



Zr 和(或)Mn 替位掺杂 γ -TiAl 基合金的延性与电子性质

宋庆功^{1,2}, 杨宝宝¹, 赵俊普¹, 秦国顺², 郭艳蕊¹, 胡雪兰²

(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)

摘要: 采用密度泛函理论计算研究 Zr 和(或)Mn 替位掺杂 γ -TiAl 形成的 8 个合金体系的几何结构、形成能、弹性模量、能带结构和重叠布居数等。结果表明: 各个掺杂体系的总能量和原子平均形成能均是负值, 表明它们具有较好的能量稳定性、在特定条件下是可以实验制备的。Zr 或(和)Mn 单(双)替位掺杂可以改善此类 γ -TiAl 基合金体系的轴比(R)和弹性模量比(B/G), 特别是 $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 、 $Ti_{12}Al_{11}Mn$ 、 $Ti_{11}MnAl_{11}Zr$ 和 $Ti_{11}ZrAl_{11}Mn$ 的轴比更接近于 1, B/G 接近 1.75, 预报这 4 个掺杂体系均具有较好的延性。这为探索改善 γ -TiAl 基合金的延性提供了理论依据。根据对典型掺杂体系电子性质和重叠布居数分析, 发现 Zr 和 Mn 掺杂使体系的共价键强度降低、金属键强度增强, 从而提高了面间的可动性, 有利于改善合金的延性。

关键词: γ -TiAl 基合金; Zr 掺杂; Mn 掺杂; 延性; 电子性质; 第一性原理

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

γ -TiAl 基合金具有较低密度、较高的高温强度和抗蠕变性能, 同时也具有良好的抗氧化性能, 是一种综合性能较好的新型航空航天高温结构材料, 一直受到人们的重视^[1-3]。但由于其室温拉伸延性、断裂性能和高温抗氧化性能较差等缺点, 给实际应用造成了很大困难^[4-5]。为了改善 γ -TiAl 基合金的性能, 科研工作者^[6-9]进行了大量理论探索和实验研究, 取得了许多进展, 其中合金化和微合金化方法能通过改变合金的电子结构、键合类型及强度来改变合金的显微组织结构, 进而调节材料的宏观性质而受到更多青睐。例如, 杨亮等^[10]研究表明, 在高 Nb-TiAl 合金中添加 Si 元素, 可以使导脆相 β (B2)相体积减小, 进而使合金的室温拉伸性能得到改善。而 QIU 等^[11]研究显示 Fe 和 Mo 均是 β 相稳定元素, 且合金 Ti-45Al-3Fe-2Mo 的晶粒得到细化, 在 790 °C 具有良好的延性。王海燕等^[12]研究表明 Mo 可以有效改善 γ -TiAl 基合金延性, Mo 和 Ti 原子发生强烈的 s-s、p-p、d-d 电子相互作用, 且随着掺杂浓度的增大, 电子相互作用增强, 有效地束缚了合金中 Ti 和 Al 原子的迁移, 有助于提高合金的稳定性和强度。黄宇阳等^[13]实验制备了 $Ti_{50}Al_{48}Zr_2$ 合金, 并用正电子湮没技术对其进行了研究, 结果表明, 该

合金的延性较纯 γ -TiAl 显著改善, 并确定 Zr 占据了 Al 原子格点。宋庆功等^[14-15]计算研究表明, 经过 Zr 合金化, γ -TiAl 基合金的热学性质得到改善; 并且 Zr 替位 Al 原子掺杂浓度为 1.85%~6.25%(摩尔分数)时, 对该合金延性改善效果较显著。曲选辉等^[16]实验研究表明, 添加合金元素 Mn, 可以促进 TiAl 合金中的孪生变形, 从而使其室温延性得以明显改善。陈律等^[17]对 Mn 替位掺杂 γ -TiAl 合金进行了第一性原理平面波赝势方法计算, 结果表明, Mn 替位 Al 原子掺杂降低了合金中(001)面内原子间的键合强度, 相反增强了相邻层间原子间的键合强度, 进而改善了该类合金的室温延性。李燕峰等^[18]采用基于密度泛函的赝势平面波法对 TiAl 系合金的电子结构与成键特征进行了计算研究, 结果表明, Mn 替位 Al 原子后, 使 $TiAl_3$ 合金中 Al-Al 共价键减少, 并抑制了 Al 原子 p 轨道与 Ti 原子 d 轨道的杂化, 从而改善了该合金的室温延性。

关于 γ -TiAl 基合金的实验和理论研究已经取得了许多进展, 但 Zr 和 Mn 元素双掺杂体系的研究尚未见报道。基于这一背景, 选择典型的合金元素 Zr 和 Mn, 分别单替位和双替位掺杂 γ -TiAl 作为研究对象, 采用第一性原理计算方法, 研究替位掺杂后合金体系的结

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51201181); 中国民航大学中央高校基本科研业务费资助项目(3122015K001)

收稿日期: 2015-11-23; **修订日期:** 2016-07-03

通信作者: 宋庆功, 教授, 博士; 电话: 022-24092510; E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

构、延性、能量性质和电子性质等,以期对 γ -TiAl基合金的研发提供有价值的理论依据。

1 结构模型和计算方法

1.1 结构模型

纯 γ -TiAl合金属于L1₀超点阵结构^[19]。这种结构可视为由一个纯Ti和一个纯Al的简单四方格子相互套构形成的B2型复式格子,如图1(a)所示。报道的纯 γ -TiAl晶格参量的典型实测结果为 $a_0=b_0=2.8373$ Å, $c_0=4.0591$ Å^[20]。为了使计算研究对象更加接近实验制备的 γ -TiAl基合金样品,本研究构建 $3\times 2\times 2$ 的 γ -TiAl超胞模型,如图1(b)所示。Zr和Mn随机替代Al或Ti原子,构建8个替位掺杂 γ -TiAl基合金体系,如图1(c)~(j)所示。

1.2 计算方法与方案

采用密度泛函理论框架下的平面波赝势方法,选择CASTEP软件包^[21],利用高性能计算集群进行第一性原理计算研究与分析。交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)条件下的PBE形式;电子与离子实之间的相互作用采用超软赝势描述。平面波截断能选取为360 eV, k点设置为 $4\times 3\times 3$ 。自洽场(SCF)计算时采用了Pulay密度混合法,自洽计算误差设置为 1.0×10^{-6} eV,收敛标准设置为:每个原子能量变化值低于 5.0×10^{-6} eV,原子作用力低于0.1 eV/nm,应力偏差小于0.02 GPa,位移偏移小于 5.0×10^{-6} Å。采用BFGS方法进行各个体系的几何结构优化计算,直至得到收敛的结果。优化得到体系S₀的晶格参量为 $a=8.467$ Å, $b=5.633$ Å, $c=8.194$ Å,它们与相对应的

