

TD3 合金氧化性能的第一性原理研究

贺龙宾, 王文波, 张建林, 王旭东, 段星路, 刘邱祖, 李秀燕

(太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 采用第一性原理计算方法研究了 TD3 合金中 O 相、B2 相和 α_2 相的合金原子空位形成能及氧原子在三相中的能量稳定性和扩散行为。计算结果表明: 三相中的 Al 原子空位形成能均低于 Ti 和 Nb, 有利于 TD3 合金表面生成 α - Al_2O_3 占主导地位的氧化膜。氧原子在 O 相、B2 相和 α_2 相的八面体间隙位置的间隙能低于四面体间隙位置处, 且在富钛八面体间隙位置的间隙能最低, 最低氧原子间隙能分别为 -5.0815、-4.9425 和 -5.9315 eV。氧原子在 O 相、B2 相和 α_2 相沿最佳扩散路径扩散需要跨越的势垒分别为 0.812、1.913 和 1.164 eV。

关键词: 第一性原理; TD3 合金; 空位形成能; 氧原子间隙能; 抗氧化性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)11-4237-06

Ti₃Al 基合金是一种理想的航空飞行器轻质高温结构材料, 由于其低密度、高比强度及低的膨胀系数等优异的高温性能, 具有广泛的应用前景^[1]。有研究表明, 加入 Nb 元素可以使 Ti₃Al 基合金中出现 CmCm 晶体结构的 Ti₂AlNb 相 (O 相)^[1,2], 从而提高 Ti₃Al 基合金的室温塑性和高温抗氧化性^[3]。TD3 合金是一种中等 Nb 含量的 (α_2 +B2+O) 三相 Ti₃Al 基合金, 是我国航空发动机在研的高温钛合金之一, 有望作为重要结构材料替代一些高温合金应用于航空发动机^[4-6]。

关于 Ti₃Al 基合金的高温氧化行为研究, 近年来人们做了一定的工作。高洋洋等^[7]对 TD3 合金在 800~900 °C 的高温氧化行为进行了实验研究, 结果显示: TD3 合金在 800~900 °C 下的抗氧化能力较低, 合金氧化产物主要是 TiO₂ 和 Al₂O₃。Alagic 等^[8]在进行 Ti-24Al-11Nb 合金的循环氧化实验时发现 O 相的出现提高了 Ti-24Al-11Nb 合金的抗氧化性能, 并通过第一性原理计算预测了 O 相的结构。Chen 等^[9,10]利用透射电镜、XRD 和热力学相关计算对 Ti-22Al-23(Nb, Mo, V, Si) (at%) 氧化行为进行系统分析, 结果表明氧首先与 B2 相反应生成 TiO₂, B2 相中 Ti 的耗尽促使剩余的 Al 和 Nb 形成 AlNb₂, 从而阻止 B2 相的进一步氧化。 α_2 相容易氧化生成 TiO₂ 和 Al₂O₃。O 相的氧化产物为 TiO₂ 和 AlNbO₄, 是由 Nb₂O₅ 和 Al₂O₃ 进一步反应生成。李悦等^[11]使用第一性原理计算方法, 研究了氧原子在 O 相表面及 O 相/B2 相界面的氧化机理, 结果表明 O 相的氧化主要受氧原子扩散控制, 双相界面有较强的

反应活性, 氧分子倾向于解离并吸附在邻近的原子层并有向体相扩散的趋势, 且在高温环境中氧原子向体相内部扩散的趋势更强烈, 这是导致合金氧化失效的关键因素。但是他并没有对合金中的 α_2 相与 B2 相的氧化机理进行探究, 且文章中构建的 B2 相模型中不含 Nb 成分, 这与实际 B2 相成分不符, 计算的合理性方面需进一步的改进, Ti₃Al 基合金的高温氧化机理需深入研究。

研究 TD3 合金抗氧化性能的主要方向为: 一是间隙氧原子在体相 (α_2 +B2+O) 内部的占位和扩散能力; 再者就是体相内部的 Al 原子相较于其他合金原子空位形成的能力, 是否有利于形成 Al₂O₃ 占主导地位的致密氧化膜保护基体^[12]。以此为思路, 本研究基于第一性原理计算方法, 探究 TD3 合金中三相 (O+B2+ α_2) 合金原子空位形成能力以及氧原子在三相体相内的占位与扩散, 探索 TD3 合金的氧化性能。

