抗氧化性能的有效手段之一. 添加合金元素是解决该类合金氧化问题的一条有效途径^[8-10].

实验方面, 朱绍祥等^[11]研究了 Ta 对 Ti-60A 钛合金 (一种近 α 型高温钛合金) 抗氧化性能的影响. 结果表明, Ta 可促使合金表层氧化物更致密、增加氧化膜与基质的黏附性. Izumi 等^[12]发现在 TiAl 合金中添加 2%Ta(at%) 可明显提高其抗氧化性能. 刘杰等^[13]研究了合金元素 Nb, W 和 Y

的影响. 结果表明, Ta 可促使合金表层氧化物更致密、增加氧化膜与基质的黏附性. Izumi 等^[12]发现在 TiAl 合金中添加 2%Ta(at%) 可明显提高其抗氧化性能. 刘杰等^[13]研究了合金元素 Nb, W 和 Y

* 国家自然科学基金 (批准号: 51802343) 和中国民航大学自然科学基金 (批准号: 08CAUC-S02) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

对 TiAl 合金高温氧化行为的影响. 结果显示, 添加 Nb, W 和 Y 使得 TiAl 合金的全片层组织的片层团变小, 从而导致氧化物颗粒尺寸更小、氧化膜更致密. 杨忠波等^[14,15]发现 Nb 掺杂主要是通过细化氧化物晶粒来改善合金抗氧化性的. Zhao 等^[16]发现添加 Nb 后氧化膜的生长速度变缓, 在氧化 100 h 后仍未发生氧化膜剥落现象. Zhao 等^[17]研究了 Y 含量对高 Nb-TiAl 合金循环抗氧化行为的影响. 结果表明, 适量的 Y 可以细化晶粒, 从而提高氧化膜与基质的黏附性; 而过量的 Y 会导致 Y₂O₃ 偏聚在晶界处, 这会为氧离子提供扩散通道, 从而加速合金的内氧化. 周玉俊等^[18]研究了 Y 对 Ti-48Al-2Nb-2Cr 合金高温抗氧化性能的影响, 发现 Y 元素可以改变氧化膜的结构, 细化氧化膜颗粒, 促使其生成连续致密的 Al₂O₃ 层. 王艳晶等^[19]研究了微量 Y 和 Hf 对高铌 TiAl 基合金高温抗氧化性的影响, 发现掺杂 0.1Y(mol%) 使合金抗氧化性增强, 但 Hf 和 Y 双掺杂导致合金内氧化严重. 因此, 双掺杂效应并不是简单的各个元素单掺杂效应的叠加. 董利民等^[20]研究了 Si 对 TiAl 合金抗氧化性能的影响. 结果显示, Si 的加入可以细化表层 TiO₂ 的颗粒, 且 Si 含量越高, 细化作用越明显. 肖伟豪等^[21]发现 Si 对抗氧化性的贡献可归结于 Si 可降低 Ti 原子的活性、阻碍 Ti 原子向外扩散. 理论方面, 文献^[22]研究表明, Nb 和 Si 双掺杂 γ -TiAl 略微减弱了 Ti-Al 间和 Al-Al 间的相互作用, 明显增强了 Ti-Ti 间的相互作用, 从而提高 Al 原子的活性、降低 Ti 原子的活性, 有利于 α -Al₂O₃ 的生成. 吴红丽等^[23]进行了 Nb 元素影响 TiAl 金属间化合物键合特征的第一性原理计算, 发现 Nb 掺杂减弱了 Ti-O 间的相互作用、增大了 TiO₂ 的生成势垒, 而增强了 Al-O 间的相互作用, 减小了 Al₂O₃ 的生成势垒, 有益于生成氧化膜并提高其致密性.

目前, 对 TiAl 基合金抗氧化性的研究报道主要集中在实验方面, 而理论研究方面报道相对较少, 许多微观机制问题尚有待深入探讨. 已有报道的研究成果揭示, Si 掺杂或 Y 掺杂对提升 γ -TiAl 基合金高温抗氧化性能均有重要作用, 但关于 Si 和 Y 双掺杂对 γ -TiAl 基合金结构和性质的影响, 尤其是从微观视角进行理论探索工作尚未见报道. 本文以此类体系为研究对象, 从基于密度泛函理论的第一性原理方法出发, 研究 Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 基合金体系的结构稳定性和抗氧化性,

旨在为改善该类合金材料的抗氧化性能提供理论依据, 进而为 TiAl 基合金研发和工程化提供基础数据.

2 结构模型与研究方案

2.1 结构模型

为便于叙述, 用 Sp₀ 表示纯 γ -TiAl 体系, 用 Sd 表示 Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 体系; 下角标 O、□Ti 和 □Al 分别表示含有 O 原子、Ti 空位和 Al 空位的 γ -TiAl 体系.

2.1.1 纯 γ -TiAl 及其含氧或空位体系的结构模型

γ -TiAl 为 L1₀ 型面心四方结构, 如图 1(a) 所示, 空间群为 P4/mmm, 晶格参量为 a₀ = b₀ = 0.398 nm, c₀ = 0.404 nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[24]. 其最小单元结构如图 1(b) 所示, 对应的晶格参量为 a = b = 0.283 nm, c = 0.407 nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 本文以最小结构单元为基础, 构建了 2×2×2 的 γ -TiAl 超胞结构模型, 其中包含 8 个 Ti 原子和 8 个 Al 原子, 如图 1(c) 所示. 此即为体系 Ti₈Al₈, 记为 Sp₀.

仅考虑一个 O 原子进入 Ti₈Al₈ 晶格, 形成体系 Ti₈Al₈O, 记为 Sp_{0-O}. 由于 O 原子半径 (r_O = 0.066 nm) 较小, 其在晶胞中主要占据间隙位置, 且更容易占据八面体间隙^[25]. 考虑到 Ti₈Al₈ 晶胞具有高度对称性, 可选择出四种典型的八面体间隙, 如图 2 所示. 其中, 图 2(a) 和图 2(b) 为 2 个 Ti 原子和 4 个 Al 原子形成的八面体间隙; 图 2(c) 和图 2(d) 为 4 个 Ti 原子和 2 个 Al 原子形成的八

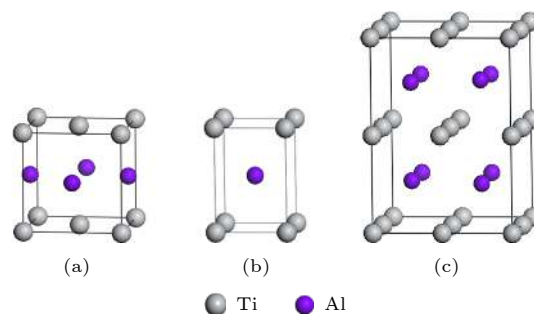


图 1 γ -TiAl 晶胞结构模型 (a) L1₀ 型面心四方结构单元; (b) 最小结构单元; (c) Sp₀(Ti₈Al₈) 结构单元

Fig. 1. Structure models of γ -TiAl: (a) The L1₀ face-centered tetragonal unit cell; (b) the least tetragonal unit cell; (c) the unit of Sp₀(Ti₈Al₈).