实验值($3a_0=8.512$ Å, $2b_0=5.675$ Å, $2c_0=8.118$ Å)较为接近,相对误差均在1.0%以下。这表明所选方案比较适合体系S₀,对于各个掺杂体系的研究,均采用这种计算方案。对于各个掺杂体系物理性质的计算研究,均以优化后的晶体几何结构为基础,并采用与该体系的几何优化相同的计算方案来完成。

2 结果与讨论

2.1 形成能和结构稳定性

为讨论便利,分别用S₀, S₁, ..., S₈表示纯 γ -TiAl体系(Ti₁₂Al₁₂),单掺杂和双掺杂 γ -TiAl基合金体系,如表1所列。材料的稳定性在一定程度上可以用形成能进行表征。原子平均形成能越低,则该材料的稳定性越好^[22]。掺杂 γ -TiAl基合金体系的原子平均形成能 E^b ^[23]可以表示为

$$E^b = \frac{E_t - mE_{\text{Ti}} - nE_{\text{Al}} - iE_{\text{Zr}} - kE_{\text{Mn}}}{N} \quad (1)$$

式中: E_t 为晶胞体系的总能量; m 、 n 、 i 和 k 分别表示晶胞中各种元素的原子数; N 为晶胞体系的总原子数; E_{Ti} 、 E_{Al} 、 E_{Zr} 和 E_{Mn} 分别为各原子在单质情况下的单原子能量。采用同样的计算方案和参数设置,计算得到 E_{Ti} 、 E_{Al} 、 E_{Zr} 和 E_{Mn} 的值分别为-1603.0999, -56.3896, -1281.0852和-653.5876 eV。计算得到各个合金体系的总能量 E_t 如表1所列。根据式(1)计算出各个体系的原子平均形成能 E^b ,结果如表1所列。

从表1可以看出,与纯 γ -TiAl体系相比,各个掺杂体系的原子平均形成能均有所升高,因而稳定性有所降低。对于单掺杂体系, $E_{\text{S}2}^b < E_{\text{S}1}^b$,表明Zr更倾向于替代Ti原子。这与JIANG等^[24]的理论计算结论

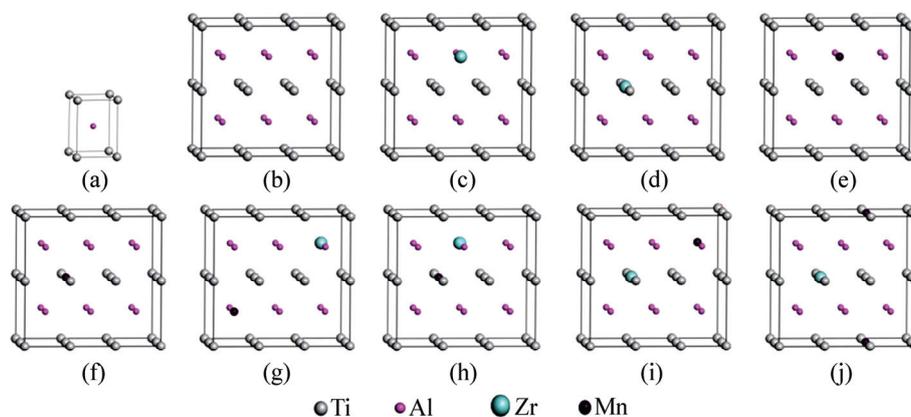


图1 未掺杂和掺杂 γ -TiAl体系的结构模型

Fig. 1 Structure models of pure and doped γ -TiAl systems: (a) Pure γ -TiAl; (b) Ti₁₂Al₁₂; (c) Ti₁₂Al₁₁Zr; (d) Ti₁₁ZrAl₁₂; (e) Ti₁₂Al₁₁Mn; (f) Ti₁₁MnAl₁₂; (g) Ti₁₂Al₁₀ZrMn; (h) Ti₁₁MnAl₁₁Zr; (i) Ti₁₁ZrAl₁₁Mn; (j) Ti₁₀ZrMnAl₁₂

表 1 γ -TiAl 基合金体系的总能量和形成能Table 1 Total and formation energies of γ -TiAl based alloy systems

System	E_f/eV	E^b/eV
$S_0(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12})$	-19924.8222	-0.4562
$S_1(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr})$	-21148.1323	-0.3984
$S_2(\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{12})$	-19602.6192	-0.4483
$S_3(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Mn})$	-20520.9930	-0.4134
$S_4(\text{Ti}_{11}\text{MnAl}_{12})$	-18973.9478	-0.3994
$S_5(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{10}\text{ZrMn})$	-21744.6701	-0.3709
$S_6(\text{Ti}_{11}\text{MnAl}_{11}\text{Zr})$	-20197.8357	-0.3658
$S_7(\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{11}\text{Mn})$	-20198.8972	-0.4100
$S_8(\text{Ti}_{10}\text{ZrMnAl}_{12})$	-18652.2265	-0.4116

一致。 $E_{S_3}^b < E_{S_4}^b$, 表明 Mn 更倾向于替代 Al 原子。这与 MOHANDAS 等^[25]以及 SONG 等^[26]报道的实验结果可以相互佐证。

Zr 和 Mn 双掺杂时, 情况较为复杂。平均形成能的大小关系为 $E_{S_8}^b < E_{S_7}^b < E_{S_5}^b < E_{S_6}^b$, 故该 4 个双掺杂体系的稳定性由大到小依次为 S_8 、 S_7 、 S_5 、 S_6 。这说明 Zr 和 Mn 双掺杂时, Zr 和 Mn 均替代 Ti 原子会有较大的概率发生, 进而形成 $\text{Ti}_{10}\text{ZrMnAl}_{12}$ 体系。

各个掺杂 γ -TiAl 基合金体系的总能量和原子平均形成能均为负值。这表明这些合金体系都具有能量稳定性。这也预示着这些体系在一定条件下是可以实验上制备的, 有兴趣的实验研究者可以试制。

