

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

宋庆功 秦国顺 杨宝宝 蒋清杰 胡雪兰

Impurity concentration effects on the structures, ductile and electronic properties of Zr-doped gamma-TiAl alloys

Song Qing-Gong Qin Guo-Shun Yang Bao-Bao Jiang Qing-Jie Hu Xue-Lan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 046102 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.046102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

摩擦点火 Ti-V-Cr 阻燃钛合金燃烧产物的组织特征

Microstructure characteristics of burning products of Ti-V-Cr fireproof titanium alloy by frictional ignition

物理学报.2016, 65(5): 056103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056103>

铜铁稀磁合金中铁磁杂质之间相互作用对低温热电势的影响

Influence of iron impurity interaction in copper-iron dilute magnetic alloy at low temperatures

物理学报.2015, 64(15): 156101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156101>

喷射成形粉末高温合金 FGH4095M 的制备及组织特征

Fabrication and microstructure of spray formed powder metallurgy superalloy FGH4095M

物理学报.2015, 64(10): 106103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106103>

NiZr AlZr 和 BCr 相局域原子短程序特征

Local atomic short-range-order features of NiZr AlZr and BCr crystalline phases

物理学报.2014, 63(6): 066101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.066101>

高温高压下 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物的微观结构与热动力学性质的第一性原理计算

First-principles calculations of microstructure and thermodynamic properties of the intermetallic compound in Ag-Mg-Zn alloy under high pressure and high temperature

物理学报.2013, 62(1): 016106 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.016106>

氮气喷射成形 FGH4095 的组织特征

Microstructure of spray-formed superalloy FGH4095

物理学报.2012, 61(19): 196101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.196101>

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*

宋庆功^{1)2)†} 秦国顺²⁾ 杨宝宝¹⁾ 蒋清杰²⁾ 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)

(2015年6月18日收到; 2015年11月29日收到修改稿)

以Zr替代Ti(或Al)掺杂 γ -TiAl体系为研究对象, 掺杂浓度(摩尔比)分别为1/54, 1/36, 1/24和1/16. 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算研究了Zr掺杂 γ -TiAl体系的晶体结构及其稳定性、延性和电子性质等. 结果显示, Zr替位掺杂, 可以改变 γ -TiAl基合金的结构对称性. 计算的形变能表明, Zr替代Ti原子会使体系的形变能降低, 而Zr替代Al原子会使体系的形变能增加. 因而, 在掺入 γ -TiAl时, Zr更倾向于替代Ti原子, 但是Zr替代Al原子也具有一定的可能性, 从而会产生多样的掺杂体系, 对于改善合金的性质具有重要意义. 对各个体系轴比的计算与分析表明, 当掺杂浓度为1.85 at%—6.25 at%时, Zr替代Al原子会使体系的轴比减小、接近于1, 从而改善合金的延性效果明显. 能带结构显示各个Zr掺杂 γ -TiAl体系均具有金属导电性. 对电子态密度和布居数的分析表明, Zr替代Al原子后, Zr与其邻近Ti原子的共价键结合强度大为降低, 导致合金体系中的Ti—Al(Zr)键的平均强度明显减弱, 金属键增强, 这是改善 γ -TiAl合金延性的重要因素.

关键词: Zr掺杂 γ -TiAl, 晶体结构, 延性, 电子性质

PACS: 61.66.Dk, 61.50.Ah, 62.20.fk, 68.65.-k

DOI: 10.7498/aps.65.046102

1 引言

TiAl基合金具有低密度、高强度、高弹性模量以及高温抗蠕变等优良性质. 它作为一种在航空航天领域实际应用的优质高温结构材料一直是研究者的期待^[1-3]. 经过研究者多年的不懈努力, γ -TiAl基合金已经得到成功应用, 如高压压气机叶片, 低压涡轮叶片, 进/排气阀门等^[4-6]. 虽然 γ -TiAl基合金性能优良, 但也存在某些性能方面的欠缺, 如室温下延展性较差、加工成型困难等. 这种欠缺极大地降低了 γ -TiAl基合金的综合性能, 制约着该类合金材料的工业化生产和在航空航天、能源动力、交通运输等领域中的应用^[7-9]. 为了提升

γ -TiAl基合金的综合性能, 众多学者^[10-13]进行了大量的理论探索和实验研究, 发现合金化和微合金化是降低该类合金的脆性、提高延性和韧性等性质的重要途径. 理论方面, 党宏丽等^[14]在密度泛函理论框架下进行了Nb和Mo掺杂 γ -TiAl的第一性原理研究, 发现Nb和Mo可以提高杂质元素与其近邻基体元素之间的相互作用以及相应原子之间的键合强度, 进而影响合金的力学性质. 理论上, 陈律^[15]进行了3d过渡金属替位掺杂 γ -TiAl基合金的第一性原理研究, 发现该类金属掺杂会降低 γ -TiAl基合金体系的稳定性. 刘显坤等^[16]进行了5d过渡金属替位掺杂 γ -TiAl基合金的第一性原理研究, 发现具有较多d电子的过渡金属掺杂 γ -TiAl基合金会改善其塑性. 我们课题组^[17,18]进行了4d

* 国家自然科学基金(批准号: 51201181)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

过渡金属替代掺杂 γ -TiAl基合金的第一性原理研究,发现该类过渡金属掺杂能够有效改善 γ -TiAl基合金的延性与韧性;经过Zr合金化, γ -TiAl基合金体系的热学性质得到改善.文献[19, 20]通过实验测量发现, C, Mo, Si掺杂 γ -TiAl, 可以提高该类合金的高温抗蠕变性能.多个研究组[21–25]发现,合金化元素(如Nb, W等)的浓度也会对合金的性质产生一定的影响.在其他性能研究方面,李虹等[26]对Nb掺杂 γ -TiAl对其抗氧化能力的影响进行了研究,发现掺杂Nb可以降低 γ -TiAl中氧的扩散及空位缺陷的进入,进而提高 γ -TiAl的抗氧化性.黄宇阳等[27]制备了 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Zr}_2$ 和 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Nb}_2$ 合金,用正电子湮没技术研究了体系的自由电子态密度.他们发现掺杂会使合金体系的自由电子密度升高,从而有利于抑制合金解离断裂和沿晶脆断.Liu等[28]研究了立方 Fe_2TiAl 在高压环境下的结构和弹性性质,发现其在250 GPa条件下是稳定的.然而,关于合金化元素的浓度效应,以及合金化对合金材料延性影响的物理机理尚未见报道,有待深入探索.基于这一背景,本文以Zr掺杂 γ -TiAl基合金体系为研究对象,探索掺杂浓度对 γ -TiAl基合金的晶体结构及其稳定性、延性和电子性质的影响.