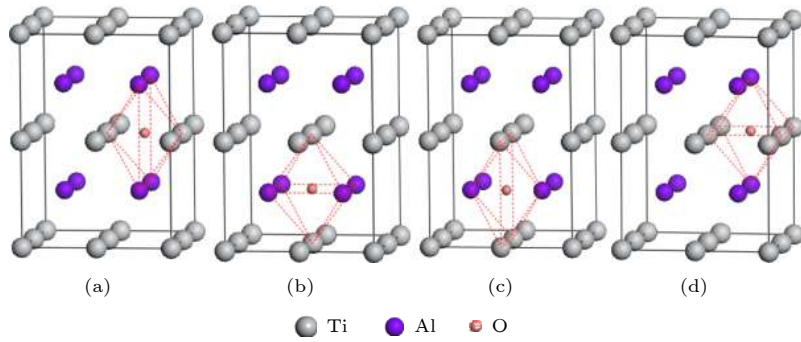


图 2 包含 O 原子的 γ -TiAl 晶胞结构模型 (a) Sp_{0-Oa} ; (b) Sp_{0-Ob} ; (c) Sp_{0-Oc} ; (d) Sp_{0-Od}

Fig. 2. Structure models of γ -TiAl including O (Ti_8Al_8O): (a) Sp_{0-Oa} ; (b) Sp_{0-Ob} ; (c) Sp_{0-Oc} ; (d) Sp_{0-Od} .

面体间隙. 因此, 对应这四种八面体间隙, 纯 γ -TiAl 含氧体系 Ti_8Al_8O 共有四种基本构型 Sp_{0-Oa} , Sp_{0-Ob} , Sp_{0-Oc} 和 Sp_{0-Od} . 据此, 可计算研究含氧体系 Ti_8Al_8O 的结构与性质.

同样, 仅考虑含有一个空位 (用 \square 标记) 的情况. 对纯 γ -TiAl 含 Ti 空位体系 $Ti_7\square Al_8$, 记为 $Sp_{0-\square Ti}$; 含 Al 空位体系 $Ti_8Al_7\square$, 记为 $Sp_{0-\square Al}$. 典型构型如图 3 所示.

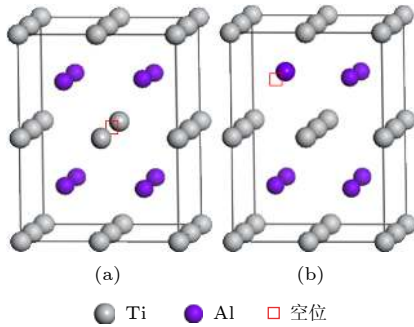


图 3 包含 Ti 空位或 Al 空位的 γ -TiAl 典型结构模型 (a) $Sp_{0-\square Ti}$ ($Ti_7\square Al_8$); (b) $Sp_{0-\square Al}$ ($Ti_8Al_7\square$)

Fig. 3. Typical structure models of γ -TiAl including Ti or Al vacancy: (a) $Sp_{0-\square Ti}$ ($Ti_7\square Al_8$); (b) $Sp_{0-\square Al}$ ($Ti_8Al_7\square$).

2.1.2 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 及其含氧或空位体系的结构模型

对 Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 体系, 用下角标 1, 2, 3 和 4 分别标记: Si 和 Y 均替位 Ti 体系, Y 替位 Ti 且 Si 替位 Al 体系, Si 替位 Ti 且 Y 替位 Al 体系, Si 和 Y 均替位 Al 体系. 用 x 标记各个体系的不同构型, 上述四种双掺杂 γ -TiAl 体系分别对应 10, 1, 1, 1 个不同的构型, 双掺杂 γ -TiAl 含氧体系分别对应 10, 3, 3, 3 个不同的构型, 双掺杂 γ -TiAl 含 Ti 空位体系分别对应 48, 5, 5, 6 个不同的构型, 双掺杂 γ -TiAl 含 Al 空位体系分别对应 10,

5, 5, 3 个不同的构型. 图 4 给出了 Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 体系的 4 个典型构型, 包括 $Sd_{1x}(Ti_6SiYAl_8)$, $Sd_2(Ti_7YAl_7Si)$, $Sd_3(Ti_7SiAl_7Y)$ 和 $Sd_4(Ti_8Al_6SiY)$.

Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 含氧体系包括 $Sd_{1x-Od}(Ti_6SiYAl_8O)$, $Sd_{2x-Od}(Ti_7YAl_7SiO)$, $Sd_{3x-Od}(Ti_7SiAl_7YO)$ 和 $Sd_{4x-Od}(Ti_8Al_6SiYO)$ 等, 典型构型如图 5 所示.

Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 含 Ti 空位体系包括 $Sd_{1x-\square Ti}(Ti_5SiY\square Al_8)$, $Sd_{2x-\square Ti}(Ti_6Y\square Al_7Si)$, $Sd_{3x-\square Ti}(Ti_6Si\square Al_7Y)$, $Sd_{4x-\square Ti}(Ti_7\square Al_6SiY)$; Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含 Al 空位体系包括 $Sd_{1x-\square Al}(Ti_6SiYAl_7\square)$, $Sd_{2x-\square Al}(Ti_7YAl_6Si\square)$, $Sd_{3x-\square Al}(Ti_7SiAl_6Y\square)$, $Sd_{4x-\square Al}(Ti_8Al_5SiY\square)$ 等, 其典型结构模型如图 6 所示.

依据上述结构模型, 对各个体系的构型进行结构弛豫和性质的计算研究.

2.2 计算研究方案

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 并结合物理与化学理论方法进行研究. 用超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用势. 使用高性能计算机集群, 用 Materials Studio 6.0 软件包中的 Visualizer 模块 [26] 完成模型构建, 用 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 模块 [27] 进行结构与性能的计算与分析.

首先设计几种计算方案, 采用拟牛顿算法, 对 $Sp_0(Ti_8Al_8)$ 体系进行几何结构优化, 直至达到收敛标准. 将优化得到的几何结构参量与已经报道的实验研究结果进行对比, 据此选取合适的计算方案. 其中平面波截断能设置为 330 eV, 布里渊区 k 点设置为 $4 \times 4 \times 2$, 采用 Pulay 密度混合法进行自洽计算. 迭代计算的收敛标准为: 原子的能量

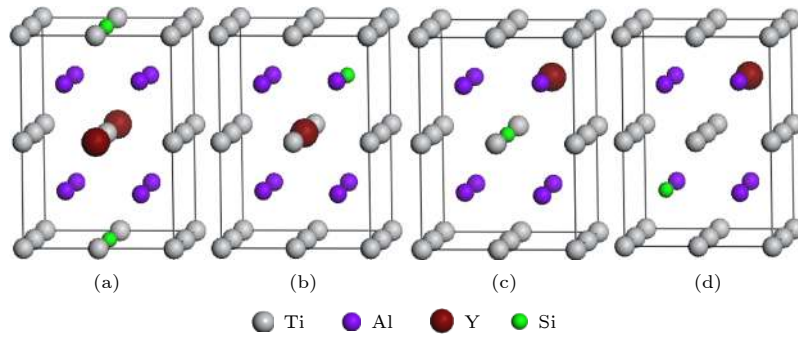


图 4 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系的典型结构模型 (a) $Sd_{1x} (Ti_6SiYAl_8)$; (b) $Sd_2 (Ti_7YAl_7Si)$; (c) $Sd_3 (Ti_7SiAl_7Y)$; (d) $Sd_4 (Ti_8Al_6SiY)$

Fig. 4. Typical structure models of Si and Y co-doping γ -TiAl: (a) $Sd_{1x} (Ti_6SiYAl_8)$; (b) $Sd_2 (Ti_7YAl_7Si)$; (c) $Sd_3 (Ti_7SiAl_7Y)$; (d) $Sd_4 (Ti_8Al_6SiY)$.