2.2 掺杂对几何结构及延性的影响

几何优化后, 各个体系的晶格参量如表 2 所列。

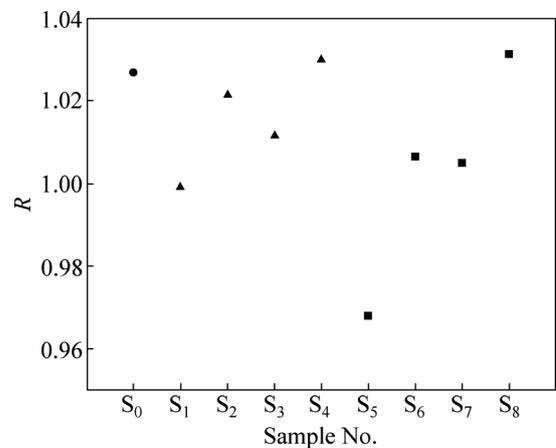
已知 Ti、Al、Zr 和 Mn 原子半径的关系为 $r_{\text{Zr}} > r_{\text{Ti}} > r_{\text{Al}} > r_{\text{Mn}}$ ^[27]。计算结果表明, 对于单掺杂体系, 杂质 Mn 原子使体系的晶胞体积变小; 而杂质 Zr 原子则

表 2 γ -TiAl 基合金体系的几何性质Table 2 Geometrical properties of γ -TiAl based alloy systems

System	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	R	$V_0/\text{\AA}^3$
S_0	8.4665	5.6328	8.1939	1.0269	390.771
S_1	8.5988	5.7429	8.0940	0.9986	399.698
S_2	8.5341	5.6724	8.2158	1.0212	397.719
S_3	8.4739	5.6463	8.0788	1.0113	386.541
S_4	8.4138	5.5912	8.1681	1.0297	384.254
S_5	8.6630	5.7439	7.9091	0.9682	393.554
S_6	8.5402	5.6949	8.1018	1.0064	393.950
S_7	8.5317	5.6846	8.0808	1.0050	391.910
S_8	8.4725	5.6215	8.2369	1.0311	392.311

使体系的晶胞体积变大。这与原子半径变化趋势一致, 可以说各个体系的晶胞体积的变化直接受到杂质原子半径的影响。对于双掺杂体系, 晶胞体积的变化受到较大的 Zr 原子半径和较小的 Mn 原子半径的共同制约。计算结果显示, 各个双掺杂体系的晶胞体积都有所增大, 表明杂质 Zr 原子的影响为主、杂质 Mn 原子的影响为辅。

掺杂使合金体系的晶格参量 a 和 c 发生了变化, 导致其轴比 R (R 是把优化计算所得晶格参量由体心四方转变成等价的 $L1_0$ 结构后的轴比) 较纯 γ -TiAl 体系有所变化。为便于分析, 将各个体系的轴比绘于图 2 中。

图 2 γ -TiAl 基合金体系的轴比Fig. 2 Axis ratios of γ -TiAl based alloy systems

KAWABATA 等^[28]研究发现, 合金的晶胞轴比在一定程度上可以反应其延性, 即轴比越接近于 1, 合金的延性越好。由表 2 和图 2 可知, Zr 单掺杂体系 S_1 、 S_2 的轴比均较纯 γ -TiAl 的更接近 1, 即 Zr 可以有效改善该类合金的延性。这个结论可与黄宇阳等^[13]的实验结果和宋庆功等^[15]的理论结果均可相互佐证。同理, Mn 单掺杂体系 S_3 的延性较纯 γ -TiAl 的有所改善, 此结果可与陈律等^[17]的计算结果相互佐证; 相反, S_4 的延性则较纯 γ -TiAl 的有所降低。而 Mn 倾向于替代 Al 原子, 此时掺杂使延性改善。这与曲选辉等^[16]实验研究结果的趋势一致。

与立方晶系对比, 掺杂体系 S_1 、 S_6 和 S_7 的轴比的相对误差均小于 0.7%。这对于改善合金体系的延性具有明显的指示作用。基于轴比的理论预测为实验制备延性较好的 γ -TiAl 基合金提供了依据。

2.3 掺杂对弹性模量及延性的影响

γ -TiAl 基合金属于简单四方晶系, 其弹性常数有 6 个独立分量, 即 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 和 C_{66} 。对

各个稳定体系进行第一性原理计算, 得到弹性常数如表3所列。

四方晶系的体弹性模量 B 和剪切弹性模量 G 与弹性常数的关系^[29]分别为

$$B = (2C_{11} + 2C_{12} + 4C_{13} + C_{33})/9 \quad (2)$$

$$G = (2C_{11} - C_{12} - 2C_{13} + C_{33} + 6C_{44} + 3C_{66})/15 \quad (3)$$

根据式(2)和(3), 计算得到了各个体系的 B 和 G 如表4所列。为便于讨论, 也将 G/B 和 B/G 列于表4中。

表3 γ -TiAl 基合金体系的弹性常数

Table 3 Elastic constants of γ -TiAl based alloy systems

System	C_{11}/MPa	C_{12}/MPa	C_{13}/MPa	C_{33}/MPa	C_{44}/MPa	C_{66}/MPa
S ₀	210.7271	41.2906	88.6213	154.9454	110.5623	39.4339
S ₁	209.8096	44.1794	96.3953	158.4027	105.5647	24.2480
S ₂	208.9617	52.4484	95.2358	150.5960	112.8195	46.0394
S ₃	176.6242	58.5780	82.3686	160.2310	101.4706	25.6315
S ₄	188.2521	45.2228	79.5964	152.2824	103.5006	42.7349
S ₅	195.9213	58.1203	91.1144	151.3484	99.1623	25.6932
S ₆	186.8558	43.3764	92.6540	132.1887	97.0293	11.2815
S ₇	190.8312	65.4153	90.3068	162.0456	103.8956	22.0119
S ₈	199.8271	56.4690	83.3281	153.3824	106.2179	39.0780

表4 γ -TiAl 基合金体系的弹性模量及其比值

Table 4 Elastic moduli and their ratios of γ -TiAl based alloy systems

System	B/MPa	G/MPa	G/B	B/G
S ₀	112.607	75.970	0.675	1.482
S ₁	116.885	69.812	0.597	1.674
S ₂	117.151	76.042	0.649	1.540
S ₃	106.679	65.059	0.610	1.640
S ₄	104.180	71.572	0.687	1.456
S ₅	113.765	64.992	0.571	1.750
S ₆	107.030	59.549	0.556	1.797
S ₇	115.085	65.806	0.572	1.749
S ₈	111.032	72.993	0.651	1.536

