

金属元素掺杂对TiAl合金力学性能的影响

王海燕 胡前库 杨文朋 李旭升

Influence of metal element doping on the mechanical properties of TiAl alloy

Wang Hai-Yan Hu Qian-Ku Yang Wen-Peng Li Xu-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 077101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.077101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.077101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I7>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

阳离子空位磁矩起因探讨

Study on magnetic moment of cation-vacancy

物理学报.2015, 64(17): 176101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.176101>

He 离子辐照 6H-SiC 引入缺陷的光谱研究

Spectra study of He-irradiation induced defects in 6H-SiC

物理学报.2014, 63(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.216101>

沉淀剂对 ZnO 压敏陶瓷缺陷结构和电气性能的影响

The effects of precipitant on the defect structures and properties of ZnO varistor ceramics

物理学报.2013, 62(22): 226103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226103>

Er<sup>3+</sup> 在 KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub> 晶体中的选择替位对上转换发光光谱的影响

Influence of site-selective doping of Er<sup>3+</sup> on the upconversion spectra in KPb<sub>2</sub>Br<sub>5</sub>

物理学报.2013, 62(21): 216101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216101>

氮掺杂的金刚石磁性研究

The magnetism study of N-doped diamond

物理学报.2013, 62(16): 166102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.166102>

## 金属元素掺杂对TiAl合金力学性能的影响\*

王海燕 胡前库† 杨文朋 李旭升

(河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454000)

(2015年12月17日收到; 2016年1月21日收到修改稿)

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了金属元素  $X$  ( $X$  分别表示 V, Nb, Ta, Cr, Mo 和 W) 掺杂对 TiAl 合金性能的影响. 研究发现, 掺杂可以有效减小合金的各向异性, 增强 Ti-Al 原子间的相互作用, 同时增强金属键性, 减弱共价键性, 有利于塑性变形. 在相同的压力下, 不同的掺杂浓度和掺杂元素对体积的影响不同. 通过计算不同掺杂体系的弹性常数、体弹模量和剪切模量可知: 当掺杂浓度为 6.25% 时, 相对于 V, Nb 和 Ta, Cr, Mo 和 W 掺杂能较好地改善 TiAl 金属间化合物的韧性; 当掺杂浓度为 12.5% 时, 相对其他掺杂元素 Mo 的强化作用最强. 从 Mo 掺杂后 TiAl 体系的分波态密度和电荷密度图, 发现 Mo 和 Ti 原子发生强烈的 s-s, p-p, d-d 电子相互作用, 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.

关键词: TiAl 合金, 掺杂, 力学性能, 第一性原理

PACS: 71.20.Lp, 61.72.-y, 62.20.-x, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.65.077101

## 1 引言

TiAl 基合金室温模量大, 抗蠕变性能好, 使用温度可望达到 900 °C 以上, 与 Ni 基高温合金相当, 但其密度远低于 Ni 基合金, 因此一直被人们认为是理想的新型航空航天和发动机高温结构材料<sup>[1,2]</sup>. 掺杂一直被认为是改善合金性能的有效途径. TiAl 基合金的组织 and 性能极大地依赖于第三合金元素, 添加 2 at.% 的 Cr, Mn, V 等过渡族元素能改善 TiAl 基合金的塑性; 掺杂 Nb 元素有利于提高 TiAl 基合金的高温抗氧化性能; 少量 C, Si, Mo, W 等元素可以提高合金的抗蠕变能力; 添加 B 元素能改善合金在高温条件下的结构稳定性, 并且可以细化晶粒<sup>[3]</sup>. 这种传统研究合金元素对 TiAl 基合金性能影响的实验-测试-总结规律的“炒菜”法, 预见性不强, 耗费人力、物力、财力, 并且研究周期长. 为了改变这种落后的研究方法, 国内外众多学者希

望能在理论的指导下研制出具有特定目标性能的合金, 并对其组织、结构和性能加以预测. 在微观结构与力学性能的关系方面取得了一些可喜成果, 例如, Greenberg 等<sup>[4,5]</sup>从电子尺度分析得到 TiAl 基合金的脆性本质来源于 Ti 原子周围电子云分布的不对称性, 揭示了 Ti 原子的 d-d 键在 (001) 面可以形成刚性构架, 导致 TiAl 合金中的 Pearls 力各向异性及其本质脆性和屈服应力与温度的反常关系. 通过掺杂第三元素 (如 Mn) 可以强化 Ti-Ti 键 d-d 电子的相互作用, 同时减弱 Ti-Al 键 d-p 电子的相互作用, 从而提高其延展性<sup>[6]</sup>. 越来越多的学者认识到 TiAl 基合金的力学性能与其微观电子结构密切相关.