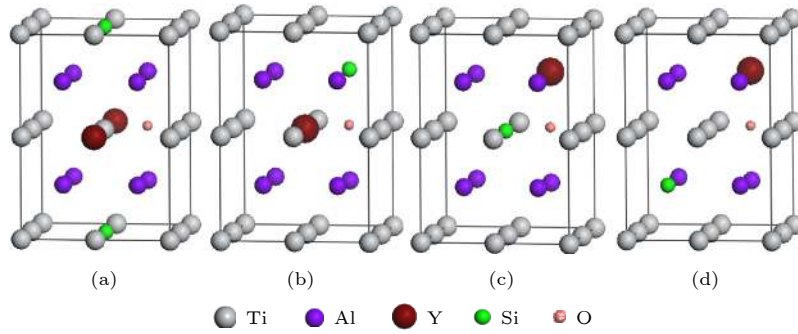


图 5 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含氧体系的典型结构模型 (a) $Sd_{1x-Od} (Ti_6SiYAl_8O)$; (b) $Sd_{2x-Od} (Ti_7YAl_7SiO)$; (c) $Sd_{3x-Od} (Ti_7SiAl_7YO)$; (d) $Sd_{4x-Od} (Ti_8Al_6SiYO)$

Fig. 5. Typical structure models of Si and Y co-doping γ -TiAl including O: (a) $Sd_{1x-Od} (Ti_6SiYAl_8O)$; (b) $Sd_{2x-Od} (Ti_7YAl_7SiO)$; (c) $Sd_{3x-Od} (Ti_7SiAl_7YO)$; (d) $Sd_{4x-Od} (Ti_8Al_6SiYO)$.

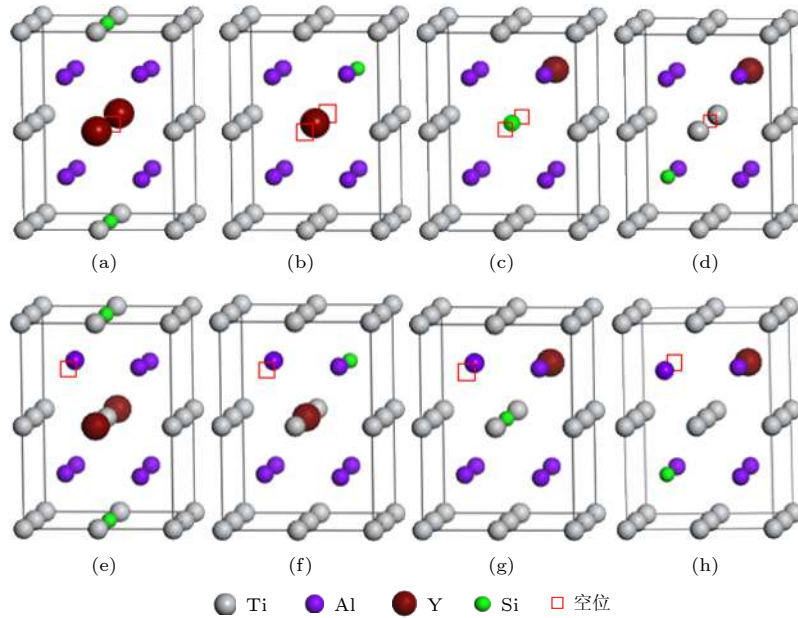


图 6 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含空位体系的典型结构模型 (a) $Sd_{1x-Ti} (Ti_5SiYAl_8)$; (b) $Sd_{2x-Ti} (Ti_6YAl_7Si)$; (c) $Sd_{3x-Ti} (Ti_6SiAl_7Y)$; (d) $Sd_{4x-Ti} (Ti_7Al_6SiY)$; (e) $Sd_{1x-Al} (Ti_6SiYAl_7)$; (f) $Sd_{2x-Al} (Ti_7YAl_6Si)$; (g) $Sd_{3x-Al} (Ti_7SiAl_6Y)$; (h) $Sd_{4x-Al} (Ti_8Al_5SiY)$

Fig. 6. Typical structure models of Si and Y co-doping γ -TiAl including vacancy: (a) $Sd_{1x-Ti} (Ti_5SiYAl_8)$; (b) $Sd_{2x-Ti} (Ti_6YAl_7Si)$; (c) $Sd_{3x-Ti} (Ti_6SiAl_7Y)$; (d) $Sd_{4x-Ti} (Ti_7Al_6SiY)$; (e) $Sd_{1x-Al} (Ti_6SiYAl_7)$; (f) $Sd_{2x-Al} (Ti_7YAl_6Si)$; (g) $Sd_{3x-Al} (Ti_7SiAl_6Y)$; (h) $Sd_{4x-Al} (Ti_8Al_5SiY)$.

增量 2.0×10^{-5} eV/atom; 原子作用力误差 0.05 eV/nm; 位移偏差 0.0002 nm; 应力偏差 0.1 GPa.

采用同种计算研究方案, 对纯 γ -TiAl 含氧体系、含空位体系, 各个 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系及其含氧体系、含空位体系的几何结构进行优化, 直至达到收敛标准; 计算各个平衡体系的总能量, 弹性常数, 间隙 O 原子的形成能, Ti 空位和 Al 空位的形成能等, 对各个体系的稳定性和抗氧化性进行分析讨论.

3 计算结果与讨论

材料的抗氧化性与稳定性密切相关. 改善材料的抗氧化性, 首先就要研究掺杂体系的能量稳定性、力学稳定性, 以及影响 O 原子、Ti 空位和 Al 空位的能量因素. 对于 γ -TiAl 基合金, 良好的室温延性也一直被业界所期待. 因此, 在改善 γ -TiAl 基合金抗氧化性的同时, 应确保其延性不至于降低.

3.1 Si 和 Y 替位双掺杂体系的形成能与能量稳定性

材料的能量稳定性可以用平均形成能表征^[28]. 对于任意多原子体系, 原子平均形成能可以表示为

$$E^f = \frac{E_t - \sum_i n_i E(X_i)}{N}, \quad (1)$$

(1) 式中, E_t 表示体系在平衡态的总能量; $E(X_i)$ 和 n_i 分别表示第 i 种原子在单质结构完全弛豫状态下的单原子能量和在体系中的原子数; N 表示体系中的总原子数. 经计算, 得到单质情况下 Ti, Al, Si, Y 和 O 的单原子能量分别为 -1603.1426, -56.5493, -107.3369, -193.0751, -439.3909 eV. 根据 (1) 式计算得到各个 Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 体系的原子平均形成能. 表 1 给出了典型双掺杂体系的原子平均形成能, 其中 Sd₁₇ 和 Sd₁₉ 分别为 Sd_{1x} 系列中原子平均形成能最小和最大的两个体系.

由表 1 可知, Si 和 Y 替位双掺杂前后体系的原子平均形成能均为负值, 理论预报它们均具有良好的能量稳定性, 可以实验制备并稳定存在. 各个 Si 和 Y 替位双掺杂体系的平均形成能较掺杂前均升高, 即能量稳定性降低.