2 计算模型与方法

2.1 结构模型

本文研究的 γ -TiAl为 $L1_0$ 型面心四方结构,空间群为 $P4/mmm$,其晶胞中包含2个Ti原子和2个Al原子,晶格常量 $a_0 = b_0 = 3.98 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.04 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [29],如图1(a)所示.该面心四方结构可视为由两个简单四方格子相互嵌套而成,最小结构单元如图1(b)所示,对应的晶格参量 $a = 2.83 \text{ \AA}$, $c = 4.07 \text{ \AA}$.为了研究掺杂浓度对 γ -TiAl基合金性质的影响,本文以简单四方结构单元为基础,分别构造了 $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 2$ 和 $3 \times 3 \times 3$ 的 γ -TiAl超胞,它们分别对应 Ti_8Al_8 , $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$, $\text{Ti}_{18}\text{Al}_{18}$ 和 $\text{Ti}_{27}\text{Al}_{27}$ 体系.在超胞基础上进行Zr原子掺杂 γ -TiAl体系的结构和性质研究.在上述四个体系中,均掺入1个Zr原子,分别替代Ti或Al原子得到8种掺杂体系,即 Ti_7ZrAl_8 , $\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{12}$, $\text{Ti}_{17}\text{ZrAl}_{18}$, $\text{Ti}_{26}\text{ZrAl}_{27}$ 和 $\text{Ti}_8\text{Al}_7\text{Zr}$, $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr}$, $\text{Ti}_{18}\text{Al}_{17}\text{Zr}$, $\text{Ti}_{27}\text{Al}_{26}\text{Zr}$ 体系.

本文给出Zr原子替代Ti(或Al)原子掺杂得到的四种结构模型分别如图2(a)—(d)所示,它们对应的Zr原子浓度分别为 $x = 1/16$, $1/24$, $1/36$, $1/54$ (摩尔比).依据这八个模型研究 γ -TiAl基合金结构和性质对Zr原子浓度的依赖性.

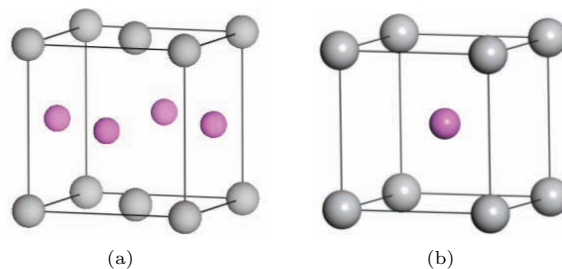


图1 (网刊彩色) γ -TiAl结构模型 (a) γ -TiAl的 $L1_0$ 结构晶胞; (b) γ -TiAl的简单四方结构单元
Fig. 1. (color online) The structure models of γ -TiAl: (a) The $L1_0$ unit cell of γ -TiAl; (b) the simple tetragonal unit of γ -TiAl.

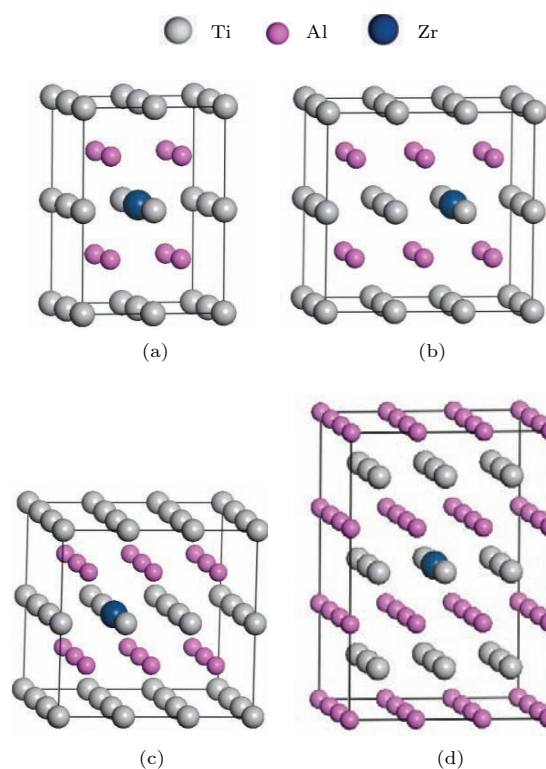


图2 (网刊彩色) 掺杂 γ -TiAl体系 (a) Ti_7ZrAl_8 , (b) $\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{12}$, (c) $\text{Ti}_{17}\text{ZrAl}_{18}$, (d) $\text{Ti}_{26}\text{ZrAl}_{27}$ 的结构模型
Fig. 2. (color online) The structure models of doped γ -TiAl systems: (a) Ti_7ZrAl_8 ; (b) $\text{Ti}_{11}\text{ZrAl}_{12}$; (c) $\text{Ti}_{17}\text{ZrAl}_{18}$; (d) $\text{Ti}_{26}\text{ZrAl}_{27}$.

2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法结合其他理论方法,计算软件为Materials Studio

的CASTEP(Cambridge Serial Total Energy Package)模块,利用高性能计算机集群进行计算与研究,完成计算分析.计算过程中,交换相关能选用广义梯度近似基础上的Perdew-Burke-Ernzerhof^[30]方案进行处理;采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用.平面波截断能设置为310 eV, k 点分别设置为 $4 \times 4 \times 3$ (16个原子的超胞), $3 \times 4 \times 3$ (24个原子的超胞), $3 \times 3 \times 3$ (36个原子的超胞)以及 $3 \times 3 \times 2$ (54个原子的超胞).迭代计算的收敛标准分别设置为:原子的能量变化量为 1.0×10^{-5} eV/atom;原子作用力为0.3 eV/nm;原子最大位移为0.001 Å;应力为0.05 GPa.对每个纯 γ -TiAl和掺杂 γ -TiAl体系,均采用拟牛顿算法进行几何优化,以获得平衡状态下晶体的结构参量等物理量.在此基础上计算晶体的各种性质,包括轴比、形成能、能带、态密度等.