随着计算机的高速发展, 第一性原理计算在合金研究领域取得了不错的研究成果<sup>[7,18]</sup>, 例如成功分析了化学键对力学性能的影响<sup>[7]</sup>, 研究了二元合金的结构、成键、磁性和电子结构性质<sup>[8-10]</sup>, 发现合金的结构稳定性以及成键性质与电子的能带

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11404099, 51271073) 和河南理工大学杰出青年基金 (批准号: J2014-05) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hqk@hpu.edu.cn

结构密切相关. Jahnátek 等<sup>[11]</sup>详细研究了 Al<sub>3</sub>(V, Ti) 合金的原子间成键、弹性以及力学性质, 发现了合金处于最大应力状态时的成键特点, 但并不是所有合金都具有这样的特点. 另一方面, 第一性原理对三元合金的研究中, 主要涉及了结构、弹性性质以及不同组分的合金元素对电子结构和弹性性质的影响<sup>[12-17]</sup>. 这些理论计算结果让人们更好地从微观世界认识 TiAl 合金的力学性能.

综上所述, 调整成分、控制组织等对 TiAl 力学性能影响的物理机理尚不清楚, 在改善某一性能的同时常常会损失部分其他相关性能, 综合力学性能难以平衡. 本文利用第一性原理方法从微观电子结构入手, 研究金属元素  $X$  ( $X$  分别表示 V, Nb, Ta, Cr, Mo 和 W) 掺杂对 TiAl 基合金力学性质的影响机理, 为改善 TiAl 基合金的性能提供理论支持.

## 2 计算方法和模型

文中计算采用基于密度泛函理论的赝势平面波方法, 平面波截断能为 350 eV, 交换关联能采用广义梯度近似, 交换关联势取 Perdew-Burke-Ernzerhof<sup>[18]</sup>形式, 并采用超软赝势<sup>[19]</sup>, 分别把 Ti 原子的 3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>2</sup>4s<sup>2</sup>, Al 原子的 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup> 作为价电子, 其他轨道电子视为芯电子. 自洽计算时总能量收敛设为  $5.0 \times 10^{-7}$  eV/atom.

TiAl 金属间化合物属于面心立方结构, 空间群为  $P4/mmm$ . 分别选取由 32 个、16 个和 8 个原子组成的  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$  和  $1 \times 2 \times 1$  超晶胞作为计算模型, 如图 1 所示, 对应的体系原子数分别为 32, 16 和 8, 对应的掺杂比例约为 3.125%, 6.25% 和 12.5%.

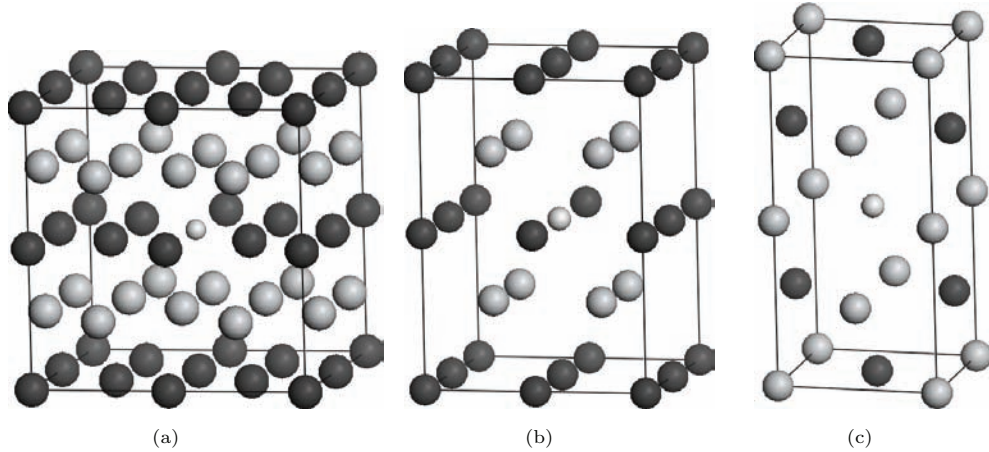


图 1 计算体系的超晶胞模型 (a)  $2 \times 2 \times 2$ ; (b)  $2 \times 2 \times 1$ ; (c)  $1 \times 2 \times 1$ ; 黑色、灰色和中心小球分别表示 Al, Ti 和掺杂原子  $X$