通过对比可知, $E^f(\text{Sd}_2) < E^f(\text{Sd}_{17})$, $E^f(\text{Sd}_4) < E^f(\text{Sd}_3)$, 即体系 Sd₂ 的能量稳定性高于 Sd_{1x} 系列;

表 1 纯 γ -TiAl 体系与 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系的能量性质

Table 1. Energy properties of pure γ -TiAl and Si and Y co-doping γ -TiAl systems.

体系	能量性质	
	E_t / eV	E^f / eV
Sp ₀	-13283.2619	-0.3579
Sd ₁₇	-10375.5782	-0.2448
Sd ₁₉	-10375.3125	-0.2282
Sd ₂	-11923.1797	-0.3078
Sd ₃	-11921.0891	-0.1771
Sd ₄	-13468.5526	-0.2315

体系 Sd₄ 的能量稳定性高于 Sd₃. 这表明 Si 原子在替位掺杂时, 它会优先替位 Al 原子. 这种现象与原子的共价半径有关, Si 原子的共价半径 ($r_{\text{Si}} = 0.111$ nm) 与 Al 原子的共价半径 ($r_{\text{Al}} = 0.118$ nm) 极为接近, 掺杂引起的晶格畸变程度较小; 而它的共价半径与 Ti 原子的共价半径 ($r_{\text{Ti}} = 0.136$ nm) 相差较大, 替位 Ti 会引起较大的晶格畸变, 从而使体系的总能量升高、稳定性降低.

$E^f(\text{Sd}_2) < E^f(\text{Sd}_4)$, $E^f(\text{Sd}_{19}) < E^f(\text{Sd}_3)$, 即体系 Sd₂ 的能量稳定性高于 Sd₄; Sd_{1x} 系列的能量稳定性高于体系 Sd₃. 同理, Y 原子 ($r_{\text{Y}} = 0.162$ nm) 在替位掺杂时, 会优先替位 Ti 原子, 原因是它替位 Ti 引起的晶格畸变较小.

3.2 Si 和 Y 替位双掺杂体系的弹性常数与力学稳定性

材料的弹性常数是标志其力学性质的基础数据, 而材料的力学稳定性也可由 Born-Huang 判据^[29], 依据弹性常数的相互关系进行判定.

对于四方晶系, 其弹性常数有 6 个独立变量, 即 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 和 C_{66} . 四方晶系的力学稳定性判据为:

$$C_{ii} > 0 (i = 1, 3, 4, 6), \quad (2)$$

$$\begin{cases} C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \end{cases}, \quad (3)$$

$$2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13} > 0. \quad (4)$$

体系 Sp₀, Sd₁₁, Sd₁₂, Sd₁₃, Sd₁₄, Sd₁₅, Sd₁₆, Sd₁₈, Sd₁₉, Sd₁₁₀ 和 Sd₄ 属于四方晶系. 计算可知, 体系 Sd₁₂ 和 Sd₁₈ 的弹性常数不满足力学稳定性判据, 下文将不再对这两个体系进行计算分析. 体系

Sp₀, Sd₁₁, Sd₁₃, Sd₁₄, Sd₁₅, Sd₁₆, Sd₁₉, Sd₁₁₀ 和 Sd₄ 的弹性常数满足力学稳定性判据, 即它们可以稳定存在. 这些稳定的四方体系的弹性常数如表 2 所列.

对于正交晶系, 其弹性常数有 9 个独立变量, 即 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} 和 C_{66} . 正交晶系的力学稳定性判据为:

$$C_{ii} > 0 (i = 1, 2, \dots, 6), \quad (5)$$

$$\begin{cases} C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \\ C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0 \end{cases} \quad (6)$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0. \quad (7)$$

体系 Sd₁₇ 属于正交晶系, 其弹性常数计算结果如表 3 所列. 计算可知, 体系 Sd₁₇ 的弹性常数满足力学稳定性判据, 即体系 Sd₁₇ 能够稳定存在.

对于单斜晶系, 其弹性常数有 13 个独立变量, 即 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{15} , C_{22} , C_{23} , C_{25} , C_{33} , C_{35} , C_{44} , C_{46} , C_{55} 和 C_{66} . 单斜晶系的力学稳定性判据为:

$$C_{ii} > 0 (i = 1, 2, \dots, 6), \quad (8)$$

$$\begin{cases} C_{33}C_{55} - C_{35}^2 > 0 \\ C_{44}C_{66} - C_{46}^2 > 0 \\ C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0 \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, \\ C_{22}(C_{33}C_{55} - C_{35}^2) + 2C_{23}C_{25}C_{35} \\ - C_{23}^2C_{55} - C_{25}^2C_{33} > 0 \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} 2u - v + C_{55}w > 0 \\ u = C_{15}C_{25}(C_{33}C_{12} - C_{13}C_{23}) \\ + C_{15}C_{35}(C_{22}C_{13} - C_{12}C_{23}) \\ + C_{25}C_{35}(C_{11}C_{23} - C_{12}C_{13}) \\ v = C_{15}^2(C_{22}C_{33} - C_{23}^2) \\ + C_{25}^2(C_{11}C_{33} - C_{13}^2) \\ + C_{35}^2(C_{11}C_{22} - C_{12}^2) \\ w = C_{11}C_{22}C_{33} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 \\ - C_{33}C_{12}^2 + 2C_{12}C_{13}C_{23} \end{cases} \quad (10)$$

体系 Sd₂ 和 Sd₃ 属于单斜晶系, 其弹性常数计算结果如表 3 所列. 结果表明, 它们的弹性常数均满足力学稳定性判据, 即它们均可稳定存在.

表 2 纯 γ -TiAl 体系与 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系中四方晶系的弹性常数

Table 2. Elastic constants of tetragonal systems in pure γ -TiAl and Si and Y co-doping γ -TiAl systems.

体系	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{33}/GPa	C_{44}/GPa	C_{66}/GPa
Sp ₀	232.2438	39.8470	69.3592	196.4413	112.3486	44.8147
Sd ₁₁	130.8671	75.6434	87.7505	134.2535	70.0558	46.6357
Sd ₁₃	136.8296	75.1812	86.9261	134.1158	64.9601	49.0225
Sd ₁₄	180.5075	43.1529	81.6884	138.5193	73.0642	19.7364
Sd ₁₅	136.6952	74.6364	84.6822	128.5797	67.3934	47.4253
Sd ₁₆	160.1225	90.0601	87.6092	137.2518	106.8941	43.0277
Sd ₁₉	130.8850	74.3862	78.7846	125.4646	68.9906	56.7747
Sd ₁₁₀	132.4566	95.9060	-40.8881	351.4524	24.8135	42.5965
Sd ₄	174.4526	59.4503	76.4982	151.9303	82.9168	12.5223

表 3 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系 Sd₁₇, Sd₂ 和 Sd₃ 的弹性常数

Table 3. Elastic constants of Si and Y co-doping γ -TiAl systems Sd₁₇, Sd₂ and Sd₃.