3 计算结果与分析

3.1 晶格结构与参量

为了便于对比分析,将几何优化后各个体系的晶格参量折合成与 $L1_0$ 结构 γ -TiAl单胞对应的量值.经过几何优化后,纯 γ -TiAl体系(Ti_8Al_8 , $Ti_{12}Al_{12}$, $Ti_{18}Al_{18}$ 和 $Ti_{27}Al_{27}$)的晶格参量和空间群参见表1.对于这四个体系,本文计算得到的晶格参量与文献报道的实验数据均符合较好,相对误差小于1.3%.这表明所选计算方案和参数有较好的适用性.在对后续各个相应掺杂体系的计算研究中,本文均采用上述方案和参数.经过系列几何优化后,8个掺杂 γ -TiAl体系的晶格参量和空间群参见表1.

对优化的各个掺杂体系,晶格参量均有相应的变化. Ti_7ZrAl_8 , Ti_8Al_7Zr ; $Ti_{17}ZrAl_{18}$, $Ti_{18}Al_{17}Zr$; $Ti_{26}ZrAl_{27}$, $Ti_{27}Al_{26}Zr$ 体系的空间对称性保持不变. $Ti_{11}ZrAl_{12}$ 和 $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 体系的空间群变为 $Pmmm$,其晶格参量 b 分别为2.8378 Å和2.8684 Å,这是掺杂体系的常见情况.为了调节掺杂浓度,分别建立 γ -TiAl超胞,而 $Ti_{11}ZrAl_{12}$ 和 $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 模型来自 γ - $Ti_{12}Al_{12}$ 超胞,其晶格参量 a , b 和 c 分别为 γ -TiAl单胞的3, 2和2倍.Zr替代掺杂后,掺杂体系的对称性降低,空间群自然要发生变化.几何优化后,将得到的晶格参量折

合成与 γ -TiAl单胞等价的晶格参量 a , b 和 c ,如上所述.对 $Ti_{11}ZrAl_{12}$ 和 $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 体系, b 相对于 a 的差别分别仅为0.23%和0.26%以下,因此,在忽略这种较小差别之后,可以近似地将 $Ti_{11}ZrAl_{12}$ 和 $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 体系视为四方晶系.

表1 Zr掺杂 γ -TiAl和纯 γ -TiAl体系的结构参量
Table 1. Structural parameters of Zr-doped and pure γ -TiAl systems.

体系	结构参量		
	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	空间群
Ti_8Al_8	2.8187	4.1191	$P4/mmm$
Ti_7ZrAl_8	2.8462	4.1370	$P4/mmm$
Ti_8Al_7Zr	2.8958	4.0294	$P4/mmm$
$Ti_{12}Al_{12}$	2.8219	4.1151	$P4/mmm$
$Ti_{11}ZrAl_{12}$	2.8441	4.1212	$Pmmm$
$Ti_{12}Al_{11}Zr$	2.8610	4.0740	$Pmmm$
$Ti_{18}Al_{18}$	2.8234	4.1108	$P4/mmm$
$Ti_{17}ZrAl_{18}$	2.8355	4.1197	$P4/mmm$
$Ti_{18}Al_{17}Zr$	2.8452	4.1032	$P4/mmm$
$Ti_{27}Al_{27}$	2.8267	4.1002	$P4/mmm$
$Ti_{26}ZrAl_{27}$	2.8343	4.1075	$P4/mmm$
$Ti_{27}Al_{26}Zr$	2.8445	4.0853	$P4/mmm$

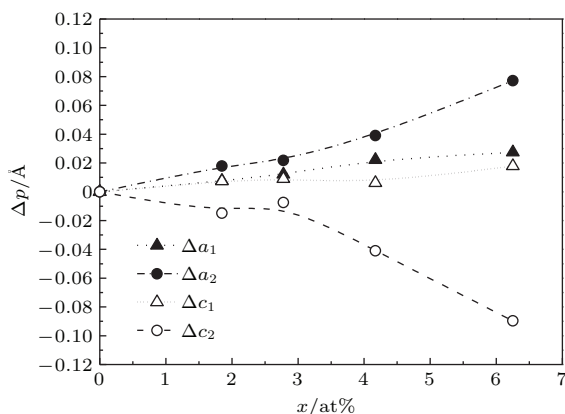


图3 Zr掺杂 γ -TiAl体系的晶格参量增量与杂质浓度的关系

Fig. 3. The relations between the lattice parameter increments and the impurity concentration in Zr-doped γ -TiAl systems.

计算Zr掺杂体系的晶格参量与对应的纯 γ -TiAl体系的晶格参量增量 Δp ,并进行对比分析.Zr掺杂体系晶格参量增量与杂质浓度的关系如图3所示.结果表明:无论是Zr替代Ti还是Al原

子, 晶格参量增量 Δa_1 和 Δa_2 均随杂质浓度 x 增加呈上升趋势; 对 Zr 替代 Ti 原子体系, Δc_1 随杂质浓度 x 增加呈上升趋势; 对 Zr 替代 Al 原子体系, Δc_2 随杂质浓度 x 增加呈下降趋势且幅度较大. 这个结果揭示, 通过替位掺杂 Zr, 可以调节 γ -TiAl 基合金的立方度^[31], 例如 $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr}$ 体系和 $\text{Ti}_{18}\text{Al}_{17}\text{Zr}$ 体系的立方度明显提高. 这对于改善 γ -TiAl 基合金的物理性能具有积极作用.

3.2 轴比与延性

客观上, 本文采用的计算模型结构存在较大差异. 为了消除模型差异的影响, 将几何优化后各个体系的晶格参量 a 和 c 换算成与 L1_0 结构 γ -TiAl 晶胞对应的量值 a_0 和 c_0 . 定义轴比 $R=c_0/a_0$. 在此基础上, 计算出 Zr 掺杂 γ -TiAl 体系的轴比如图 4 所示. 为了进一步确认掺杂浓度对轴比的影响, 本文给出了 Zr 掺杂 γ -TiAl 体系的轴比与纯 γ -TiAl 体系的轴比之差与杂质浓度的关系, 见图 4.