1 计算模型与方法

1.1 计算模型

TD3 合金是多相合金, 主要相为 O 相、B2 相和 α_2 相, 名义化学成分为 Ti-24Al-15Nb-1Mo, 化学成分见表 1。O 相为有序的正交结构, 属空间群 CmCm, 其晶格参数为: $a=0.6091$ nm, $b=0.9695$ nm, $c=0.4706$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 构建 $2\times 1\times 2$ 超胞结构模型, 其中包含 32 个 Ti 原子、16 个 Al 原子和 16 个 Nb 原子, 如图 1a 所示。B2 相为有序的体心立方结构, 属空间群 Pm3m,

收稿日期: 2022-01-28

基金项目: 山西省自然科学基金 (201801D121098); 山西省青年自然科学基金 (201801D221339)

作者简介: 贺龙宾, 男, 1995 年生, 硕士, 太原理工大学机械与运载工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: helongbin0904@163.com

表 1 TD3 合金成分

Table 1 Chemical composition of TD3 alloy (wt%)

| Ti | Al | Nb | Mo |
|-------|------|-------|------|
| 60.35 | 10.8 | 26.81 | 2.04 |

其晶格参数为： $a=b=c=0.3274$ nm， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ，Ti 原子占据晶胞顶点位置，体心位置由 Al 和 Nb 随机占据，构建 $3\times 3\times 3$ 超胞结构模型，其中包含 27 个 Ti 原子、14 个 Al 原子和 13 个 Nb 原子，如图 1b 所示。 α_2 相具有六方密堆积的 D019 结构，属空间群 P63/mmc， $a=b=0.5740$ nm， $c=0.4660$ nm， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ；构建 $2\times 2\times 2$ 超胞结构模型，其中包含 48 个 Ti 原子和 16 个 Al 原子，如图 1c 所示。

1.2 计算方法

本计算基于第一性原理密度泛函理论的 VASP (Vienna ab initio Simulation Package) 程序^[13]，赝势选择 PAW，电子交换关联选择广义梯度近似 (GGA) 下的 PAW-PBE^[14]，截断能设定为 500 eV，k 点网格取 $3\times 3\times 3$ 。在结构弛豫优化过程中，作用在原子间力的收敛值设定为 0.1 eV/nm，总能量误差小于 0.1 meV。氧原子的扩散势垒采用 CI-NEB 方法结合 VASP 方法

确定，插入 4 个中间态，作用在原子上的最大力的收敛值设定 0.5 eV/nm。

2 计算结果与分析

2.1 平衡晶格常数

为验证晶胞模型设计和计算条件是否合理，测试各个晶胞的晶格常数，结果列于表 2 中。结果显示计算所得晶格常数和实验值及以前的计算十分接近，说明本文所选晶胞模型和计算条件合理可靠，可以进行下一步计算。

2.2 合金原子空位形成对抗氧化性能的影响

合金原子在体相内部主要以空位机制进行扩散，空位越多则原子通过空位机制扩散越容易，从而加速氧化的进一步发生。空位形成能反映的是氧化过程中体相内部合金原子脱离原位置扩散形成空位的能力。合金原子的空位形成能越低，在合金内部形成金属偏析或表面偏聚的趋势越强^[12]。在 TD3 合金中通常会形成 Ti 空位、Nb 空位和 Al 空位，其空位形成能^[18]可以表示为：

$$E_V(X)=E_{P-X}-E_P+E_X \tag{1}$$

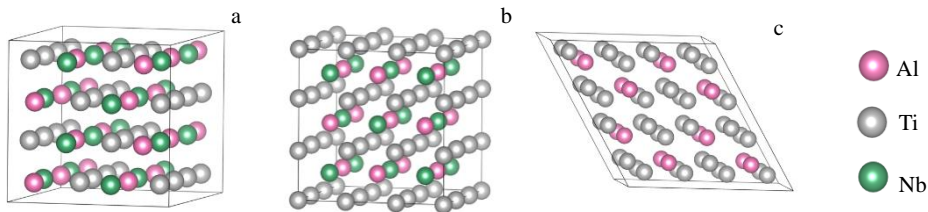


图 1 O 相、B2 相和 α_2 相的晶胞结构模型

Fig.1 Structure model of O phase (a), B2 phase (b) and α_2 phase (c)