Fig. 1. Supercell models of calculation systems: (a)  $2 \times 2 \times 2$ ; (b)  $2 \times 2 \times 1$ ; (c)  $1 \times 2 \times 1$ . The black, gray and center balls denote Al, Ti and doping atom  $X$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 掺杂位置

通常来讲, 合金化原子在合金体系中的位置有晶格取代和间隙填充两种. 由于体系中掺杂原子半径较大, 间隙填充比较困难, 通常以晶格取代的形式存在于晶格中. 为了判断掺杂原子  $X$  ( $X$  分别表示 V, Nb, Ta, Cr, Mo 和 W) 是优先占据 TiAl 体系中 Al 原子还是 Ti 的位置, 分别计算两种掺杂体系的结合能, 结合能的差值  $\Delta E_b$  可以反映掺杂原子的占位情况<sup>[20]</sup>.  $\Delta E_b$  如下式:

$$\begin{aligned} \Delta E_b &= E_b(\text{TiAl} \rightarrow \text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}X) \\ &\quad - E_b(\text{TiAl} \rightarrow \text{Ti}_{15}\text{Al}_{16}X) \\ &= E_{\text{tot}}(\text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}X) - E_{\text{tot}}(\text{Ti}_{15}\text{Al}_{16}X) \\ &\quad - E_{\text{tot}}(\text{Ti}) + E_{\text{tot}}(\text{Al}), \end{aligned} \quad (1)$$

其中, 下标 b 和 tot 分别表示体系的结合能和总能;  $E_{\text{tot}}(\text{Ti})$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{Al})$  和  $E_{\text{tot}}(X)$  分别表示独立 Ti, Al 和掺杂原子  $X$  的能量. 分别计算 Al 原子和 Ti 原子被掺杂原子  $X$  取代后体系总能量以及独立原子的能量, 可以得到两种掺杂体系的结合能差值, 从而判断掺杂原子优先占位情况. 本文在计算单个原子的能量时晶格常数取 10 Å, 计算结果为

$E(\text{Ti}) = -1597.21 \text{ eV}$ ,  $E(\text{Al}) = -52.78 \text{ eV}$ . 表 1 是掺杂金属元素 V, Nb, Ta, Cr, Mo 和 W 分别占据 Al 和 Ti 原子时的体系结合能差值,  $\Delta E_{b1}$ ,  $\Delta E_{b2}$  和  $E_{b3}$  分别对应  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$  和  $1 \times 2 \times 1$  超晶胞 TiAl 体系. 从表 1 可以看出, 体系的结合能均为负值, 也就是说掺杂元素替换 Al 原子后得到的体系结合能更低, 因此掺杂原子更容易占据 Al 原子的位置.

表 1 不同金属元素掺杂分别占据 Al 原子和 Ti 原子时的体系结合能差值,  $X$  表示掺杂原子,  $\Delta E_{b1}$ ,  $\Delta E_{b2}$  和  $\Delta E_{b3}$  分别表示  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$  和  $1 \times 2 \times 1$  超晶胞 TiAl 体系结合能差值

Table 1. Binding energy differences of different metals doping systems, which Al and Ti atoms are occupied respectively.  $X$  represents doping atom,  $\Delta E_{b1}$ ,  $\Delta E_{b2}$  and  $\Delta E_{b3}$  represent binding energy differences of  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$  and  $1 \times 2 \times 1$  supercell systems of TiAl.

$X$	$\Delta E_{b1}/\text{eV}$	$\Delta E_{b2}/\text{eV}$	$\Delta E_{b3}/\text{eV}$
V	-2.35	-1.76	-1.72
Nb	-2.08	-2.03	-1.66
Ta	-2.07	-1.57	-1.68
Cr	-2.42	-2.10	-1.88
Mo	-2.52	-1.84	-1.93
W	-2.61	-1.25	-2.00

表 2 不同金属原子  $X$  掺杂后  $\text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}X$ ,  $\text{Ti}_8\text{Al}_7X$  和  $\text{Ti}_4\text{Al}_3X$  体系的晶格常数以及变化的百分比

Table 2. Lattice parameters and various percentage of  $\text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}X$ ,  $\text{Ti}_8\text{Al}_7X$  and  $\text{Ti}_4\text{Al}_3X$  systems after different metal atoms doping.