体系	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{13}/GPa	C_{15}/GPa	C_{22}/GPa	C_{23}/GPa	C_{25}/GPa
Sd ₁₇	174.0489	51.0128	78.8477	-	178.6799	73.6936	-
Sd ₂	177.5408	69.1504	69.7969	-3.6774	172.7134	65.2400	-1.6610
Sd ₃	158.9597	58.6004	72.7099	-10.1161	160.3606	73.2300	-0.1101
体系	C_{33}/GPa	C_{35}/GPa	C_{44}/GPa	C_{46}/GPa	C_{55}/GPa	C_{66}/GPa	
Sd ₁₇	117.2748	-	59.8220	-	64.1452	10.4758	
Sd ₂	170.8100	-1.4732	77.8416	-1.2719	78.4798	38.6156	
Sd ₃	139.6061	-1.4377	67.2411	0.7657	67.6317	26.4129	

3.3 Si 和 Y 替位双掺杂体系的形成能对抗氧化性的影响

γ -TiAl 基合金材料表面氧化膜的主要成分是 TiO_2 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其中 TiO_2 质地疏松且易于剥落, 它的存在不利于抑制 O 原子往基质内部扩散; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 连续致密且能够与基质紧密结合, 它能够有效抑制 O 原子往基质内部扩散. 因此, 改善 γ -TiAl 基合金材料的抗氧化性, 主要思路就是有效促进 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、抑制 TiO_2 的生成. 影响 γ -TiAl 基合金材料表面区域发生氧化的主要因素包括 O 原子向基质内部的扩散和 Ti 原子、Al 原子向基质的扩散. 氧原子半径较小往往是通过间隙通道在基质内部运动的, 而金属原子的扩散则主要是通过空位机制实现的. 研究 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系的抗氧化性, 首先就需要研究其含氧体系、含空位体系的结构和性质.

3.3.1 间隙 O 原子的形成能对抗氧化性的影响

1) 纯和双掺杂 γ -TiAl 体系中间隙 O 原子的位置对能量性质的影响

在 TiAl 合金高温氧化的过程中, 材料表面积累的 O 原子 (离子) 会通过间隙通道, 不断扩散到基质内部, 从而发生进一步氧化.

为了探索间隙 O 原子在 γ -TiAl 体系中间隙位置的差异性, 本文计算了四种构型的纯 γ -TiAl 含氧体系的总能量和原子平均形成能, 如表 4 所列, 其中 a, b, c 和 d 分别代表 O 原子的间隙位置.

表 4 纯 γ -TiAl 体系及其含氧体系的能量性质
Table 4. Energy properties of pure γ -TiAl and the systems including O.

体系	能量性质	
	E_t /eV	E^f /eV
Sp_0	-13283.2619	-0.3579
$\text{Sp}_0\text{-Oa}$	-13718.1429	-0.0716
$\text{Sp}_0\text{-Ob}$	-13720.0413	-0.1832
$\text{Sp}_0\text{-Oc}$	-13720.6086	-0.2166
$\text{Sp}_0\text{-Od}$	-13720.9863	-0.2388

由表 4 可知, 纯 γ -TiAl 体系 Sp_0 的能量稳定性最好. 加入间隙 O 原子后, 纯 γ -TiAl 含氧体系的原子平均形成能均升高、能量稳定性降低. 当 O 原子位于八面体间隙 a 时, 该含氧体系的原子平

均形成能最高; 位于八面体间隙 d 时, 该含氧体系的原子平均形成能最低. 这说明 O 原子在晶体内部扩散过程中会优先占据间隙位置 d, 或者说对于纯 γ -TiAl 体系 Sp_0 , O 原子有最大概率在八面体间隙位置 d 与基质结合.

为了更定量化, 对于 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含氧体系, 定义间隙 O 原子的形成能为^[25]

$$E^f(\text{O}) = \frac{1}{n_{\text{O}}} [E_t(\text{SdO}) - E_t(\text{Sd}) - E(\text{O})], \quad (11)$$

(11) 式中, $E_t(\text{SdO})$, $E_t(\text{Sd})$ 和 $E(\text{O})$ 分别表示 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含氧体系、Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系和 O 原子的能量; n_{O} 表示体系中 O 原子的数量. 本文中所有含氧体系均含有一个 O 原子, 故 n_{O} 为 1; 纯 γ -TiAl 含氧体系将作为掺杂体系的特例处理.

间隙 O 原子在含氧体系中的形成能越高, 其进入 γ -TiAl 基质中扩散的难度就越大^[25]. 相应地, 不含氧的基质材料的抗氧化性越好. 因此, O 原子在含氧体系中的扩散能力与相应的基质材料的抗氧化能力是负相关的. 对于体系 $\text{Sp}_0\text{-Oa}$, O 原子的形成能 $E^f(\text{Oa}) = 4.5099$ eV; 而对体系 $\text{Sp}_0\text{-Od}$, $E^f(\text{Od}) = 1.6665$ eV. 即 $E^f(\text{Oa})$ 明显大于 $E^f(\text{Od})$. 这表明, 间隙 O 原子在 $\text{Sp}_0\text{-Oa}$ 中扩散的难度比在 $\text{Sp}_0\text{-Od}$ 中大. 即在四个纯 γ -TiAl 含氧体系中, O 原子位于八面体间隙 a 时, Sp_0 的抗氧化性能最好, O 原子位于八面体间隙 d 时, Sp_0 的抗氧化性能最差.

我们以体系 Sd_{11} 和 Sd_{41} 为例, 比较了 O 原子在含氧体系中的形成能与间隙位置的关系. 计算结果表明, 体系 $\text{Sd}_{11}\text{-Od}$ 和 $\text{Sd}_{41}\text{-Od}$ 中, O 原子的形成能分别为 1.8160 和 0.3252 eV; 而在体系 $\text{Sd}_{11}\text{-Oa}$ 和 $\text{Sd}_{41}\text{-Oa}$ 中, O 原子形成能分别为 1.7961 和 0.3259 eV, 形成能差值分别为 -0.0199 和 0.0007 eV. 而在体系 Sp_0 中, O 原子的形成能差值则高达 2.8434 eV. 这表明, O 原子在 γ -TiAl 晶胞中的间隙位置对体系 Sp_0 的能量性质影响较大; 而对体系 Sd_{11} 和 Sd_{41} 的能量性质影响很小, 几乎可以忽略. 因此, 在后续有关含氧体系的计算分析中, 主要考虑将 O 原子置于纯 γ -TiAl 体系、Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系的八面体间隙 d 处. 在此基础上, 计算研究各种含氧体系的结构和能量性质, 并且与纯 γ -TiAl 及其含氧体系的相应性质进行对比, 重点是间隙 O 原子的形成能.

2) Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含 O 体系的能量性质

表 5 列出了 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含氧体系中 O 原子的形成能.

表 5 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含氧体系中间隙 O 原子的形成能
Table 5. Formation energies of interstitial O atoms in Si and Y co-doping γ -TiAl systems.