由表4可以看出, 各个体系的 B 和 G 均发生变化。对单掺杂体系, S₃ 和 S₄ 的 B 和 G 均变小; S₁ 的 B 增大, G 变小; S₂ 的 B 和 G 均增大。对双掺杂体系, S₆ 和 S₈ 的 B 和 G 均变小; S₅ 和 S₇ 的 B 均略有增大, 而 G 明显变小。由于 B 和 G 变化情况各异, 因而对体系的延性和塑性产生影响的程度明显不同。

PUGH 等^[30]报道, 依据材料 G/B 可以衡量材料的

延性。即 G/B 越大, 材料越脆; G/B 越小, 材料的延性越好。FU^[31]研究指出, 上述规律对金属间化合物材料也同样适用。根据表4绘制掺杂 γ -TiAl 基合金体系的 G/B 关系, 如图3所示。对单掺杂体系, 当 Mn 替代 Ti 原子时, 合金体系 S₄ 的 G/B 略微增加, 不利于改善其延性。这与轴比计算的结果吻合。其余各个掺杂体系的 G/B 都有所降低, 特别是体系 S₁、S₃、S₅、S₆ 和 S₇ 的 G/B 下降明显, 对于改善合金体系的延性有利。其中对 S₁、S₃、S₆ 和 S₇ 的预测与根据轴比的预测结果一致。

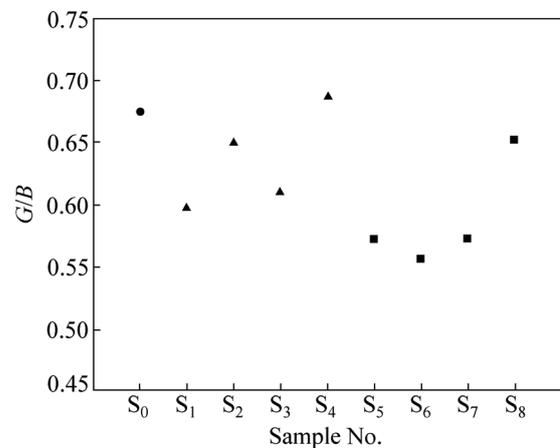


图3 γ -TiAl 基合金体系的 G/B

Fig. 3 G/B of γ -TiAl based alloy systems

材料的延性可通过 B/G 来衡量, $B/G \geq 1.75$ 预示材料延性较好^[32]。表4显示体系 S₅、S₆ 和 S₇ 是较好的延性材料。由于 S₅ 的轴比太小, 其延性尚不能完全定性。

综合对轴比、 G/B 和 B/G 的分析, 可以预测 Zr 和(或)Mn 掺杂 γ -TiAl 基合金体系 S₁、S₃、S₆ 和 S₇ 的延性较好。

2.4 电子性质与结构稳定性

晶体材料的电子性质可以通过其能带结构(Band structure)和态密度(DOS)来分析。本研究仅对轴比最接近于1的3个掺杂体系 S₁、S₆ 和 S₇ 以及纯 γ -TiAl 体系 S₀ 进行对比分析。计算得到的能带结构如图4所示, 其中费米能级位于能量为零处。容易看出, 3个掺杂体系的价带能级密集, 且价带顶均在费米能级之上。这表明它们都具有典型的电子导电性质, 也就是金属导电性。

掺杂 γ -TiAl 基合金体系的电子性质与其结构稳定性也密切相关。CARLSSON 等^[33]和 XU 等^[34]研究表明, 就不同结构晶体而言, 费米能级处的电子态密度

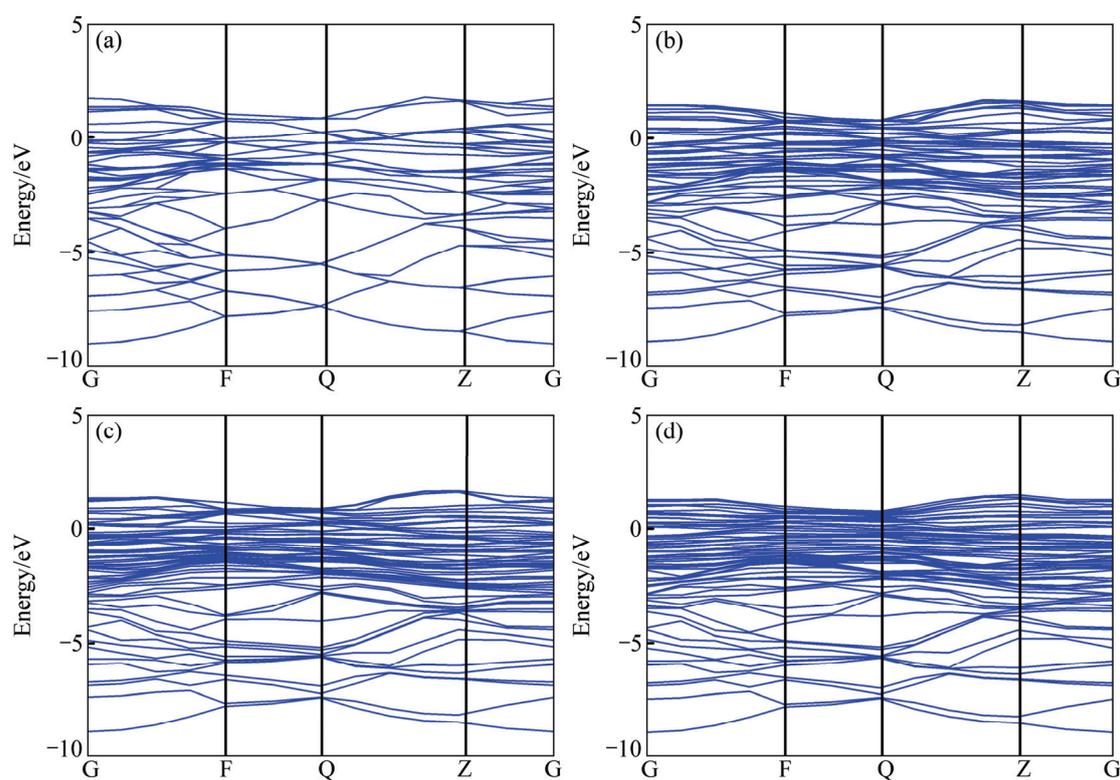


图4 γ -TiAl 基合金体系的能带结构

Fig. 4 Band structures of γ -TiAl based alloy systems: (a) $S_0(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12})$; (b) $S_1(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr})$; (c) $S_6(\text{Ti}_{11}\text{MnAl}_{11}\text{Zr})$; (d) $S_7(\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{11}\text{Mn})$