表 2 计算的晶格常数与实验数据及以前的计算对比

Table 2 Calculated lattice parameters in comparison with experimental data and previous calculations

| Phase | Source | Lattice parameter/nm | | |
|------------|----------------------------|----------------------|--------|--------|
| | | a | b | c |
| O | Present work | 0.6042 | 0.9594 | 0.4656 |
| | Experiment ^[15] | 0.6090 | 0.9570 | 0.4670 |
| | Theory ^[15] | 0.6045 | 0.9510 | 0.4668 |
| B2 | Present work | 0.3276 | - | - |
| | Experiment ^[16] | 0.32798 | - | - |
| | Theory ^[16] | 0.3274 | - | - |
| α_2 | Present work | 0.5775 | - | 0.4650 |
| | Experiment ^[17] | 0.5814 | - | 0.4649 |
| | Theory ^[17] | 0.5786 | - | 0.4638 |

式中 X 表示 Ti、Al 或 Nb 元素； $E_V(X)$ 表示 X 原子的空位形成能； E_{P-X} 、 E_P 和 E_X 分别为含一个 X 空位的超胞能量、超胞能量和 X 原子的能量。Ti、Al 和 Nb 原子的能量单独计算，建立 $a=b=c=1.0$ nm， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 晶胞，将单个合金原子置于晶胞中心位置，截断能选取 500 eV，k 点网格设置为 $6\times 6\times 6$ ，作用在原子间力的收敛值设定为 0.1 eV/nm，总能量误差小于 0.1 meV，得到单原子能量 E_{Ti} ， E_{Al} 和 E_{Nb} 分别为 -1.209，-0.08 和 -2.623 eV。

由表 3 可知，O 相、B2 相和 α_2 相中 Al 空位形成能最低，说明在材料氧化初期，合金表层 Al 原子更易脱离原位置扩散，向表面偏聚的趋势更强，有利于增大 Al_2O_3 在表面氧化膜中的比例，有利于增强氧化膜的致密性，保护基体不被进一步氧化，使得 TD3 合金具有一定的抗氧化性能。

表 3 O 相、B2 相和 α_2 相空位形成能计算结果

Table 3 Calculation results of vacancy formation energies of O phase, B2 phase and α_2 phase (eV)

| Phase | Al | Ti | Nb |
|------------|--------|--------|--------|
| O | 7.1603 | 9.4658 | 9.9460 |
| B2 | 6.2242 | 7.8075 | 8.2457 |
| α_2 | 7.4745 | 8.9512 | - |

2.3 间隙氧原子扩散对抗氧化性能的影响

在含氧体系中, 氧原子的间隙能代表氧原子与其他原子之间的相互作用, 能够表征氧原子在基体内部的稳定性。氧原子间隙能越小, 体系稳定性越高, 占位倾向越高。氧原子在基体内部扩散的难易程度取决于一个重要因素, 就是氧原子从一个稳定位置到另一个稳定位置间的扩散势垒。扩散势垒越大, 说明氧原子脱离一个稳定位置到另一个稳定位置需要的能量越高, 扩散越难进行。

2.3.1 氧原子的占位

本文主要考虑四面体间隙与八面体间隙, 根据原子种类不同, 分别在 O 相、B2 相与 α_2 相中设定了 13、14 和 15 种占位情况。为计算氧原子占据不同间隙位的能量, 对于含氧体系, 定义氧原子间隙能^[18]为:

$$E_I = E_{P+O} - E_O - E_P \quad (2)$$

式中: E_I 为氧原子的间隙能; E_{P+O} 、 E_O 和 E_P 分别为含氧超胞的能量、氧原子的能量和超胞能量。氧原子的能量单独计算, 建立 $a=b=c=10 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 晶胞, 将氧-氧键长 0.121 nm 的氧分子置于晶胞中心位置, 截断能选取 500 eV , k 点网格设置为 $6 \times 6 \times 6$, 作用在原子间力的收敛值设定为 0.1 eV/nm , 总能量误差小于