	$X$	$a$	$a\%$	$b$	$b\%$	$c$	$c\%$	$c/a$
$\text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}X$	V	3.998	-0.12	3.998	-0.12	4.067	0.25	1.015
	Nb	4.010	0.17	4.010	0.17	4.070	0.32	1.015
	Ta	4.012	0.22	4.012	0.22	4.077	0.50	1.016
	Cr	4.008	0.12	4.008	0.12	4.039	-0.44	1.008
	Mo	4.015	0.30	4.015	0.30	4.037	-0.49	1.006
	W	4.018	0.37	4.018	0.37	4.034	-0.57	1.004
$\text{Ti}_8\text{Al}_7X$	V	4.060	1.83	4.060	1.83	3.930	-4.22	0.968
	Nb	4.110	3.09	4.110	3.09	3.909	-4.73	0.951
	Ta	4.116	3.24	4.116	3.24	3.915	-4.58	0.951
	Cr	4.027	1.00	4.027	1.00	3.961	-3.46	0.984
	Mo	4.084	2.43	4.084	2.43	3.909	-4.73	0.957
	W	4.081	2.36	4.081	2.36	3.918	-4.51	0.960
$\text{Ti}_4\text{Al}_3X$	V	4.107	2.57	4.239	6.27	3.684	-9.73	0.897
	Nb	4.134	3.25	4.293	7.62	3.742	-8.31	0.905
	Ta	4.154	3.75	4.304	7.90	3.744	-8.26	0.901
	Cr	4.253	6.22	4.222	5.84	3.492	-14.43	0.821
	Mo	4.249	6.12	4.286	7.45	3.553	-12.94	0.836
	W	4.261	4.41	4.290	7.55	3.547	-13.09	0.832

### 3.2 掺杂体系的结构

不同元素掺杂后  $\text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}X$ ,  $\text{Ti}_8\text{Al}_7X$  和  $\text{Ti}_4\text{Al}_3X$  体系的晶格常数  $a$ ,  $b$ ,  $c$  和  $c/a$ , 以及变化的百分比  $a\%$ ,  $b\%$  和  $c\%$ , 如表 2 所列. 在  $\text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}X$  体系中, 可以看出不同类型的掺杂原子对结构的影响不尽相同. Cr, Mo 和 W 掺杂后使得体系的晶格常数  $a$  和  $b$  变大, 而  $c$  变小, 从而对应的  $c/a$  减小; Nb 和 Ta 掺杂后, 体系的晶格常数  $a$ ,  $b$  和  $c$  均变大, 但是相对于  $a$  和  $b$  来说,  $c$  增大得更多, 因此对应的  $c/a$  增大; 只有 V 掺杂使得晶格常数  $a$  和  $b$  减小了 1.2%. 综上所述, 发现在  $\text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}X$  体系中, 也就是掺杂比例为 3.125% 时, 掺杂原子对体系结构的影响在 5% 以内. V, Nb 和 Ta 掺杂后, 使得体系  $c/a$  增大; Cr, Mo 和 W 掺杂后, 体系的  $c/a$  减小, 即  $c/a \approx 1.00$ , 掺杂体系近似为立方结构. 结构的变化有可能激发新的滑移系, 有利于提高材料的延性. 当掺杂浓度为 6.25% 和 12.5% 时, 对应的掺杂体系为  $\text{Ti}_8\text{Al}_7X$  和  $\text{Ti}_4\text{Al}_3X$ , 结构参数出现了规律性的变化, 即掺杂体系的晶格常数  $a$  和  $b$  均增大, 而  $c$  减小, 所以对应的  $c/a$  减小, 因此掺杂浓度越大,  $c/a$  减小得越多.



综上所述,发现当掺杂浓度为3.125%时,不同元素掺杂后,体系的晶格常数  $c > a$ ; 当掺杂浓度为12.5%时,体系的晶格常数  $c < a$ . 也就是说存在一个临界掺杂浓度,位于3.125%和12.5%之间,使得掺杂体系的晶格常数  $a = c$ .  $c/a$ 值随着掺杂比例的增加呈现减小的趋势. 由于  $c/a$ 值减小可使晶体的各向异性降低,增强Ti-Al原子间的相互作用,同时可有效地减弱TiAl合金的共价键性,增强金属键性,因此掺杂有利于改善TiAl合金的塑性.