越低, 其结构越稳定。本研究计算出上述4个体系的态密度(DOS)和分波态密度(PDOS)如图5所示。

2.5 化学键与延性

掺杂 γ -TiAl 基合金体系的金属性质与其中原子间结合的化学键密切相关。本研究计算了 Zr 单掺杂体系 S_1 和纯 γ -TiAl 体系 S_0 中各个原子间的重叠布居数, 如表5所列。由表5可以看出, 在纯 γ -TiAl 体系 S_0 中, 电荷从 Ti-4s 轨道转移到了 Ti-3d 轨道, 同时也有电荷从 Al-3s 轨道转移到 Al-3p 轨道, 这直接导致 γ -TiAl 体系中 p-d 轨道杂化作用的加强^[35]。在平行于 ab 面的同层 Al 原子之间, 它们之间有较强的重叠布居数 (0.37~0.65), 这表明它们之间有很强的共价结合作用; 而 Al 与其近邻 Ti 原子之间的重叠布居数仅为 0.13, 也表明有一定的共价键性质。在 Zr 单掺杂体系 S_1 中, Zr 替代 1 个 Al 原子, 它与其最近邻的 8 个 Ti 原子之间的重叠布居数降低为负值 (-0.18), 显示 Zr 与 Ti 原子之间形成反键, 没有共价结合特征; 而 Zr 与其同层 Al 原子之间的重叠布居数也有所变化, 但总的效果是降低的, 因而导致共价结合强度有所降低。其他原子间重叠布居数变化不大。结合能带结构的金属特征,

推断体系 S_1 中金属键增强, 其延性得以改善。

Zr 和 Mn 双掺杂体系 S_6 和 S_7 中原子间的重叠布居数如表6所列。在 S_6 中, Zr 与其最近邻的 7 个 Ti 原子之间的重叠布居数大幅降低, 量值为 -0.28~-0.13。Zr 与 Mn 原子之间重叠布居数为 -0.06。这表明, Zr 与其最近邻 Ti 或 Mn 原子的结合没有共价键性质; 而 Zr 与在同一 ab 面的 4 个 Al 原子之间有较强的重叠布居数 (0.38~0.58), 与纯 γ -TiAl 差别不大, 这表明它们之间有很强的共价结合作用。Mn 与其最近邻的 7 个 Al 原子之间的重叠布居数也有所下降 (0.10~0.16), 但变化不大, 显示 Mn 与 7 个 Al 原子之间仍有较弱的共价键结合; Mn 与在同一 ab 面的 4 个近邻 Ti 原子之间有较强的重叠布居数 (0.21~0.24), 且其共价键结合增强, 其他原子间重叠布居数变化不大。结合能带结构的金属特征, 推断体系 S_6 中金属键增强, 其延性得以改善。

同样, 在 S_7 中, Mn 与其最近邻的 7 个 Ti 原子之间的重叠布居数降至 0.06~0.08, Mn 与 Zr 原子之间的重叠布居数降至 0, 这显示 Mn 与其最近邻 Ti(或 Zr) 原子间的共价结合强度大大降低。而 Mn 与在同一 ab 面的 4 个 Al 原子之间重叠布居数有所下降, 但仍然保