0.1 meV 。总能计算结果为 -8.964 eV , 单个氧原子能量为 -4.482 eV 。

从表 4 中可以看出, 氧在 TD3 合金体相内间隙位置具有热稳定性, 这是因为三相中所有间隙位置的氧原子间隙能均为负值, 氧原子进入 TD3 合金体相为放热过程。经比较不同间隙位置的氧原子间隙能并观察优化后的空间结构发现, 三相中部分四面体间隙位置的氧原子在结构优化过程中驰豫到了邻近的八面体间隙位, 且氧原子在稳定存在的四面体间隙位置的间隙能均大于八面体间隙位置, 说明在 O 相、B2 相和 α_2 相中, 氧原子更倾向于占据八面体间隙位置。在八面体间隙位置, 间隙氧原子周围 Ti 原子个数越多, 氧原子间隙能越低, 这说明在 O 相、B2 相和 α_2 相八面体间隙位置, 氧原子在富钛位置最稳定。O 相中 Oct-Ti4Nb2 间隙位置氧原子间隙能最低为 -5.0815 eV ; B2 相中 Oct-Ti4AlNb 间隙位置氧原子间隙能最低为 -4.9425 eV ; α_2 相中 Oct-Ti6 间隙位置氧原子间隙能最低为 -5.9315 eV 。通过比较氧原子在三相中最稳定间隙位占位的间隙能, 发现氧原子在 α_2 相中占位最稳定, O 相次之, B2 相最弱。在富氧环境下, 氧原子最容易进入 α_2 相中并占据最稳定间隙位置, 形成固溶体。

为直观展现合金原子与间隙氧原子相互作用情况, 在三相间隙氧原子最稳定位置, 选取氧原子与最近邻合金原子形成的平面做二维差分电荷密度分布, 如图 2 所示。在三相间隙氧原子最稳定位置, 氧原子所在区域呈红色, 而近邻金属原子呈蓝色, 说明间隙氧原子从近邻金属原子得到电子。在 α_2 相氧原子最稳定位置处, 氧原子处于 6 个 Ti 原子组成的正八面体中心位置, 氧与 Ti 之间得失电子比较剧烈, 幅值最大,

表 4 O 相、B2 相和 α_2 相氧原子间隙能计算结果

Table 4 Calculation results of oxygen atom interstitial energy in O phase, B2 phase and α_2 phase (eV)

| Phase | Gap position | Present work | Theory ^[19] | Phase | Gap position | Present work | Theory ^[19] | |
|-------|---------------|--------------|------------------------|-------|---------------|--------------|------------------------|-------|
| O | Oct-Ti2AlNb3 | -3.7771 | - | O | Oct-Ti2Al2Nb2 | -4.0992 | - | |
| | Oct-Ti2Al3Nb | -3.4291 | - | | Oct-Ti4AlNb | -4.9425 | - | |
| | Oct-Ti4AlNb | -4.0372 | - | | Tet-Ti2AlNb | -4.9425 | - | |
| | Oct-Ti4Al2 | -4.6027 | - | | B2 | Tet-Ti3Al | -4.9425 | - |
| | Oct-Ti4Nb2 | -5.0815 | - | | | Tet-Ti3Nb | -4.0992 | - |
| | Oct-Ti2Al2Nb2 | -4.0861 | - | | | Tet-TiAl2Nb | -4.9425 | - |
| | Tet-Ti2AlNb | -4.0355 | - | | Tet-TiAlNb2 | -4.9425 | - | |
| | Tet-TiAl2Nb | -3.5594 | - | | Oct-Ti6 | -5.9315 | -5.94 | |
| | Tet-TiAlNb2 | -3.6917 | - | | Oct-Ti4Al2 | -4.4667 | -4.36 | |
| | Tet-Ti3Al | -4.0375 | - | | Tet-Ti3Al | -5.9315 | -5.94 | |
| | Tet-Ti3Nb | -4.0379 | - | | α_2 | Tet-Ti4 | -4.0245 | -4.16 |
| | Tet-TiNb3 | -5.0814 | - | | | | | |
| | Tet-TiAl3 | -4.6027 | - | | | | | |