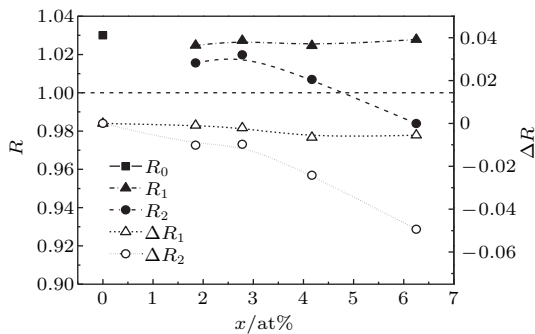


图 4 Zr 掺杂 γ -TiAl 体系的轴比及其增量与杂质浓度的关系
Fig. 4. The relations between axial ratio as well its increments and the impurity concentration in Zr-doped γ -TiAl systems.

结果显示, 替位掺杂 Zr 能够调节 γ -TiAl 基合金的轴比, 特别是 $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr}$ 体系和 $\text{Ti}_{18}\text{Al}_{17}\text{Zr}$ 体系, 其轴比更接近于 1. 研究表明, γ -TiAl 基合金的延性与轴比密切相关. 降低晶轴比可以提高合金的各向同性程度, 进而降低超位错和普通位错之间的移动性差异, 从而提高合金的延性. Kawabata 等^[32] 报道, 对于 L1_0 结构的 γ -TiAl 合金, 晶胞的轴比越接近于 1, 则该合金的延性就越好. 本文的计算结果表明, Zr 替代 Al 原子对于改善 γ -TiAl 基合金的轴比乃至延性效果明显. 例如, $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr}$ 体系的轴比 $R = 1.007$, 因而预测该合金的延性最好. $\text{Ti}_{27}\text{Al}_{26}\text{Zr}$ 体系 (摩尔百分比为 1.85 at%) 与黄

宇阳等^[27] 研究的 $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{48}\text{Zr}_2$ 样品 (摩尔百分比为 2 at%) 比较接近, 本文计算得到其轴比 $R = 1.016$, 预测其延性也有较大改善. 综上, Zr 替位掺杂 γ -TiAl 合金体系的延性能够得到改善, 特别是 Zr 替代 Al 原子且掺杂浓度在 1.85 at%—6.25 at% 范围, 效果较好.

3.3 形成能与结构稳定性

平均形成能是一个衡量材料稳定性的重要指标. 一般情况下, 原子平均形成能越低, 该材料的稳定性越好^[33]. 对 Zr 掺杂 γ -TiAl 体系, 原子平均形成能可以表示为

$$E^f = (E^t - mE^{\text{Ti}} - nE^{\text{Al}} - E^{\text{Zr}})/N, \quad (1)$$

其中, E^t 为晶胞的总能量; E^{Ti} , E^{Al} 和 E^{Zr} 分别表示的是 Ti, Al 和 Zr 在单质结构、完全松弛状态下的单原子能量; m 和 n 分别表示晶胞中 Ti 原子数和 Al 原子数; N 表示晶胞中的总原子数. 经计算, 得到单质 Ti, Al 和 Zr 的单原子能量分别为 -1603.0622 , -56.4180 和 -1280.9433 eV. 为了定量地比较 Zr 掺杂 γ -TiAl 体系与纯 γ -TiAl 的稳定性差异, 定义形成能差为

$$\Delta E^f = E^f - E^0, \quad (2)$$

其中 E^0 表示纯 γ -TiAl 体系的形成能. Zr 掺杂 γ -TiAl 和纯 γ -TiAl 体系的总能量、形成能以及各掺杂体系的形成能差见表 2.

结果显示, 各个 Zr 替位掺杂体系的形成能均为负值. 这表明, 各个掺杂体系均有较好的能量稳定性, 在一定条件下它们是可以实验制备的. 更进一步, 对 Zr 替代 Ti 原子体系, 形成能差 ΔE^f 为负值, 表明该类体系比纯 γ -TiAl 体系能量稳定性更好, 实验上更易于制备. Zr 替代 Al 原子体系, 形成能差 ΔE^f 为正值, 表明该类体系比纯 γ -TiAl 体系的能量稳定性差, 实验上制备受到制约. 上述现象可用置换固溶规律进行解释. 因为纯 Zr 与纯 Ti 晶体同属 A3 型结构, 而纯 Al 晶体为 A1 型结构, 而就原子半径而言, Zr 与 Ti 更接近 (Zr, Ti 和 Al 原子的原子半径分别是 160, 147 和 143.1 pm^[34]), 且 Zr 和 Ti 都属 IV B 族元素, 其最外层电子组态相似, 而 Al 为 III A 族元素. 因而 Zr 更加倾向于取代 Ti 原子. 上述计算结果及分析对于实验制备 Zr 掺杂 γ -TiAl 基合金具有指导意义. 在自然条件下, Zr 掺

杂 γ -TiAl 合金的实验中, 由于物理机理的作用, Zr 原子会以较大的概率替代 Ti 原子, 而以较小的概率替代 Al 原子, 形成多样的掺杂体系. 这势必会对这类合金的性质产生重要影响. 在特定实验条件下, Zr 原子也可能以较大的概率替代 Al 原子, 制成延性良好的 $Ti_nAl_{n-1}Zr$ 合金. 黄宇阳等 [27] 在非自耗钨极电弧炉中 Ar 气保护下熔炼, 并在真空炉中进行高温均匀化处理、以及热等静压处理等, 制得了 $Ti_{50}Al_{48}Zr_2$ 合金, 并且确认是 Zr 替代了 Al. 为了对比, 本文分别建立了 $Ti_{50}Al_{50}$ (即 γ -TiAl 的 $5 \times 5 \times 2$ 超胞) 和 $Ti_{50}Al_{48}Zr_2$ 模型, 选用同样的计算方案进行了几何结构优化并计算出它们的总能量和原子平均形成能. 结果显示, 它们的原子平均形成能分别为 -0.4334 和 -0.4102 eV, 二者相差为 $\Delta E^f = 0.0232$ eV. 这一结果与表 2 的 $Ti_nAl_{n-1}Zr$ 合金系列是一致的. 可以说, 本文的理论结果与文献 [27] 的实验结果可以相互佐证.