体系	能量性质		
	$E_t(\text{Sd}_0)/\text{eV}$	$E_t(\text{Sd})/\text{eV}$	$E^f(\text{O})/\text{eV}$
Sp _{0-Od}	-13720.9863	-13283.2619	1.6665
Sd _{11-Od}	-10812.9929	-10375.4180	1.8160
Sd _{13-Od}	-10813.0355	-10375.3811	1.7365
Sd _{14-Od}	-10813.1059	-10375.4175	1.7025
Sd _{15-Od}	-10813.0129	-10375.3988	1.7768
Sd _{16-Od}	-10813.0989	-10375.3983	1.6903
Sd _{17-Od}	-10813.1600	-10375.5782	1.8091
Sd _{19-Od}	-10813.0084	-10375.3125	1.6950
Sd _{110-Od}	-10813.0341	-10375.3121	1.6689
Sd _{21-Od}	-12361.2419	-11923.1797	1.3287
Sd _{22-Od}	-12361.1930	-11923.1797	1.3776
Sd _{23-Od}	-12361.2834	-11923.1797	1.2872
Sd _{31-Od}	-12359.6285	-11921.0891	0.8515
Sd _{32-Od}	-12360.0430	-11921.0891	0.4370
Sd _{33-Od}	-12359.9518	-11921.0891	0.5282
Sd _{41-Od}	-13907.6183	-13468.5526	0.3252
Sd _{42-Od}	-13906.9550	-13468.5526	0.9885
Sd _{43-Od}	-13906.7798	-13468.5526	1.1637

为直观起见, 将表 5 中各个间隙 O 原子的形成能绘于图 7 中. 由表 5 和图 7 可知, 与 Sp_{0-Od} 相比, 体系 Sd_{1x-Od} 中 O 原子的形成能均升高, 也就是 O 原子进入基质材料扩散的难度增大. 即 Si 原子和 Y 原子同时替位 Ti 原子形成的四元体系可以在一定程度上抑制间隙 O 原子在其中的扩散. 在体系 Sd_{2x-Od}, Sd_{3x-Od} 和 Sd_{4x-Od} 中, 间隙 O 原子的形成能均降低. 这也就意味着, 体系 Sd₂, Sd₃ 和 Sd₄ 的构型及性质不利于改善材料的抗氧化性能.

3.3.2 Ti 空位和 Al 空位的形成能对抗氧化性的影响

空位是与内氧化问题密切相关的另一类重要缺陷. 在高温合金氧化过程中, 材料内部的金属原子会通过空位的移动 (或者说是扩散) 不断扩散到

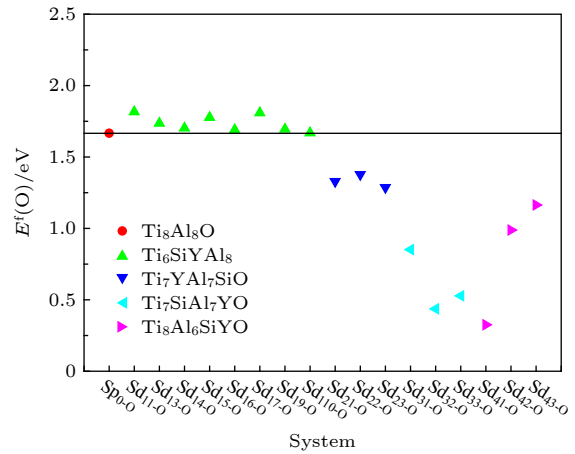


图 7 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含氧体系中间隙 O 原子的形成能

Fig. 7. Formation energies of interstitial O atoms in the Si and Y co-doping γ -TiAl systems.

基质表面, 从而与 O 原子结合, 发生进一步氧化. 在 γ -TiAl 基合金中主要存在 Ti 空位和 Al 空位. Ti 空位形成能越高, Ti 原子通过空位机制扩散到材料表面与 O 原子生成 TiO₂ 的难度越大, 这就不利于 TiO₂ 的生成. Al 空位形成能越低, Al 原子扩散到材料表面与 O 原子生成 α -Al₂O₃ 的难度越小, 这有利于 α -Al₂O₃ 的生成, 从而增大 α -Al₂O₃ 在氧化膜中所占的比重, 增加氧化膜的致密度、连续性, 进而改善材料的抗氧化性能. Ti(或 Al) 空位的形成能可表示为^[25]

$$E^f(\square X) = \frac{1}{n_{\square}} [E_t(\text{Sd}_{\square X}) - E_t(\text{Sd}) + E(X)], \quad (12)$$

(12) 式中, X 代表 Ti 或 Al; $E_t(\text{Sd}_{\square X})$, $E_t(\text{Sd})$ 和 $E(X)$ 分别表示 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 含空位体系, Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系和 Ti(或 Al) 原子的能量; n_{\square} 表示体系中空位的数量. 本文所有含空位体系均含有一个空位, 故 n_{\square} 为 1. 纯 γ -TiAl 体系作为掺杂体系的特例处理. 表 6 列出了 Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 含空位体系的形成能.

为了便于直观分析, 将表 6 中各个 Ti 空位和 Al 空位的形成能绘于图 8 中. 由表 6 和图 8 可知, 对于纯 γ -TiAl 体系, $E^f(\square \text{Al}) > E^f(\square \text{Ti})$, 即 Ti 空位比 Al 空位更容易进入基质材料进行扩散. 也就表明, 在材料表面, TiO₂ 比 α -Al₂O₃ 更容易生成. 与体系 Sp_{0-□} 相比, Si 和 Y 双掺杂后形成的所有体系中 Al 空位的形成能均降低. 这表明, Al 空位进入 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系中扩散的难度明显减小, 这有利于生成 α -Al₂O₃.

表 6 Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 含空位体系中 Ti 空位和 Al 空位的形成能
Table 6. Formation energies of Ti and Al vacancies in Si and Y co-doping γ -TiAl systems.

体系	E_t (Sd)/eV	E_t (Sd $_{\square}$ Al)/eV	E_t (Sd $_{\square}$ Ti)/eV	E^f (\square Al)/eV	E^f (\square Ti)/eV
Sp $_{0-\square}$	-13283.2619	-13224.0362	-11678.3061	2.6764	1.8132
Sd $_{11-\square}$	-10375.4180	-10317.9824	-8770.2288	0.8863	2.0466
Sd $_{13-\square}$	-10375.3811	-10317.9645	-8770.1941	0.8673	2.0444
Sd $_{14-\square}$	-10375.4175	-10317.9637	-8770.2884	0.9045	1.9865
Sd $_{15-\square}$	-10375.3988	-10317.9620	-8770.2113	0.8875	2.0449
Sd $_{16-\square}$	-10375.3983	-10317.9032	-8770.2649	0.9098	1.9908
Sd $_{17-\square}$	-10375.5782	-10317.4973	-8770.0900	1.5316	2.3456
Sd $_{19-\square}$	-10375.3125	-10318.4246	-8770.2557	0.3386	1.9143
Sd $_{110-\square}$	-10375.3121	-10318.0212	-8770.2609	0.7416	1.9086
Sd $_{2-\square}$	-11923.1797	-11865.3646	-10317.9810	1.2658	2.0561
Sd $_{3-\square}$	-11921.0891	-11865.3095	-10317.6100	-0.7697	0.3365
Sd $_{4-\square}$	-13468.5526	-13409.4369	-11865.3562	2.5664	0.0538

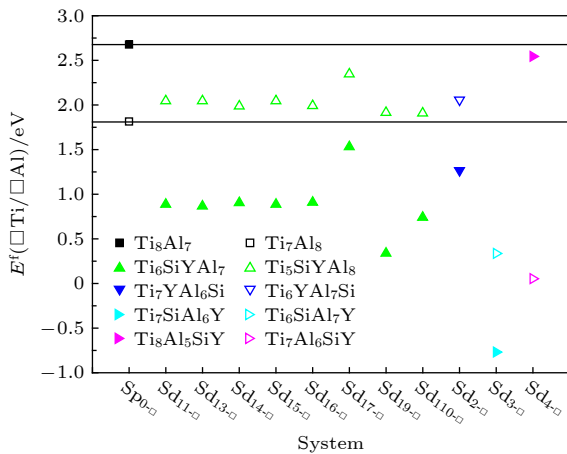


图 8 Si 和 Y 双掺杂 γ -TiAl 含空位体系中 Ti 空位和 Al 空位的形成能
Fig. 8. Formation energies of Ti and Al vacancies in Si and Y co-doping γ -TiAl systems.