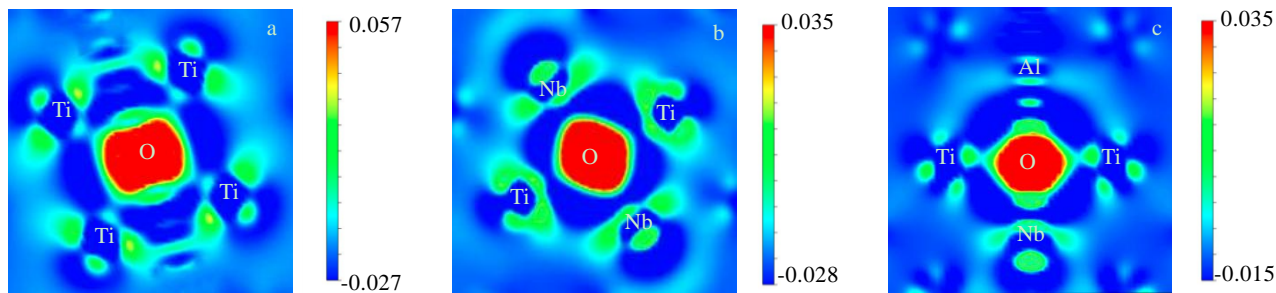


图 2 二维差分电荷密度

Fig.2 2D charge density difference: (a) α_2 phase, (b) O phase, and (c) B2 phase

说明此时 O-Ti 间存在较强的相互作用。在 O 相氧原子最稳定位置处,氧原子得电子区域呈平行四边形状,且在接近 Ti 方向上最长,说明 O-Ti 之间的相互作用强于 O-Nb 之间。O 相和 B2 相中 O-Ti 之间的相互作用较 α_2 相中明显降低,这是由于 Nb 的存在削弱了 Ti 原子与氧原子之间的相互作用,同时增强了 Al 原子中 s 能级电子和 O 原子中 p 能级电子之间的相互作用,这是 Nb 提高钛合金抗氧化性能的一个重要原因^[20]。

2.3.2 氧原子的扩散

为了研究氧原子的扩散,选择计算氧原子在三相中稳定间隙位置之间的扩散,初态和终态分别设定为 2 个稳定间隙位置,稳定间隙位置能量最低,在氧原子从一个间隙位置扩散到相邻间隙位置过程中,体系的能量是先升高,达到过渡态后再下降,氧原子扩散路径上的势垒可以通过各间隙位置之间的过渡态搜索找出。

O 相内氧原子稳定占位有 6 种类型,且均为八面体间隙,Oct-Ti₂Al₂Nb₂、Oct-Ti₂Al₃Nb、Oct-Ti₂AlNb₃、Oct-Ti₄Al₂、Oct-Ti₄AlNb、Oct-Ti₄Nb₂,依次记作 O1~O6,如图 3 所示。O 相超胞中的氧原子稳定间隙位置在几何结构上呈现层内和层间分布,故氧原子扩散可分为层内扩散和层间扩散,其层内扩散路径有 6 种,层间扩散路

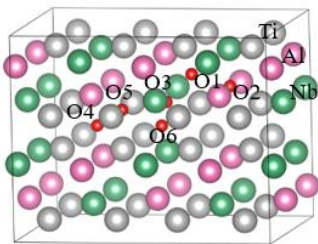


图 3 O 相中氧原子间隙位置示意图

Fig.3 Schematic diagram of interstitial positions of oxygen atoms in O phase

径有 8 种。氧原子在 O 相中扩散的能量曲线如图 4 所示,曲线上的拐点为氧原子扩散过程中的过渡态能量。氧原子在 O 相层内扩散 6 种路径中,扩散势垒最小为 0.812 eV,对应的路径为 O1-O2-O1;层间扩散势垒最小为 1.302 eV,对应路径为 O1-O5-O4-O5-O1 和 O1-O2-O4-O5-O1。