表 2 Zr 掺杂 γ -TiAl 和纯 γ -TiAl 体系的能量性质
Table 2. Energy properties of Zr-doped and pure γ -TiAl systems.

体系	能量性质		
	E^t /eV	E^f /eV	ΔE^f /eV
Ti_8Al_8	-13282.7868	-0.4341	
Ti_7ZrAl_8	-12960.7112	-0.4368	-0.0027
Ti_8Al_7Zr	-14506.2104	-0.3652	0.0689
$Ti_{12}Al_{12}$	-19924.0729	-0.4296	
$Ti_{11}ZrAl_{12}$	-19602.0101	-0.4319	-0.0023
$Ti_{12}Al_{11}Zr$	-21147.4939	-0.3836	0.0460
$Ti_{18}Al_{18}$	-29885.9727	-0.4258	
$Ti_{17}ZrAl_{18}$	-29563.9149	-0.4275	-0.0017
$Ti_{18}Al_{17}Zr$	-31109.3906	-0.3951	0.0308
$Ti_{27}Al_{27}$	-44828.8860	-0.4245	
$Ti_{26}ZrAl_{27}$	-44506.8708	-0.4264	-0.0019
$Ti_{27}Al_{26}Zr$	-46052.2161	-0.4023	0.0221

3.4 电子性质

晶体的电子性质可以通过能带结构和电子态密度 (density of states, DOS) 来描述. 计算结果显示, 各个体系的能带结构差别不大. 本文仅以 $Ti_{12}Al_{12}$, $Ti_{11}ZrAl_{12}$ 和 $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 三个体系为例进行讨论, 它们的能带结构如图 5 所示. 图 5 显示,

在费米能级附近区域, 能级几乎连续分布多次穿过费米能级. 这表明这三种体系均具有明显的金属导电性质.

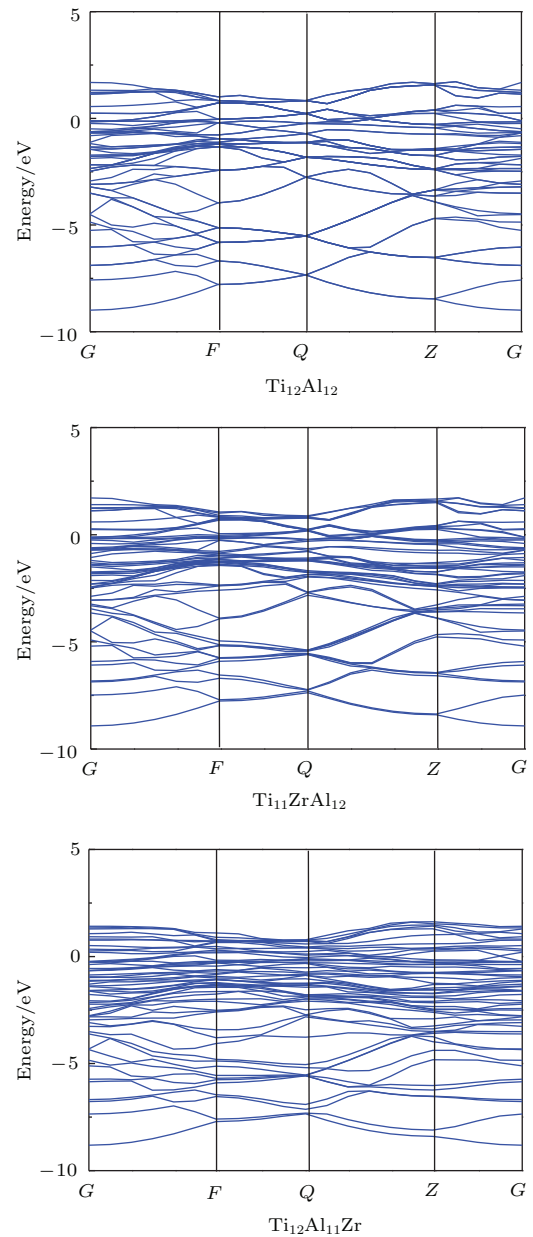


图 5 $Ti_{12}Al_{12}$, $Ti_{11}ZrAl_{12}$ 和 $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 体系 ($x = 4.17$ at%) 的能带结构
Fig. 5. The band structures of $Ti_{12}Al_{12}$, $Ti_{11}ZrAl_{12}$ and $Ti_{12}Al_{11}Zr$ systems ($x = 4.17$ at%).

同样, 为了消除模型差异的影响, 把各个体系的态密度统一换算成与 Ti_8Al_8 体系对应的数据. 纯 γ -TiAl 体系以及 Zr 掺杂 γ -TiAl 体系的费米能级附近的电子态密度曲线如图 6 (a)—(d) 所示. 由图 6 可知, 各个体系在费米能级处的电子态密度均远大于 0. 这表明它们具有明显的电子导电性, 属于典型的金属导电性材料.