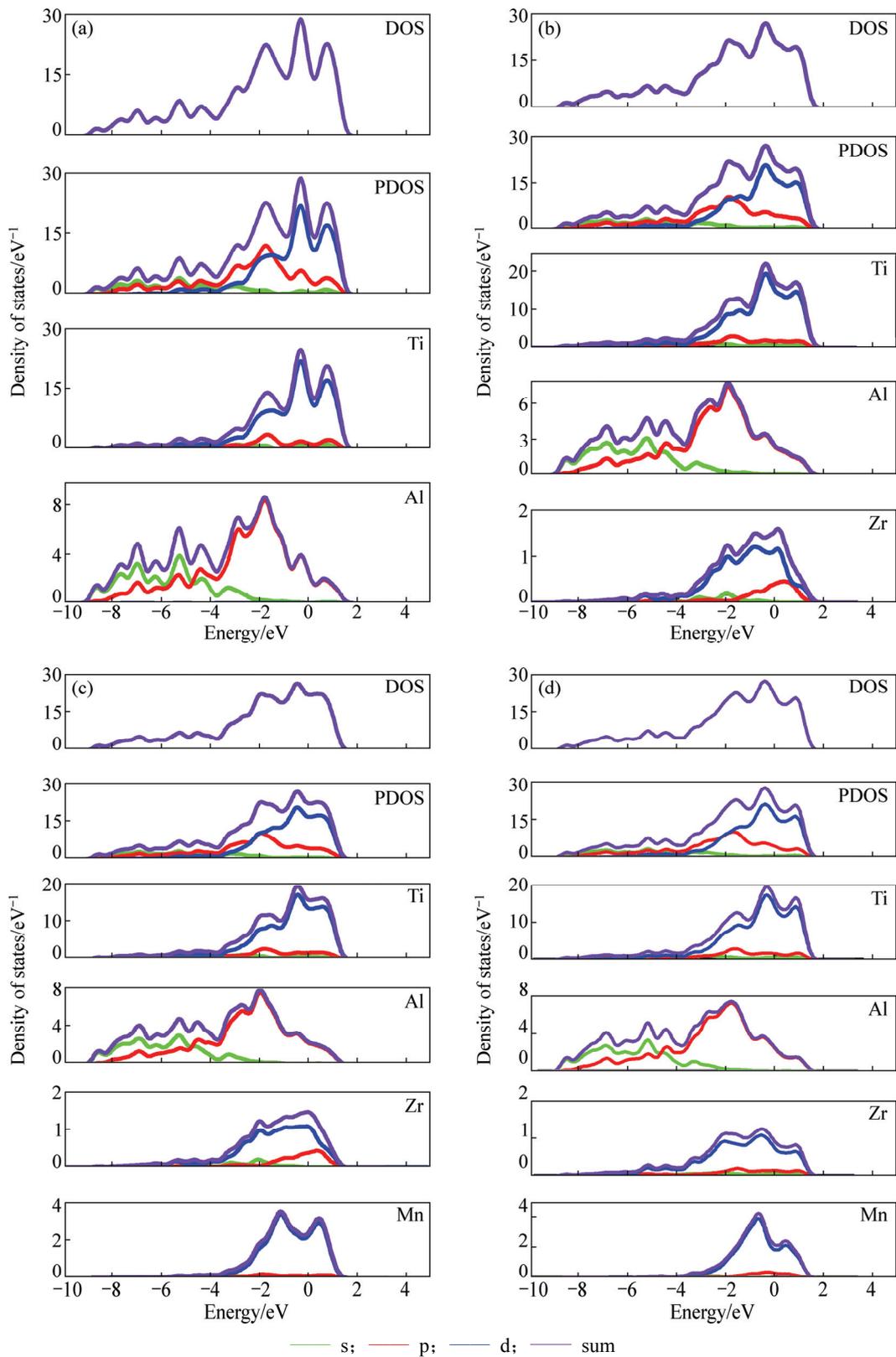


图5 费米能级附近的电子态密度

Fig. 5 Density of states of systems near Fermi level: (a) $S_0(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12})$; (b) $S_1(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr})$; (c) $S_6(\text{Ti}_{11}\text{MnAl}_{11}\text{Zr})$; (d) $S_7(\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{11}\text{Mn})$

持较大的量值(0.36~0.51), 这表明它们之间仍有很强的共价结合作用; Zr 与其最近邻的 7 个 Al 原子之间

的重叠布居数也降至 0.05~0.11, 共价键结合强度减弱; 而 Zr 与在同一 ab 面的 4 个近邻 Ti 原子之间重叠

表5 Zr 单掺杂体系 S_1 与纯 γ -TiAl 体系 S_0 的重叠布居数Table 5 Overlap population in S_0 and S_1 systems

$S_0(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12})$		$S_1(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr})$	
Bond	Overlap population	Bond	Overlap population
Al—Ti(1-8)	0.13	Zr(Al)—Ti(1-8)	-0.18
Al—Al(1)	0.65	Zr(Al)—Al(1)	0.56
Al—Al(2)	0.37	Zr(Al)—Al(2)	0.40
Al—Al(3)	0.65	Zr(Al)—Al(3)	0.56
Al—Al(4)	0.37	Zr(Al)—Al(4)	0.39
Al—Al	0.37-0.65	Al—Al	0.31-0.66
Al—Ti	0.13	Al—Ti	0.11-0.18
Ti—Ti	0.12-0.14	Ti—Ti	0.13-0.22

表6 Zr 和 Mn 双掺杂 γ -TiAl 体系 S_6 和 S_7 的重叠布居数Table 6 Overlap population in Zr and Mn co-doped γ -TiAl system S_6 and S_7

$S_6(\text{Ti}_{11}\text{MnAl}_{11}\text{Zr})$		$S_7(\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{11}\text{Mn})$	
Bond	Overlap population	Bond	Overlap population
Zr(Al)—Ti(1)	-0.25	Mn(Al)—Ti(1)	0.06
Zr(Al)—Ti(2)	-0.16	Mn(Al)—Ti(2)	0.06
Zr(Al)—Ti(3)	-0.13	Mn(Al)—Ti(3)	0.07
Zr(Al)—Ti(4)	-0.20	Mn(Al)—Ti(4)	0.08
Zr(Al)—Ti(5)	-0.22	Mn(Al)—Ti(5)	0.08
Zr(Al)—Ti(6)	-0.28	Mn(Al)—Ti(6)	0.06
Zr(Al)—Ti(7)	-0.18	Mn(Al)—Ti(7)	0.06
Zr(Al)—Mn(Ti)	-0.06	Mn(Al)—Zr(Ti)	0
Zr(Al)—Al(1)	0.40	Mn(Al)—Al(1)	0.36
Zr(Al)—Al(2)	0.58	Mn(Al)—Al(2)	0.51
Zr(Al)—Al(3)	0.38	Mn(Al)—Al(3)	0.37
Zr(Al)—Al(4)	0.58	Mn(Al)—Al(4)	0.51
Mn(Ti)—Al(1)	0.13	Zr(Ti)—Al(1)	0.05
Mn(Ti)—Al(2)	0.10	Zr(Ti)—Al(2)	0.06
Mn(Ti)—Al(3)	0.12	Zr(Ti)—Al(3)	0.06
Mn(Ti)—Al(4)	0.14	Zr(Ti)—Al(4)	0.07
Mn(Ti)—Al(5)	0.13	Zr(Ti)—Al(5)	0.09
Mn(Ti)—Al(6)	0.13	Zr(Ti)—Al(6)	0.09
Mn(Ti)—Al(7)	0.16	Zr(Ti)—Al(7)	0.11
Mn(Ti)—Ti(1)	0.21	Zr(Ti)—Ti(1)	0.05
Mn(Ti)—Ti(2)	0.21	Zr(Ti)—Ti(2)	0.05
Mn(Ti)—Ti(3)	0.24	Zr(Ti)—Ti(3)	-0.14
Mn(Ti)—Ti(4)	0.24	Zr(Ti)—Ti(4)	-0.14
Al—Al	0.31-0.66	Al—Al	0.31-0.66
Al—Ti	0.05-0.20	Al—Ti	0.10-0.20
Ti—Ti	0.05-0.23	Ti—Ti	0.08-0.20

布居数降至-0.14~0.05, 共价键结合强度显著降低。其它原子间重叠布居数变化不大。综合而言, 原子间重叠布居数大为降低, 共价结合强度下降。由于其能带结构的金属特征, 推断体系 S_7 中金属键增强, 其延性得以改善。

综上所述, 在该类金属间化合物中进行替位掺杂 Zr 或(和)Mn 原子, 能使合金中的共价键强度降低、金属键结合趋势增大, 体系的稳定性降低, 提高了晶面间的可动性, 这对于合金延性的改善是有利的。这些预测结果与对轴比、弹性模量比的分析结果是一致的。

3 结论

1) Zr 或(和)Mn 单(双)替位掺杂可以改善此类 γ -TiAl 基合金体系的轴比, 特别是体系 $S_1(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr})$, $S_3(\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Mn})$, $S_6(\text{Ti}_{11}\text{MnAl}_{11}\text{Zr})$ 和 $S_7(\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{11}\text{Mn})$ 的轴比都有明显改善, 更接近于 1。单掺杂情况下, 晶胞体积的变化与杂质原子半径的变化趋势一致。双掺杂情况下, 晶胞体积都有所增大。这种变化表明晶胞体积变化受两种杂质原子的共同制约, 但以 Zr 原子的影响为主、Mn 原子的影响为辅。