B2 相内氧原子稳定占位有 2 种八面体间隙位置,如图 5 所示,分别为 Oct-Ti₄AlNb、Oct-Ti₂Al₂Nb₂,记作 O1、O2。B2 相为体心立方结构,从超胞几何结构上看,每一个 O1 位置相邻的八面体间隙位置均为 O2 位置,反之亦然。所以 B2 相中氧原子仅有 O1-O2-O1 这一条扩散路径,扩散势垒为 1.913 eV,如图 6 所示。

α_2 相内氧原子稳定占位有 2 个八面体间隙位置,1 个四面体间隙位置,如图 7 所示,为 Oct-Ti₆、Oct-Ti₄Al₂ 和 Tet-Ti₄,分别记作 O1、O2 和 T。根据 3 种间隙位置

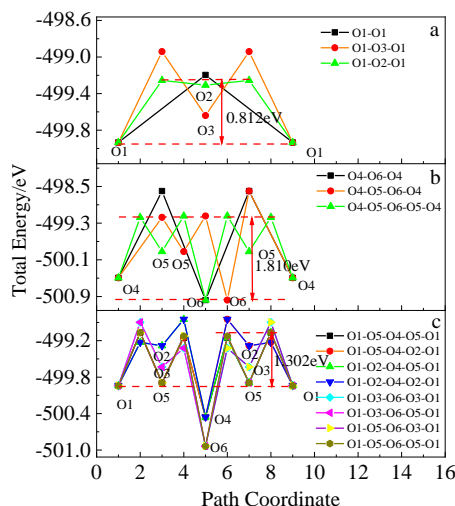


图 4 O 相中氧原子沿不同路径扩散能量曲线

Fig.4 Diffusion energy curves of oxygen atoms along different paths in O phase: (a, b) in the layer and (c) between layers

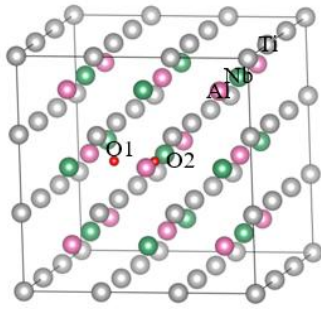


图 5 B2 相中氧原子间隙位置示意图

Fig.5 Schematic diagram of interstitial positions of oxygen atoms in B2 phase

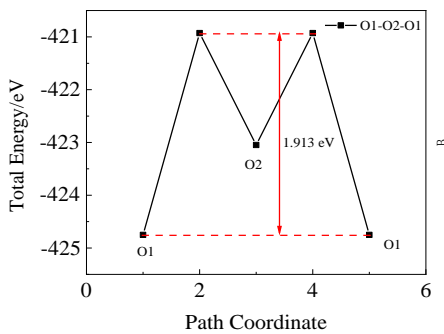


图 6 B2 相中氧原子沿不同路径扩散能量曲线

Fig.6 Diffusion energy curves of oxygen atoms along different paths in B2 phase

的几何位置关系，氧原子扩散分为层内扩散和层间扩散，层内、层间扩散路径各有 4 种。氧原子在 α_2 相中扩散的能量曲线如图 8 所示，曲线上的拐点为氧原子扩散过程中的过渡态能量。氧原子在 α_2 相层内扩散 6 种路径中，扩散势垒最小为 1.164 eV，对应的路径为 O2-T-O2；层间扩散势垒最小为 2.530 eV，对应路径为 O1-T-O2-T-O1。