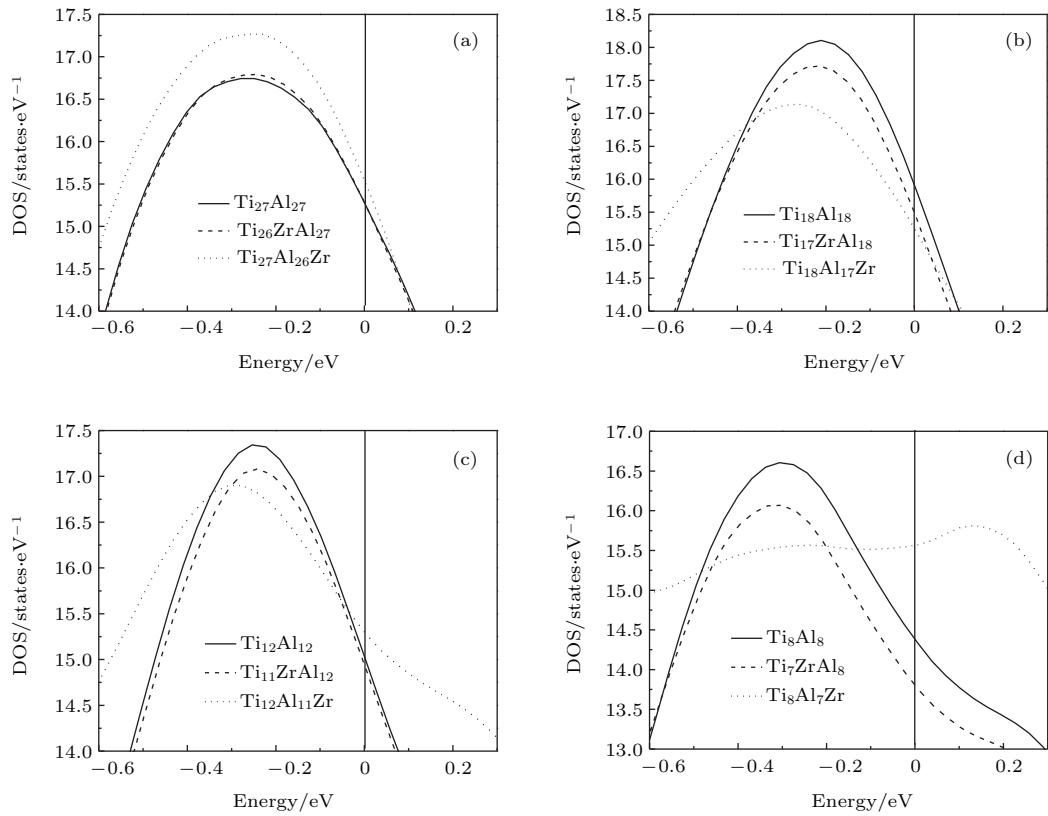


图6 Zr 掺杂 γ -TiAl 体系在费米能级附近的电子态密度 (a) $x = 1.85$ at%; (b) $x = 2.785$ at%; (c) $x = 4.17$ at%; (d) $x = 6.25$ at%

Fig. 6. The density of states of Zr doped γ -TiAl systems near Fermi energy: (a) $x = 1.85$ at%; (b) $x = 2.785$ at%; (c) $x = 4.17$ at%; (d) $x = 6.25$ at%.

文献 [35, 36] 的研究均表明, 对不同结构的体系, 费米能级处的电子态密度越小, 结构越稳定. 从图 6(a)、图 6(c) 和图 6(d) 可以看出, 在费米能级处 $Ti_{n-1}ZrAl_n$ 体系的电子态密度最小, Ti_nAl_n 体系的其次, $Ti_nAl_{n-1}Zr$ 体系的最大. 这显示 $Ti_{n-1}ZrAl_n$ 体系的稳定性较好; Ti_nAl_n 体系其次; $Ti_nAl_{n-1}Zr$ 体系稳定性较差. 这也进一步揭示替位掺杂时, Zr 原子更倾向于替代 Ti 原子. 结果还显示, 随着 Zr 浓度的升高, $Ti_{n-1}ZrAl_n$, Ti_nAl_n 和 $Ti_nAl_{n-1}Zr$ 三种体系的电子态密度的差值逐渐增大. 这表明 Zr 浓度越大, 对于体系的稳定性影响越大. 这些趋势都与前述的各个体系的形成能差异是一致的. 图 6(b) 中, $Ti_{17}ZrAl_{18}$ 体系的电子态密度最大, $Ti_{18}Al_{18}$ 体系的其次, $Ti_{18}Al_{17}Zr$ 体系的最小, 这显示 $Ti_{18}Al_{17}Zr$ 体系的稳定性较好. 这个结果与该类体系的形成能差异不一致, 可能是因为该结构模型的变化相对较大所致.

黄宇阳等 [27] 对 $Ti_{50}Al_{48}Zr_2$ 的实验研究表明, Zr 原子代替 TiAl 合金中的 Al 原子, 会使合金基

体的自由电子态密度升高, 参与形成金属键的自由电子数增加. 本文的计算结果表明, 各个 $Ti_nAl_{n-1}Zr$ (Ti_8Al_7Zr 除外) 体系都显示出费米面处电子态密度较纯 TiAl 体系增大, 因此可以与黄宇阳等的实验结果相互佐证. 由上文可以知道, $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 体系的延性最好. 电子态密度计算结果也显示费米面附近电子态密度升高, 有利于抑制合金脆性、改善延性. 因此, 重点研究该体系的电子态密度和重叠布居数, 以期深入了解电子性质, 以及电子分布对延性的影响. 图 7(a) 和图 7(b) 分别表示 $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 和 $Ti_{12}Al_{12}$ 体系在费米能级附近的总态密度, 分波态密度 (partial density of states, PDOS) 以及各原子的态密度.

表 3 给出了 Zr 替代 Al 原子位置处的重叠布居数和键长. 从表 3 可以看出, 与 $Ti_{12}Al_{12}$ 体系相比, $Ti_{12}Al_{11}Zr$ 中 Zr 原子与其最近邻基质 Ti 原子之间的重叠布居数为负值, 表明两者之间成反键, 共价结合明显减弱. 结合图 7(a) 和图 7(b) 可以看出, 费米能级附近的态密度主要由 Ti 的 3d 轨道电子贡

献, Al的3p和Zr的4d电子也有少部分贡献. 在费米能级处, Zr-4d电子和Ti-3d电子能量接近, 轨道杂化作用较强. Zr-4d电子取代部分Al-3p电子后, Zr-4d电子与其最近邻Ti-3d电子之间共价结合强度大为降低, 导致合金体系中的Ti—Al(Zr)键的平均强度明显减弱, 金属键强度增加, 提高了面间的可动性, 这对于改善合金延性有利.

表3 Zr掺杂 γ -TiAl和纯 γ -TiAl体系的重叠布居数
Table 3. Overlap population of Zr-doped and pure γ -TiAl systems.