### 3.3 掺杂体系的状态方程

本文计算的不同压强下掺杂体系(a)  $Ti_{16}Al_{15}X$ , (b)  $Ti_8Al_7X$  和 (c)  $Ti_4Al_3X$  的压强与相对体积  $V/V_0$  的关系如图2所示,其中  $V_0$  是零压下TiAl超晶胞体积,相对体积均随着压强的增大而减小. 当掺杂浓度为3.125%时(即  $Ti_{16}Al_{15}X$ ),在相同压力下, V 和 Cr 掺杂后,相对体积减小,即该体系更容易压缩; Nb, Ta, Mo 和 W 掺杂对TiAl的压强与相对体积的关系影响不大. 当掺杂浓度为6.25%时(即  $Ti_8Al_7X$ ),同样在相同压强下, V 和 Cr 掺杂后,相对体积减小,该体系更容易压缩;不同的是Ta掺杂后,在相同压强下,相对体积增大,使得体系更难压缩; Nb, Mo 和 W 掺杂对体系的相对体积影响较小. 当掺杂浓度为12.5%时,相同压强下不同类型原子掺杂对TiAl体系的相对体积有较大影响, V 和 Cr 掺杂后,相对体积减小,相同压强下相对体积分别减小约1.5%和3%.

### 3.4 金属元素掺杂TiAl体系的弹性性质

材料的弹性性质反映材料的刚度和结构稳定性,决定了晶体对于外力的响应,是研究材料本构关系的重要内容. TiAl为  $L1_0$  型超点阵结构,晶体的弹性常数有6个独立变量,根据(2)和(3)式可以得到四方晶系晶体的体弹模量  $B$ 、剪切模量  $G$  以及  $B/G$ , 不同元素掺杂后体系的弹性常数、体弹模量、剪切模量以及体弹模量与剪切模量比值的计算结果如表3和表4所列.

$$B = 1/9(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}), \quad (2)$$

$$G = 1/15(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}). \quad (3)$$

在此基础上,可以通过Pugh判据<sup>[21]</sup>来判断不同类型金属元素掺杂对TiAl金属间化合物塑性变化的影响. Pugh判据的基本准则:当温度在其熔点温度的1/3以下时,材料抵御塑性变形的能力与剪切模量  $G$  成正比,而断裂强度与体弹模量  $B$  成正比,且体弹模量与剪切模量的比值 ( $B/G$ ) 反映了金属塑性变形能力,即  $B/G$  值越高,材料的延性越好.