与体系 Sp $_{0-\square}$ 相比, 体系 Sd $_{1x-\square}$ 和 Sd $_{2x-\square}$ 中 Ti 空位的形成能均升高. 这表明, Ti 空位进入 Si 和 Y 替位双掺杂 γ -TiAl 体系中扩散的难度增大, TiO $_2$ 的生成受到抑制. 并且, 体系 Sd $_{1x-\square}$, Sd $_{2-\square}$ 和 Sd $_{3-\square}$ 中 Ti 空位的形成能均高于 Al 空位的形成能, 即在这类基质材料中 Al 空位易于扩散. 也就是说 Al 原子更易于通过空位机制移动扩散到材料表面、与 O 原子结合. 这样, 在材料表面生成 α -Al $_2$ O $_3$ 比生成 TiO $_2$ 更容易. 这表明, 体系 Sd $_{1x}$, Sd $_2$ 和 Sd $_3$ 的构型及性质是有助于改善材料的抗氧化性的. 这与 Nb 掺杂 γ -TiAl 体系中替位 Ti 的情况相似 [25]. 体系 Sd $_{4-\square}$ 中 Al 空位的形成能为 2.5664 eV, 与体系 Sp $_{0-\square}$ 中 Al 空位的形成能极为

接近; 而其中 Ti 空位的形成能仅为 0.0538 eV, 远低于体系 Sp $_{0-\square}$ 中 Ti 空位的形成能 1.8132 eV. 这显示, 体系 Sd $_{4-\square}$ 的构型及其性质对于提高抗氧化性是极为不利的. 为改善 γ -TiAl 基合金的抗氧化性能, 应尽量控制避免体系 Sd $_4$ 构型的生成.

综上所述, 可将间隙 O 原子的形成能升高、Al 空位的形成能明显降低和 Ti 空位的形成能明显升高作为判定材料抗氧化性得以改善的三个判据. 即要改善 γ -TiAl 基合金的抗氧化性能, 必须保证材料满足第一个判据, 且满足第二个判据或第三个判据. 综合分析可以看出, 满足力学稳定性条件的 Sd $_{1x}$ 系列的各个构型均同时满足这三个判据; 体系 Sd $_2$ 同时满足后两个判据; 体系 Sd $_3$ 只满足第二个判据; 体系 Sd $_4$ 不满足任何一个判据. 总体来说, 预测 Si 和 Y 替位双掺杂能够改善 γ -TiAl 体系的抗氧化性. 这可与 Si 掺杂 TiAl 合金和 Y 掺杂 TiAl 合金得到的实验结果进行综合比较. 董利民等 [20] 实验研究发现 Si 的加入使 TiAl 合金表层形成细小致密的氧化物. 他们认为, 连续致密的 Al $_2$ O $_3$ 使氧元素向内扩散速率降低, 从而降低了合金氧化的速率. 肖伟豪等 [21] 报道, 在 TiAl 中掺杂 10% 的 Si 后, 其表面可生成连续致密的 Al $_2$ O $_3$ 保护膜, 且 Si 与 Ti 的良好亲和力使其可以有效降低 Ti 离子活度、阻碍 Ti 离子向外扩散. Zhao 等 [17] 通过实验证实适量浓度的 Y 可以抑制 TiO $_2$ 、促进 Al $_2$ O $_3$ 生成, 从而提高合金的抗氧化性. 周玉俊等 [18] 指出 Y 的添加促进了氧化层中形成极具保护性的致密 Al $_2$ O $_3$ 层, 它抑制了氧向基体内扩散以及 Ti

离子外扩散生成 TiO_2 。根据本文的理论结果也可对双掺杂效应并非简单的各个合金元素单掺杂效应的叠加给出合理解释。为了使 Si 和 Y 替位双掺杂改善 $\gamma\text{-TiAl}$ 基合金抗氧化性能的效应更为显著, 需要调控制备条件, 使合金元素 Si 和 Y 同时替位 Ti, 从而有较大比例的 Sd_{1-x} 系列 ($\text{Ti}_6\text{SiYAl}_8$) 构型生成。

4 结 论

综合以上对 Si 和 Y 替位双掺杂 $\gamma\text{-TiAl}$ 基合金能量稳定性, 力学稳定性, 间隙 O 原子、Ti 空位和 Al 空位形成能的计算与理论分析, 可以得出以下结论:

1) 各个双掺杂 $\gamma\text{-TiAl}$ 体系都具有良好的能量稳定性, 理论预报它们可以实验制备并稳定存在;

2) 除体系 Sd_{12} 和 $\text{Sd}_{18}(\text{Ti}_6\text{SiYAl}_8)$ 外, 各个双掺杂 $\gamma\text{-TiAl}$ 体系的弹性常数均满足力学稳定性条件;

3) 对于满足力学稳定性条件的 Si 和 Y 替位双掺杂 $\gamma\text{-TiAl}$ 体系, 综合间隙 O 原子、Ti 空位和 Al 空位形成能的分析结果, 理论预报: Si 和 Y 均替位 Ti 生成的体系 $\text{Ti}_6\text{SiYAl}_8$, 对改善 $\gamma\text{-TiAl}$ 基合金的抗氧化性最为有利; Y 替位 Ti 且 Si 替位 Al 生成的体系 $\text{Ti}_7\text{YAl}_7\text{Si}$ 、Si 替位 Ti 且 Y 替位 Al 生成的体系 $\text{Ti}_7\text{SiAl}_7\text{Y}$, 对改善 $\gamma\text{-TiAl}$ 基合金的抗氧化性具有不确定性影响; Si 和 Y 均替位 Al 生成的体系 $\text{Ti}_8\text{Al}_6\text{SiY}$, 不利于改善 $\gamma\text{-TiAl}$ 基合金的抗氧化性。在实验中应调控制备条件, 使 Si 和 Y 同时替位 Ti, 以生成较大占比的 Sd_{1-x} 系列 ($\text{Ti}_6\text{SiYAl}_8$) 构型, 使合金材料总体上抑制 Ti 原子向外扩散和间隙 O 原子向内部扩散; 有利于 Al 原子向外的扩散, 从而促进合金表面易于生成致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 占主导成分的氧化膜。

参考文献

[1] Castillo R M, N6 M L, Jim6nez J A, Ruano O A, San Juan J 2016 *Acta Mater.* **103** 46
 [2] Kim S W, Hong J K, Na Y S, Yeom J T, Kim S E 2014 *Mater. Des.* **54** 814
 [3] Chen G, Peng Y B, Zheng G, Qi Z X, Wang M Z, Yu H C, Dong C L, Liu C T 2016 *Nature Mater.* **15** 876
 [4] Pflumm R, Friedle S, Sch6tze M 2015 *Intermetallics* **56** 1