体系	化学键	重叠布居数	键长/Å
Ti ₁₂ Al ₁₂	Al—Ti	0.12	2.865
Ti ₁₂ Al ₁₁ Zr	Zr—Ti	-0.09	2.897

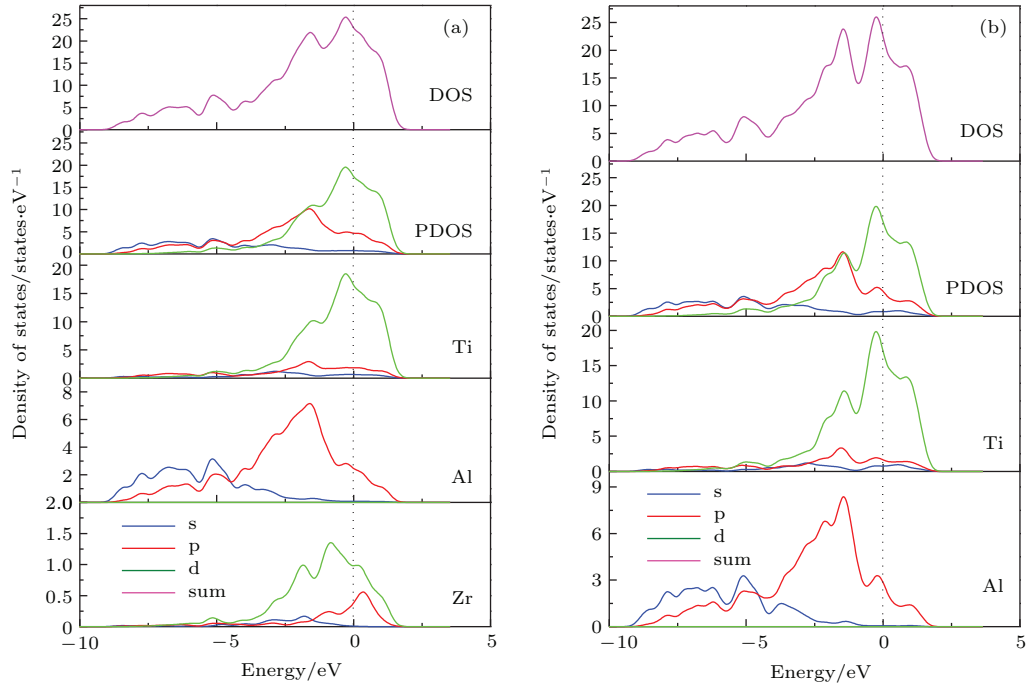


图7 (网刊彩色) Ti₁₂Al₁₁Zr和Ti₁₂Al₁₂体系在费米能级附近的电子态密度 (a) Ti₁₂Al₁₁Zr体系; (b) Ti₁₂Al₁₂体系

Fig. 7. (color online) The density of states of Ti₁₂Al₁₁Zr and Ti₁₂Al₁₂ systems near Fermi level: (a) Ti₁₂Al₁₁Zr system; (b) Ti₁₂Al₁₂ system.

4 结 论

综合以上各个Zr替位掺杂 γ -TiAl体系的几何结构及其稳定性、延性和电子性质的计算和分析, 可以得出以下结论: 1) 通过替位掺杂Zr, 可以调节 γ -TiAl基合金的立方度, 改变 γ -TiAl基合金的物理性能; 2) Zr替代Al原子, 会使轴比 R 减小, 从而提高合金的立方度, 进而改善其延性, 特别是掺杂浓度在1.85 at%—6.25 at%之间, 效果较好; 3) 根据形成能的计算分析可知, Zr原子倾向于替代Ti原子, 但也不可能替代Al原子, 在实际过程中, Zr掺入 γ -TiAl形成多样的掺杂体系, 这会对合金的性质产生重要影响; 4) 各个掺杂体系的能带结构显示其具有金属导电性; 5) 电子态密度和布居数显示, Zr

原子替代Al原子后, Zr原子与其邻近的Ti原子间的共价结合显著变弱, 金属键增强, 有利于改善材料的延性.

参考文献

- [1] Kunal K, Ramachandran R, Norman M W 2012 *Prog. Aerosp. Sci.* **55** 01
- [2] Helmut C, Svea M 2013 *Adv. Eng. Mater.* **15** 191
- [3] Peng C Q, Huang B Y, He Y H 1998 *Chin. J. Nonferr. Met.* **8** 11 (in Chinese) [彭超群, 黄伯云, 贺跃辉 1998 中国有色金属学报 **8** 11]
- [4] Lin J P, Zhang L Q, Song X P, Ye F, Chen G L 2010 *Mater. China* **29** 1 (in Chinese) [林均品, 张来启, 宋西平, 叶丰, 陈国良 2010 中国材料进展 **29** 1]
- [5] Liu D, Zhang L J, Mi L, Guo K, Xue X Y 2014 *Prog. Tita.* **31** 11 (in Chinese) [刘娣, 张利军, 米磊, 郭凯, 薛祥义 2014 钛工业进展 **31** 11]