2) 各个掺杂体系的总能量和原子平均形成能均是负值, 表明它们具有较好的能量稳定性、在实验上是可以制备的。单掺杂情况下, Mn 倾向于替代 Al 原子, 而 Zr 则更倾向于替代 Ti 原子, 与报道实验研究可以相互佐证; 双掺杂情况下, Zr 仍倾向于替代 Ti 原子, 而 Mn 既能替代 Ti 原子, 也能替代 Al 原子。

3) 轴比、弹性模量比均显示体系 S_1 , S_3 , S_6 和 S_7 具有较好的延性。这为探索改善 γ -TiAl 基合金的延性提供了理论依据, 揭示了方向。

4) 能带结构和态密度显示, 3 个典型掺杂体系 S_1 , S_6 和 S_7 都具有典型的金属导电性。经过对原子间重叠布居数的计算与分析, 发现用 Zr 或(和)Mn 原子对金属间化合物 γ -TiAl 进行替位掺杂, 能使其中的共价键强度降低、金属键结合趋势增强, 提高了晶面间的可动性, 这对于合金延性的改善是有利的。

REFERENCES

- [1] KUNAL K, RAMACHANDRAN R, NORMAN M. Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2012, 55(12): 1-16.
- [2] CLEMENS H, MAYER S. Design, processing, microstructure,

- properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2013, 15(4): 191–215.
- [3] WANG Ji-qiang, KONG Ling-yan, LI Tie-fan, XIONG Tian-ying. High temperature oxidation behavior of Ti(Al, Si)₃ diffusion coating on γ -TiAl by cold spray[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(4): 1155–1162.
- [4] WU X H. Review of alloy and process development of TiAl alloys [J]. *Intermetallics*, 2006, 6(10/11): 14–22.
- [5] 陶辉锦, 彭 坤, 谢佑卿, 贺跃辉, 尹志民. Ti-Al 金属间化合物脆性问题的研究进展[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2007, 12(6): 330–336.
- TAO Hui-jin, PENG Kun, XIE You-qing, HE Yue-hui, YIN Zhi-min. Research advance on brittleness of Ti-Al intermetallics[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2007, 12(6): 330–336.
- [6] KARTAVYKH A V, ASNIS E A, PISKUN N V, STATKEVICH I I, GORSHENKOV M V. Microstructure and mechanical properties control of γ -TiAl(Nb, Cr, Zr) intermetallic alloy by induction float zone processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 643(S1): S182–S186.
- [7] IRNAYEV R M, IMAYEV V M, OEHRING M. Alloy design concepts for refined gamma titanium aluminide based alloys[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(4): 451–460.
- [8] 肖代红, 黄伯云. 铸造 Ti-47Al-8Cr-2Nb 合金的低温超塑性及其组织演变[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(10): 1750–1755.
- XIAO Dai-hong, HUANG Bai-yun. Superplastic behavior and microstructure evolution of as-cast Ti-47Al-8Cr-2Nb alloy at lower temperature [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(10): 1750–1755.
- [9] 苏继龙, 连兴峰. γ -TiAl 基合金弹性和塑性尺度效应所对应内在特征尺寸的关系[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(2): 338–343.
- SU Ji-long, LIAN Xing-feng. Relationship between intrinsic characteristic sizes of elastic property and plastic property of γ -TiAl based alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(2): 338–343.
- [10] 杨 亮, 高叔博, 王艳丽, 叶 腾, 宋 霖, 林均品. Si 对高 Nb-TiAl 合金组织及室温拉伸性能的影响[J]. *金属学报*, 2015, 51(7): 859–865.
- YANG Liang, GAO Shu-bo, WANG Yan-li, YE Teng, SONG Lin, LIN Jun-pin. Effect of Si addition on the microstructure and room temperature tensile properties of high Nb-TiAl alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2015, 51(7): 859–865.
- [11] QIU C Z, LIU Y, HUANG L, ZHANG W, LIU B, LU B. Effect of Fe and Mo additions on microstructure and mechanical properties of TiAl intermetallics[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 521–527.
- [12] 王海燕, 胡前库, 杨文朋, 李旭升. 金属元素掺杂对 TiAl 合金力学性能的影响[J]. *物理学报*, 2016, 65(7): 1–9.
- WANG Hai-yan, HU Qian-ku, YANG Wen-peng, LI Xu-sheng. Influence of metal element doping on the mechanical properties of TiAl alloy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(7): 1–9.
- [13] 黄宇阳, 吴伟明, 邓 文, 钟夏平, 熊良钺, 曹名洲, 龙期威. 用正电子湮没技术研究 Zr 和 Nb 在 TiAl 合金中的行为[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(6): 796–799.
- HUANG Yu-yang, WU Wei-ming, DENG Wen, ZHONG Xia-ping, XIONG Liang-yue, CAO Ming-zhou, LONG Qi-wei. Behavior of Zr and Nb in TiAl alloy investigated by positron annihilation technique[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(6): 796–799.
- [14] 宋庆功, 闫洪洋, 果福娟, 徐霆耀, 康建海, 胡雪兰. Zr 替位掺杂 γ -TiAl 的稳定性和热学性质研究[J]. *功能材料*. 2014, 45(19): 19149–19154.
- SONG Qing-gong, YAN Hong-yang, GUO Fu-juan, XU Ting-yao, KANG Jian-hai, HU Xue-lan. An investigation on the stability and thermal property of γ -TiAl doped with Zr-substitution[J]. *Journal of Functional Materials*, 2014, 45(19): 19149–19154.
- [15] 宋庆功, 秦国顺, 杨宝宝, 蒋清杰, 胡雪兰. 杂质浓度对 Zr 替位掺杂 γ -TiAl 合金的结构延性和电子性质的影响[J]. *物理学报*. 2016, 65(4): 244–252.
- SONG Qing-gong, QIN Guo-sun, YANG Bao-bao, JIANG Qing-jie, HU Xue-lan. Impurity concentration effects on the structures, ductile and electronic properties of Zr-doped gamma-TiAl alloys[J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(4): 244–252.
- [16] 曲选辉, 黄伯云, 吕海波, 黄培云, 孔祥炎, 钱 沅. 添加锰对 TiAl 金属间化合物孪生变形的影响[J]. *中南矿冶学院学报*, 1992, 23(3): 296–302.
- QU Xuan-hui, HUANG Bai-yun, LÜ Hai-bo, HUANG Pei-yun, KONG Xiang-yan, QIAN Yuan. Effects of Mn-addition on twinning deformation in TiAl intermetallics[J]. *Journal of Central South University*, 1992, 23(3): 296–302.
- [17] 陈 律, 彭 平, 李贵发, 胡艳军, 周惦武, 张为民. L1₀-TiAl 金属间化合物 Mn, Nb 合金化电子结构的计算[J]. *航空材料学报*, 2005, 25(5): 15–19.
- CHEN Lü, PENG Ping, LI Gui-fa, HU Yan-jun, ZHOU Dian-wu, ZHANG Wei-min. First-principles study on electronic structure of L1₀-TiAl intermetallic compound alloyed by Mn or Nb[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2005, 25(5): 15–19.
- [18] 李燕峰, 徐 慧, 夏庆林, 宋招权. Ti-Al 系电子结构及 Mn 掺杂对 TiAl₃ 室温脆性的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2010, 15(2): 102–109.