[5] Yoshihara M, Kim Y W 2005 *Intermetallics* **13** 952
 [6] Kuranishi T, Habazaki H, Konno H 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 2438
 [7] Tang S Q, Qu S J, Feng A H, Feng C, Cui K B, Shen J 2017 *Rare Metals* **41** 81 (in Chinese) [汤守巧, 曲寿江, 冯艾寒, 冯聪, 崔扣彪, 沈军 2017 稀有金属 **41** 81]
 [8] Hu H, Wu X, Wang R, Li W, Liu Q 2016 *J. Alloys Compd.* **658** 689
 [9] Brotzu A, Felli F, Pilone D 2013 *Intermetallics* **43** 131
 [10] Ping F P, Hu Q M, Yang R 2013 *Acta Metall. Sin.* **29** 385 (in Chinese) [平发平, 胡青苗, 杨锐 2013 金属学报 **29** 385]
 [11] Zhu S X, Wang Q J, Liu J R, Liu Y Y, Yang R 2010 *Chin. J. Nonferr. Met.* **20** 138 (in Chinese) [朱绍祥, 王清江, 刘建荣, 刘羽寅, 杨锐 2010 中国有色金属学报 **20** 138]
 [12] Izumi T, Yoshioka T, Hayashi S, Narita T 2005 *Intermetallics* **13** 694
 [13] Liu J, Xue X Y, Yang J R 2015 *Rare Metal Mat. Eng.* **44** 1942 (in Chinese) [刘杰, 薛祥义, 杨劫人 2015 稀有金属材料与工程 **44** 1942]
 [14] Lin J P, Zhao L L, Li G Y, Zhang L Q, Song X P, Ye F, Chen G L 2011 *Intermetallics* **19** 136
 [15] Yang Z B, Zhao W J, Cheng Z Q, Qiu J, Zhang H, Zhuo H 2017 *Acta Metall. Sin.* **53** 49 (in Chinese) [杨忠波, 赵文金, 程竹青, 邱军, 张海, 卓洪 2017 金属学报 **53** 49]
 [16] Zhao L, Zhang Y, Zhu Y, Lin J, Ren Z 2016 *Mater. High Temp.* **33** 234
 [17] Zhao L L, Li G Y, Zhang L Q, Lin J P, Song X P, Ye F, Chen G L 2010 *Intermetallics* **18** 1586
 [18] Zhou Y J, Zhou X F, Chen G 2015 *Hot Working Technol.* **44** 93 (in Chinese) [周玉俊, 周雪锋, 陈光 2015 热加工工艺 **44** 93]
 [19] Wang Y J, Song M J, Wang J J, Du X H 2014 *Rare Metal Mat. Eng.* **43** 1697 (in Chinese) [王艳晶, 宋玫锦, 王继杰, 杜兴蒿 2014 稀有金属材料与工程 **43** 1697]
 [20] Dong L M, Cui Y Y, Yang R, Wang F H 2004 *Acta Metall. Sin.* **40** 383 (in Chinese) [董利民, 崔玉友, 杨锐, 王福会 2004 金属学报 **40** 383]
 [21] Xiao W H, Zhang L, Jiang H R 2004 *J. Beijing Univ. Aeron. Astron.* **32** 365 (in Chinese) [肖伟豪, 张亮, 姜惠仁 2004 北京航空航天大学学报 **32** 365]
 [22] Zhang G Y, Liu G L 2011 *Application of Modern Electronic Theory in Material Design* (Vol. 1) (Beijing: Science Press) pp179–182 (in Chinese) [张国英, 刘贵立 2011 现代电子理论在材料设计中的应用(1) (北京: 科学出版社) 第164—167页]
 [23] Wu H L, Zhang W, Gong S K 2008 *Acta Chim. Sin.* **66** 1669 (in Chinese) [吴红丽, 张伟, 宫声凯 2008 化学学报 **66** 1669]
 [24] Chen G L, Lin J P 1999 *Physicalmetallurgy Basis of Ordered Intermetallic Compound Structure Materials* (Vol. 1) (Beijing: Metallurgical Industry Press) p285(in Chinese) [陈国良, 林均品 1999有序金属间化合物结构材料物理金属学基础(1)(北京: 冶金工业出版社)第285页]
 [25] Li H, Wang S Q, Ye H Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 224 (in Chinese) [李虹, 王绍青, 叶恒强 2009 物理学报 **58** 224]
 [26] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
 [27] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
 [28] Song Q G, Jiang E Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1823 (in Chinese) [宋庆功, 姜恩永 2008 物理学报 **57** 1823]
 [29] Born M, Huang K 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Clarendon Press) pp113–117

Effects of Si and Y co-doping on stability and oxidation resistance of γ -TiAl based alloys*

Song Qing-Gong^{1)†} Wang Li-Jie²⁾ Zhu Yan-Xia²⁾ Kang Jian-Hai¹⁾
 Gu Wei-Feng¹⁾ Wang Ming-Chao¹⁾ Liu Zhi-Feng¹⁾

¹⁾ (*Institute of Low Dimensional Materials and Technology, College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China*)

²⁾ (*Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China*)

(Received 3 April 2019; revised manuscript received 29 July 2019)

Abstract

Improving the oxidation resistance of TiAl-based alloys at high temperature has great significance for expanding their application fields. Adding ternary and quaternary elements is one of the effective ways to solve the oxidation problem of this kind of alloys materials. The first-principles method based on density functional theory was used to study the Si and Y substitution co-doping effects on the oxidation resistance of γ -TiAl based alloys from the aspects of atomic average formation energy and elastic constant of system, as well as the formation energies of interstitial O atom, Ti vacancy and Al vacancy in the system. The results indicate that the atomic average formation energies of the Si and Y dual-doped systems are all negative, which imply they possess energy stability and can be prepared by experiments. In addition, the elastic constants of most Si and Y substitution co-doping γ -TiAl systems satisfy the mechanical stability criterion. For the mechanical stable systems, the analysis results about the formation energies of the interstitial O atom, Ti vacancy and Al vacancy reveal that the $\text{Ti}_6\text{SiYAl}_8$ series, in which both Si and Y substitute Ti, have obvious promotion effect on the improvement about oxidation resistance; system $\text{Ti}_7\text{YAl}_7\text{Si}$, in which Y substitutes Ti and Si substitutes Al, and system $\text{Ti}_7\text{SiAl}_7\text{Y}$, in which Si substitutes Ti and Y substitutes Al, have uncertain influence on improving oxidation resistance; system $\text{Ti}_8\text{Al}_6\text{SiY}$, in which both Si and Y substitute Al, is harmful to the improvement about oxidation resistance of the γ -TiAl based alloys. Therefore, the preparation conditions should be controlled moderately so that both Si and Y substitute Ti at the same time to form a large proportion configurations of $\text{Ti}_6\text{SiYAl}_8$ series in the materials. In these configurations, the outward diffusion of Ti atoms and the inward diffusion of interstitial O atoms are suppressed, meanwhile the outward diffusion of the Al atoms is facilitated. In this way, the production of α - Al_2O_3 is promoted and that of TiO_2 is weakened on the surface of co-doping γ -TiAl based alloys. Thus, a scale rich in α - Al_2O_3 , i. e., a continuous, dense, and protective oxide scale can be grown on the surface of Si and Y substitution co-doping γ -TiAl alloys.

Keywords: co-doping γ -TiAl, stability, oxidation resistance, first-principles

PACS: 61.66.Dk, 61.50.Lt, 65.40.-b, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.68.20190490

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51802343) and the Natural Science Fund of Civil Aviation University China (Grant No. 08CAUC-S02).

† Corresponding author. E-mail: qgsong@cauc.edu.cn