- [6] Gilchrist A, Pollock T M 2001 *Structural Intermetallics* 2001 (Jackson Hole: TMS) p3
- [7] Liu C T, Kim Y W 1992 *Scr. Metall. Mater.* **27** 599
- [8] Li J S, Zhang T B, Chang H, Kou H C, Zhou L 2010 *Mater. China* **29** 1 (in Chinese) [李金山, 张铁邦, 常辉, 寇宏超, 周康 2010 中国材料进展 **29** 1]
- [9] Shu S L, Qiu F, Tong C Z, Shan X N, Jiang Q C 2014 *J. Alloys Compd.* **617** 302
- [10] Stroosmijder M F, Zheng N, Quadackers W J, Hofman R, Gil A, Lanza A 1996 *Oxid. Met.* **46** 19
- [11] Hao Y L, Yang R, Cui Y Y 2000 *Acta Mater.* **48** 1313
- [12] Hu Q M, Vitos L, Yang R 2014 *Phys. Rev. B* **90** 4109
- [13] Gouda M K, Nakamura K, Gepreel M A H 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 4905
- [14] Dang H L, Wang C Y, Yu T 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2838 (in Chinese) [党宏丽, 王崇愚, 于涛 2007 物理学报 **56** 2838]
- [15] Chen L 2010 *J. Xinyang Normal Univ.* **23** 57 (in Chinese) [陈律 2010 信阳师范学院学报 **23** 57]
- [16] Liu X K, Zheng Z, Liu C, Lan X H, Yin W 2012 *Mater. Rev.* **26** 115 (in Chinese) [刘显坤, 郑洲, 刘聪, 兰晓华, 尹伟 2012 材料导报 **26** 115]
- [17] Song Q G, Yan H Y, Kang J H, Song L L, Guo F J 2014 *Mater. Rev.* **28** 150 (in Chinese) [宋庆功, 闫洪洋, 康建海, 宋玲玲, 果福娟 2014 材料导报 **28** 150]
- [18] Song Q G, Yan H Y, Guo F J, Xu T Y, Kang J H, Hu X L 2014 *J. Func. Mater.* **19** 149 (in Chinese) [宋庆功, 闫洪洋, 果福娟, 徐霆耀, 康建海, 胡雪兰 2014 功能材料 **19** 149]
- [19] Kasthuber M, Rashkova B, Clemens H, Mayer S 2015 *Intermetallics* **63** 19
- [20] Klein T, Schachermayer M, Mendez-Martin F, Schoberl T, Rashkova B, Clemens H, Mayer S 2015 *Acta Mater.* **94** 205
- [21] Jiang M L 2014 *M. S. Dissertation* (Changsha: Zhongnan University) (in Chinese) [蒋孟玲 2014 硕士学位论文 (长沙: 中南大学)]
- [22] Liu Z C, Lin J P, Li S J, Chen G L 2002 *Intermetallics* **10** 653
- [23] Liu Y L, Li H, Wang S Q, Ye H Q 2009 *J. Mater. Res.* **24** 3165
- [24] Qiu C Z, Liu Y, Huang L, Zhang W, Liu B, Lu B 2012 *T. Nonferr. Metal Soc.* **22** 521
- [25] Hodge A M, Hsiung L M, Nieh T G 2004 *Scripta Mater.* **51** 411
- [26] Li H, Wang S Q, Ye H Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S224 (in Chinese) [李虹, 王绍青, 叶恒强 2009 物理学报 **58** S224]
- [27] Huang Y Y, Wu W M, Deng W, Zhong X P, Xiong L Y, Cao M Z, Long Q W 2000 *Chin. J. Nonferr. Met.* **10** 796 (in Chinese) [黄宇阳, 吴伟明, 邓文, 钟夏平, 熊良钺, 曹名洲, 龙期威 2000 中国有色金属学报 **10** 796]
- [28] Liu X K, Liu C, Zheng Z, Lan X H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087102
- [29] Chen G L, Lin J P 1999 *Physicalmetallurgy Basis of Ordered Intermetallic Compound Structure Materials* (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 (北京: 冶金工业出版社) 第285页]
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [31] Hao J M, Wen Y L, Zhang S M 1995 *J. Appl. Sci.* **04** 400 (in Chinese) [郝建民, 温业礼, 张世敏 1995 应用科学学报 **04** 400]
- [32] Kawabata T, Tamura T, Izumi O 1993 *Metal. Trans. A* **24** 141
- [33] Shang J X, Yu T B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1179 (in Chinese) [尚家香, 于潭波 2009 物理学报 **58** 1179]
- [34] Speight J G 2005 *Lange's Handbook of Chemistry* (16th Ed.) (Boston: McGraw-Hill Professional) Table 1.31
- [35] Xu J H, Freeman A J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11927
- [36] Carlsson A E, Meschter P J 1989 *J. Mater. Res.* **4** 1060

Impurity concentration effects on the structures, ductile and electronic properties of Zr-doped gamma-TiAl alloys*

Song Qing-Gong^{1)2)†} Qin Guo-Shun²⁾ Yang Bao-Bao¹⁾ Jiang Qing-Jie²⁾ Hu Xue-Lan²⁾

1) (*Institute of Low Dimension Material 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 18 June 2015; revised manuscript received 29 November 2015)

Abstract

This investigation aims at the Zr-doping in γ -TiAl alloy systems in which Ti (or Al) atoms are partly replaced and the impurity concentrations are 1/54, 1/36, 1/24 and 1/16 (molar ratio), respectively. The structural, energy, plastic and electronic properties of the alloys are calculated and studied by using the first-principles method based on the density functional theory and other physical theory. From geometry optimization results it is shown that doping with Zr can change the structural symmetry of the γ -TiAl systems. These results also suggest that the cubic degree of Zr-doped γ -TiAl alloys can be increased due to the Zr-substitution. For instance, the cubic degrees of $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr}$ and $\text{Ti}_{18}\text{Al}_{17}\text{Zr}$ systems are enhanced distinctly, which are positive for improving the mechanical properties of the alloys. The average formation energies obtained indicate that the Ti atom replaced by Zr can slightly decrease the formation energy of the system (< 0.003 eV/atom); while Zr substituting the Al atom can increase the formation energies of the systems (< 0.07 eV/atom). Accordingly, when Zr atoms are introduced in the γ -TiAl system, they tend to substitute Ti atoms, and can also substitute Al atoms with a certain possibility. Thus, various Zr-doped γ -TiAl regions can be produced in the system. The integral effects are of significance for improving the performance of the γ -TiAl based alloys by means of Zr-doping method. Comparing the axial ratios of Zr-doped γ -TiAl systems with that of pure γ -TiAl system, we find that Zr substituting Al atom can reduce the axial ratio of the Zr-doped alloys, which is responsible for the ductility of the materials. It should be mentioned that when the impurity concentration is in the range of 1.85 at%–6.25 at%, the doping effect will be most distinct and the axial ratio of the alloys is close to unity. It is expected that the $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr}$ system has a good ductility for its axial ratio equals to 1.007. The band structures of Zr-doped γ -TiAl systems show that they all have metallic conductivities. After Zr atom substitutes the Al atom in the γ -TiAl system, the intensity of covalent bond between Zr atom and its nearest neighbour Ti atoms in $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr}$ system reduces evidently and the bond length increases (0.032 Å), which is indicated by the obtained overlap population (decrease by 0.21) and the densities of states in the Zr-doped and pure γ -TiAl systems. These results in the decrease of average intensity of Ti—Al(Zr) bonds and the increase of metallic bonds in $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{Zr}$ system, which is an important factor for improving the ductility of γ -TiAl based alloys.

Keywords: Zr-doped γ -TiAl, crystal structure, ductility, electronic property

PACS: 61.66.Dk, 61.50.Ah, 62.20.fk, 68.65.-k

DOI: 10.7498/aps.65.046102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51201181).

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