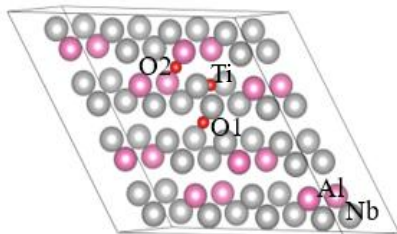


图 7 α_2 相中氧原子间隙位置示意图

Fig.7 Schematic diagram of interstitial positions of oxygen atoms in α_2 phase

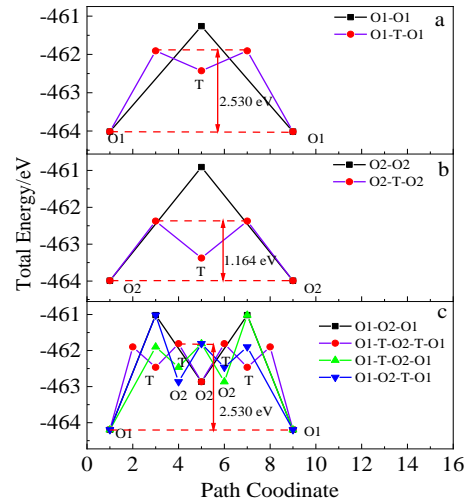


图 8 α_2 相中氧原子沿不同路径扩散能量曲线

Fig.8 Diffusion energy curves of oxygen atoms along different paths in α_2 phase: (a, b) in the layer and (c) between layers

对比氧原子在 O 相、B2 相和 α_2 相中所有扩散路径可以推测，O 相中氧原子的扩散方式主要为层内扩散，沿路径 O1-O2-O1 扩散势垒最小为 0.812 eV；B2 相中氧原子沿 O1-O2-O1 路径扩散势垒为 1.913 eV； α_2 相中氧原子的扩散方式主要为层内扩散，沿路径 O2-T-O2 扩散势垒最小为 1.164 eV。对比氧原子在三相中的扩散势垒可以看出氧原子在 O 相中扩散时最容易的， α_2 相次之，B2 相中最困难。

氧原子在三相中占位以及扩散结果表明，氧原子比较容易进入 α_2 相中，并固溶在八面体间隙位置形成稳定状态，扩散势垒较高，不容易向体相内部扩散。在氧化初期，氧原子就可能与 Ti 或 Al 首先形成离子型化合物的表面膜，阻碍其他氧原子的扩散。随着氧化的进行，温度的升高，由于 α_2 相内部有着大量的富钛八面体间隙位置，一旦溶氧量过高，会形成相当于硬粒子的极脆氧化物，引起基体断裂，这是高氧作用下 Ti_3Al 发生早期脆断的可能机制^[21-23]。Nb 的加入会降低氧在钛合金中的溶解度，使得氧化速率显著降低，促进 Ti 由内氧化向外氧化的转变^[24-26]。O 相、B2 相中含有一定比例的 Nb，使得 α_2 相中氧原子间隙能明显低于 O 相、B2 相。鉴于由 O 相、B2 相和 α_2 相构成的 Ti_3Al 基合金的氧化能力对构成相敏感，可以通过热处理技术调制合金的微观组织，提高材料抗氧化性能。

3 结论

1) O 相、B2 相和 α_2 相中 Al 空位形成能最低，在材料氧化初期，Al 原子更易脱离基体内部向表面扩散，与氧原子结合形成 Al_2O_3 ，三相均有一定的抗氧化能力。

2) O 相、B2 相和 α_2 相在八面体间隙位置间隙能低于四面体间隙位置处,且在富钛八面体间隙位置间隙能最低,最低氧原子间隙能分别为-5.0815、-4.9425 和-5.9315 eV。

3) 氧原子在 O 相、B2 相和 α_2 相沿最佳扩散路径扩散需要跨越的势垒分别为 0.812、1.913 和 1.164 eV,氧原子在 O 相中扩散时最容易的, α_2 相次之, B2 相中最困难。