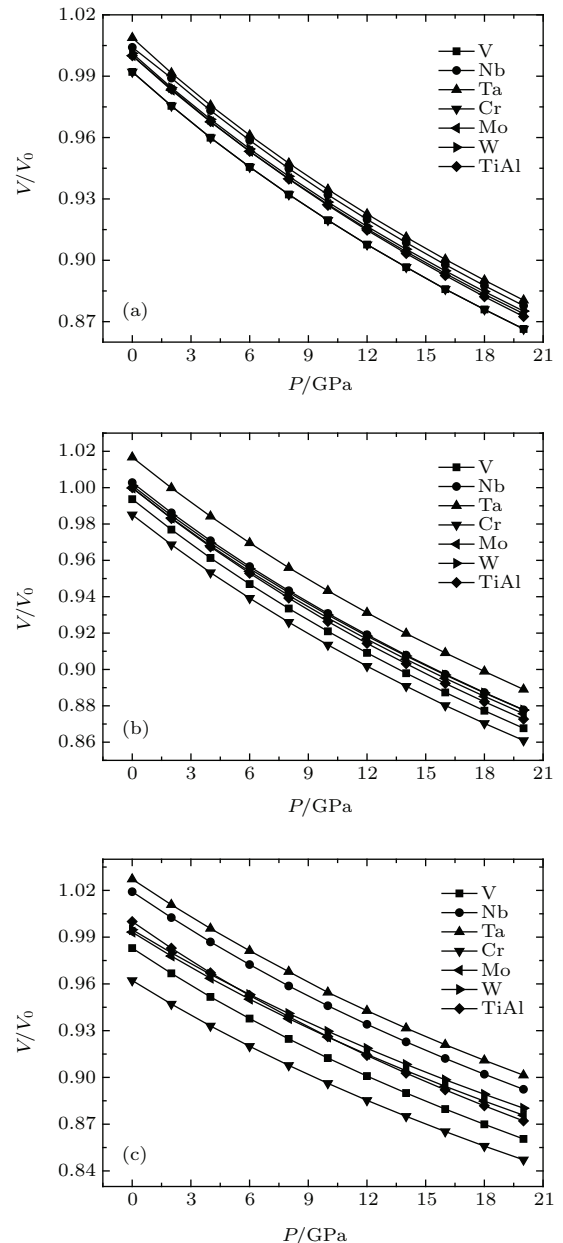


图2 不同压强下掺杂体系 (a)  $Ti_{16}Al_{15}X$ , (b)  $Ti_8Al_7X$  和 (c)  $Ti_4Al_3X$  的压强  $P$  与相对体积  $V/V_0$  的关系, 其中  $V_0$  是零压下TiAl超晶胞体积

Fig. 2. The relations between pressure  $P$  and relative volume  $V/V_0$  of doped systems of (a)  $Ti_{16}Al_{15}X$ , (b)  $Ti_8Al_7X$  and (c)  $Ti_4Al_3X$  under different pressure.  $V_0$  represents supercell volume of TiAl under zero pressure.

表3 不同金属元素掺杂后  $Ti_8Al_7X$  体系的弹性常数  $C_{ij}$ 、体弹模量  $B$ 、剪切模量  $G$  以及  $B/G$

Table 3. The elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$  and  $B/G$  of  $Ti_8Al_7X$  system after different metals doping.

Supercell	$C_{11}/GPa$	$C_{12}/GPa$	$C_{13}/GPa$	$C_{33}/GPa$	$C_{44}/GPa$	$C_{66}/GPa$	$B/GPa$	$G/GPa$	$B/G$
$Ti_8Al_8$	221.4	33.6	78.5	180.0	111.0	43.1	111.6	81.9	1.36
$Ti_8Al_7V$	201.2	45.5	99.9	130.2	107.4	44.3	113.7	70.9	1.60
$Ti_8Al_7Nb$	219.7	47.4	81.2	184.9	111.6	41.4	115.9	80.5	1.44
$Ti_8Al_7Ta$	204.5	48.1	96.8	144.2	107.6	51.9	115.2	74.2	1.55
$Ti_8Al_7Cr$	198.0	51.8	95.2	146.4	105.1	39.7	114.1	70.0	1.63
$Ti_8Al_7Mo$	199.1	56.3	97.8	141.1	102.0	49.1	115.9	69.8	1.66
$Ti_8Al_7W$	202.9	56.2	100.4	130.1	105.4	53.3	116.7	71.4	1.63

表4 不同金属元素掺杂后  $Ti_4Al_3X$  体系的弹性常数  $C_{ij}$ 、体弹模量  $B$ 、剪切模量  $G$  以及  $B/G$

Table 4. The elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$  and  $B/G$  of  $Ti_4Al_3X$  system after different metals doping.

Supercell	$C_{11}/GPa$	$C_{12}/GPa$	$C_{13}/GPa$	$C_{33}/GPa$	$C_{44}/GPa$	$C_{66}/GPa$	$B/GPa$	$G/GPa$	$B/G$
$Ti_4Al_4$	180.6	82.2	77.9	181.9	111.2	68.2	113.2	78.5	1.44
$Ti_4Al_3V$	173.7	56.3	115.2	134.9	92.3	49.7	117.3	59.9	1.96
$Ti_4Al_3Nb$	167.5	61.9	119.5	135.2	90.0	50.9	119.1	57.5	2.07
$Ti_4Al_3Ta$	175.4	56.3	122.7	139.0	91.5	50.1	121.5	59.1	2.05
$Ti_4Al_3Cr$	183.1	52.2	129.5	129.9	100.8	28.4	124.3	58.3	2.13
$Ti_4Al_3Mo$	157.6	57.2	138.2	137.8	93.8	29.5	124.5	51.4	2.42
$Ti_4Al_3W$	174.7	57.0	138.4	146.3	102.8	30.3	129.2	57.9	2.23