- LI Yan-feng, XU Hui, XIA Qing-lin, SONG Zhao-quan. Influence of Ti-Al electronic structure and Mn-doping brittleness TiAl₃ at room temperature[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2010, 15(2): 102–109.
- [19] 黄伯云. 钛铝基金属间化合物[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1998.
- HUANG Bai-yun. *Intermetallics of titanium aluminides*[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1998.
- [20] NOVOSELOVA T, MALINOW S, SHA W, ZHECHEVA L. High-temperature synchrotron X-ray diffraction study of phases in a gamma TiAl alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 371(1/2): 103–112.
- [21] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE, M C. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(11): 2717–2744.
- [22] 宋庆功, 姜恩永. 快离子导体 Ag_xTiS₂ 中 Ag⁺离子-空位的二维基态结构与能量性质研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(3): 1823–1828.
- SONG Qing-gong, JIANG En-yong. Study on the structural and energetic properties of two-dimensional ground state of Ag⁺ion-vacancy in fast ionic conductor Ag_xTiS₂[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(3): 1823–1828.
- [23] KONG F T, CHEN Z Y, TIAN J, CHEN Y Y. Methods of improving room temperature ductility of TiAl based alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, 32(2): 81–86.
- [24] JIANG C. First-principles study of site occupancy of dilute 3d, 4d and 5d transition metal solutes in L1₀ TiAl[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(20): 6224–6231.
- [25] MOHANDAS E, BEAVEN P A. Site occupation of Nb, V, Mn and Cr in γ -TiAl[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, 25(9): 2023–2027.
- [26] SONG Y, YANG R, LI D, HU Z Q, GUO Z X. A first principles study of the influence of alloying elements on TiAl: Site preference[J]. *Intermetallics*, 2000, 8(5): 563–568.
- [27] SPEIGHT J G. *Lange's handbook of chemistry* 16th ed[M]. Boston: McGraw-Hill Professional, 2005.
- [28] KAWABATA T, TAMURA T, IZUMI O. Effect of Ti/Al ratio and Cr, Nb, and Hf additions on material factors and mechanical properties in TiAl[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1993, 24(1): 141–150.
- [29] PABST W, GREGOROVA E. Effective elastic properties of alumina-zirconia composite ceramics-part 2. Micromechanical modeling[J]. *Ceramics-Silikaty*, 2004, 48(1): 14–23.
- [30] PUGH S F. Relation between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *Philosophical Magazine*, 1954, 45(367): 823–843.
- [31] FU C L. Electronic, elastic, and fracture properties of trialuminide alloys: Al₃Sc and Al₃Ti[J]. *Journal of Materials Research*, 1990, 5(5): 971–979.
- [32] WANG Q Q, ZHAO Z S, XU L F, WANG L M, YU D L, TIAN Y J, HE J L. Novel high-pressure phase of RhB: First-principle calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(40): 19910–19915.
- [33] CARLSSON A E, MESCHTER P J. Relative stability of L1₂, DO₂₂, and DO₂₃ structures in MA13 compounds[J]. *Journal of Materials Research*, 1989, 4(5): 1060–1063.
- [34] XU J H, FREEMAN A J. Band filling and structural stability of cubic trialuminides: YAl₃, ZrAl₃, and NbAl₃[J]. *Physical Review Series B*, 1989, 40(17): 11927–11930.
- [35] 党宏丽, 王崇愚, 于涛. γ -TiAl 中 Nb 和 Mo 合金化效应的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2007, 56(5): 2838–2844.
- DANG Hong-li, WANG Chong-yu, YU Tao. First-principles investigation on alloying effect of Nb and Mo in γ -TiAl[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(5): 2838–2844.

Investigations on ductibility and electronic property of Zr and (or) Mn doped γ -TiAl based alloys

SONG Qing-gong^{1,2}, YANG Bao-bao¹, ZHAO Jun-pu¹, QIN Guo-shun², GUO Yan-rui¹, HU Xue-lan²

(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)

Abstract: 8 kinds of γ -TiAl based alloys doped with Zr and (or) Mn were investigated with density function theory. The geometric structures, formation energies, elasticity modulus, band structures and overlap populations were analyzed. The results indicate that these systems possess energy stability and can be made with experiment at certain condition because of their negative total energies and atomic average formation energies. Zr and (or) Mn doping can change the axis ratios (R) and elastic moduli ratios (B/G) of the 8 systems. It is forecasted that systems of $Ti_{11}MnAl_{11}Zr$, $Ti_{12}Al_{11}Zr$, $Ti_{12}Al_{11}Mn$, and $Ti_{11}ZrAl_{11}Mn$ possess good ductibility for their axis ratios are close to 1 and moduli ratios are close to 1.75, which provides theoretical support for improving ductibility of γ -TiAl based alloys. Based on the obtained electronic properties and overlap population, it is argued that the doping of Zr and (or) Mn can make the decrease of covalent bond intension and the increase of metal bond intension, resulting in the improving mobility of the crystal face, which is propitious to the improvement of the intermetallic ductility.

Key words: γ -TiAl based alloy; Zr doping; Mn doping; ductibility; electronic property; first-principles

Foundation item: Project(5120118) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (3122015K001) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China

Received date: 2015-11-23; **Accepted date:** 2016-07-03

Corresponding author: SONG Qing-gong; Tel: +86-22-24092510; E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

(编辑 王 超)