4) 鉴于由 O 相、B2 相和 α_2 相构成的 Ti₃Al 基合金的氧化能力对构成相敏感,可以通过热处理技术调制合金的微观组织,提高材料抗氧化性能。

参考文献 References

- [1] Zhang Jianwei(张建伟), Liang Xiaobo(梁晓波), Chen Yunjun(程云君) *et al. Journal of Iron Steel Research(钢铁研究学报)*[J], 2011, 23(S2): 545
- [2] Banerjee D, Baligidad R G, Gogia A K *et al. Nucl Phys*[J], 2001, 43: 258
- [3] Banerjee D, Gogia A K, Nandy T K *et al. Acta Metall*[J], 1988, 36(4): 871
- [4] Cao jingxia(曹京霞), Xu Jianwei(许建伟), Huang Xu(黄旭). *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2006, 30(12): 13
- [5] Dadé M, Esin V A, Nazé L *et al. Corros Sci*[J], 2018, 57: 185 395
- [6] Zhang Y, Feng A, Qu S *et al. J Mater Sci Technol*[J], 2020, 44(9): 8
- [7] Gao Yangyang(高洋洋), Wang Wenbo(王文波), Wang Hongli(王红利) *et al. Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2016, 45(22): 79
- [8] Alagic C, Cvijovic Z, Zagorac D *et al. Ceram Int*[J], 2019, 45(7): 9423
- [9] Chen J, Chen Q, Qu S J *et al. Scr Mater*[J], 2021, 199: 113 852
- [10] Xiang J M, Mi G B, Qu S J *et al. Sci Rep*[J], 2018, 8(1): 500
- [11] Li Yue(李悦). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018
- [12] Song Qinggong(宋庆功), Dong Shanshan(董珊珊). *Materials Review(材料导报)*[J], 2021, 35(2): 2057
- [13] Segall M D, Lindanp L D, Probert M J *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2002, 14: 2717
- [14] Marlo M, Milman V. *Phys Rev B*[J], 2000, 62: 2899
- [15] Hu K M, Huang J C, Wei Z Y *et al. Phys Status Solidi B*[J], 2017, 254(6): 1647
- [16] Ashish P, Singh A K. *Solid State Commun*[J], 2015, 204: 9
- [17] Cheng Fang(程芳). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [18] Li H, Wang S Q, Ye H Q. *Acta Physica Sinica*[J], 2009, 58(S1): 224
- [19] Zhang Chaoyan(张超彦). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Taiyuan: North University of China, 2018
- [20] Wu Hongli(吴红丽), Zhang Wei(张伟), Gong Shengkai(宫声凯). *Acta Chim Sinica(化学学报)*[J], 2008(14): 1669
- [21] Meier G H, Pettit F S. *Mater Sci Eng*[J], 1992, 8(4): 331
- [22] Bakulin A V, Kulkov S S, Kulkova S E. *J Exp Theor Phys*[J], 2020, 130(4): 579
- [23] He N, Qi Z X, Cheng Y X *et al. Intermetallics*[J], 2020, 128(2): 79
- [24] Stroosnijder M F, Zheng N, Quadackers W J *et al. Oxid Met*[J], 1996, 46(1): 19
- [25] Zhang W B, Li W S, Zhai H M *et al. Surf Coat Technol*[J], 2020, 395: 157
- [26] He D S, Li L H, Guo W *et al. Corros Sci*[J], 2021, 184: 109 364

First-Principles Study on Oxidation Performance of TD3 Alloy

He Longbin, Wang Wenbo, Zhang Jianlin, Wang Xudong, Duan Xinglu, Liu Qiuzu, Li Xiuyan
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The first-principles calculation method was used to study the alloy atom vacancy formation energies of O phase, B2 phase and α_2 phase in TD3 alloy, and the energy stability and diffusion behavior of oxygen atoms in the three phases. The calculation results show that the vacancy formation energies of Al atoms in the three phases are all lower than those of Ti and Nb, which is beneficial to the formation of α -Al₂O₃ dominated oxide film on the surface of TD3 alloy. The interstitial energies of oxygen atoms in the octahedral interstitial positions of O phase, B2 phase and α_2 phase are lower than those of tetrahedral interstitial positions, and the interstitial energy of titanium-rich octahedral interstitial positions is the lowest, the lowest oxygen atom interstitial energies are -5.0815, -4.9425 and -5.9315 eV, respectively. The barriers to be crossed for oxygen atoms to diffuse along the best diffusion path in O phase, B2 phase and α_2 phase are 0.812, 1.913 and 1.164 eV, respectively.

Key words: first principles; TD3 alloy; vacancy formation energy; oxygen interstitial energy; oxygen diffusion; oxidation performance

Corresponding author: Wang Wenbo, Ph. D., Associate Professor, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: wwb65@163.com