表3是当掺杂浓度为6.25%时,体系的弹性常数、体弹模量和剪切模量的计算结果.从表3可以看出,金属原子掺杂后体系的弹性常数 $C_{11}$ 和 $C_{33}$ (Nb原子掺杂除外)减小,弹性常数 $C_{12}$ 和 $C_{13}$ 均增大,而弹性常数 $C_{44}$ 和 $C_{66}$ 基本上保持不变.从不同掺杂体系的体弹模量 $B$ 和 $G$ 来看,掺杂对体弹模量影响不大,但是不同程度地减小了剪切模量,相应地 $B/G$ 值变大.根据Pugh判据,发现金属元素Cr, Mo和W掺杂后, $B/G$ 的值增加较大.也就是说,相对于V, Nb和Ta, Cr, Mo和W掺杂能较好地改善TiAl金属间化合物的延性.当掺杂浓度为12.5%时,结果如表4所示,掺杂对弹性常数的影响规律基本类似,但是相对于掺杂浓度为6.25%时, $B/G$ 的值增加较大.例如Mo,当Mo的掺杂浓度从6.25%增加到12.5%时, $B/G$ 的值增加约53%.因此V, Nb, Ta, Cr, Mo和W掺杂具有韧化TiAl金属间化合物的作用,相对来说,Mo的韧化作用最强.

### 3.5 掺杂体系的电子结构

为了进一步分析掺杂原子对TiAl基合金体系力学性质影响的微观机理,本文计算了掺杂体系的

电子态密度和电荷密度.从结构和弹性性质的计算结果可以发现,金属元素掺杂对TiAl合金力学性能的影响定性上是类似的,Mo原子相对其他五种金属元素对体系的力学性质影响较大,因此本文以金属Mo掺杂为例,研究不同掺杂浓度时其体系电子结构和电荷密度的变化,分析掺杂对体系力学性能的影响.

#### 3.5.1 掺杂体系的电子态密度

图3是Mo掺杂前后TiAl晶胞,  $1 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞体系的Al, Ti和Mo原子中s, p和d电子的分波态密度(PDOS).可以看出,金属元素Mo掺杂前后Al原子的电子态密度受到的影响相对较小.当掺杂浓度为3.125%时,Ti原子的p电子峰位略微向高能级的方向移动,Mo原子的p电子的峰位明显向高能级方向移动,在掺杂体系中的PDOS峰明显比在纯Mo合金中的峰窄,峰强度也明显增大.p电子在峰位、峰形和峰强方面的明显变化均表明Mo原子和最邻近Ti原子的p电子之间发生了p-p电子相互作用而成键,使得峰位有了偏移,价电子离域性变小,峰变窄.对于费米能级处各原子d电子PDOS峰中,Ti原子d电子的峰位略往低能级移动,峰值减小,离域性

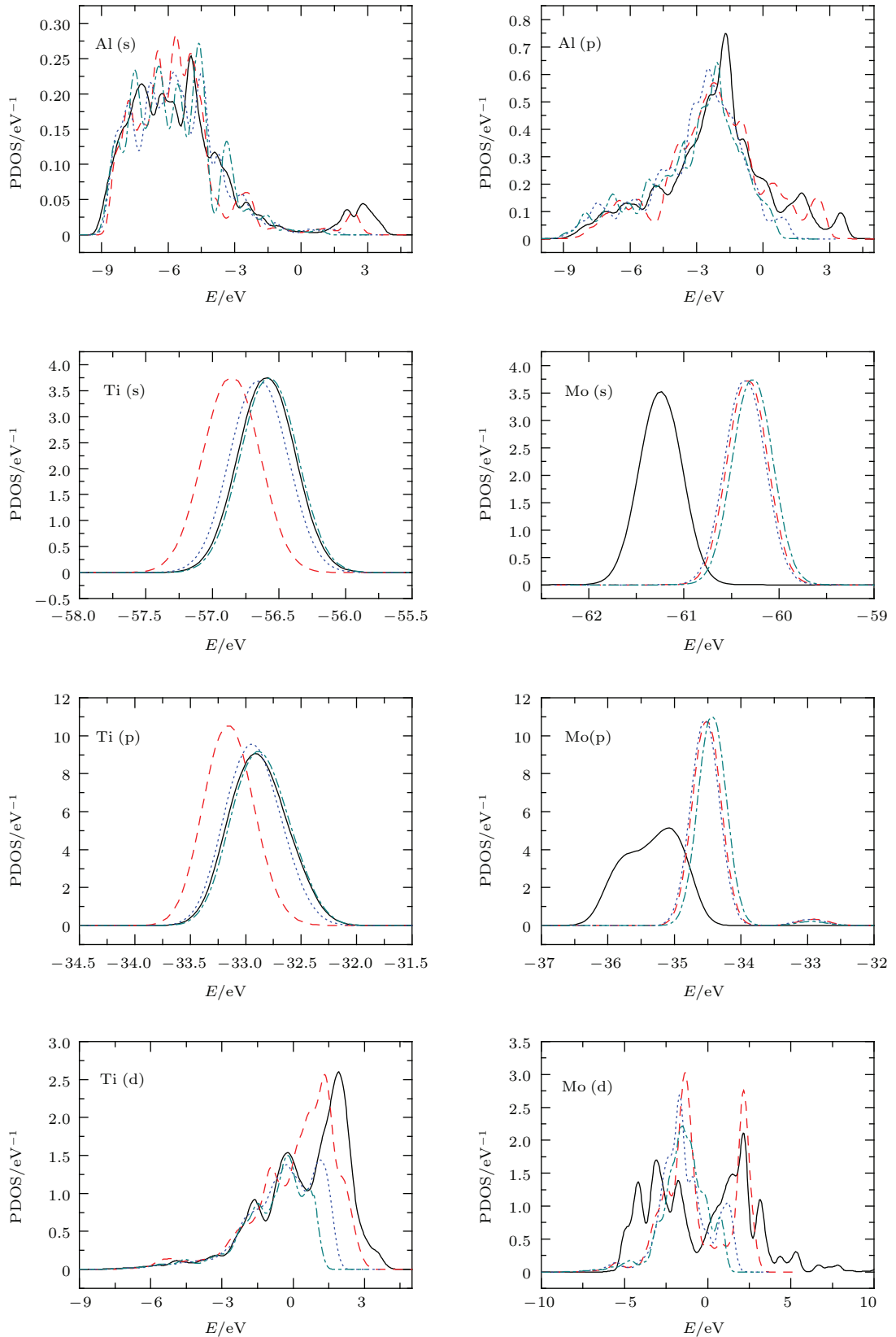


图3 (网刊彩色) Mo 掺杂前后不同掺杂体系的 Al, Ti 和 Mo 原子中 s, p 和 d 电子的 PDOS 图, 图中实线、划线、点线、点划线分别表示 TiAl 晶胞,  $1 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 2$  超晶胞的分波态密度

Fig. 3. (color online) Partial densities of states of different systems with and without Mo doping. The solid, dash, dot and dash dot patterns denote the partial densities of states of the primitive cell of TiAl and supercells:  $1 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 1$ ,  $2 \times 2 \times 2$ .

变小, 而 Mo 原子的变化较大, 主峰向高能级方向移动至费米能级处, 峰强度有所增加, 峰变窄. 这说明 Mo 原子添加到 TiAl 合金中后与邻近的 Ti 原子中的 d 电子发生了 d-d 电子相互作用, 峰强度增加, 电子被束缚, 离域性变小, 峰变窄. 当掺杂浓度为 6.25% 时, Ti 原子 s 电子的峰位向低能级移动了约 0.1 eV, Ti 原子的 p 电子、Mo 原子 s, p 电子的 PDOS 峰的变化和浓度为 3.125% 时的变化趋势类似, 随着浓度的增加, 峰位有所移动, 峰强度也随之有所增加. 当掺杂浓度为 12.5% 时, Ti, Mo 原子的 s 电子变化都十分明显, Ti 原子 s 电子的峰位向低能级移动了约 0.5 eV, Mo 原子 s 电子的峰位向高能级移动了大约 1 eV, 峰强度也有所增大, 这说明 Ti 原子和 Mo 原子的 s 电子之间发生了明显的 s-s 电子相互作用. Ti 原子 p 电子的峰位也向低能级移动了

约 0.5 eV, 峰强度也明显增大, 能级变窄; Mo 原子的 p 电子变化与掺杂浓度为 6.25% 时的 PDOS 峰几乎一样. 这说明添加 Mo 原子后, Ti 原子的 p 电子与周围邻近电子相互作用较强, 局域性更强, 峰变窄. Ti 原子 d 电子的峰位向低能级移动了约 1 eV, 能级变窄; Mo 原子的 d 电子较掺杂浓度为 3.125% 和 6.25% 的峰强度有明显增大, 能级也较掺杂前变小. 这说明掺杂后 Ti 原子的 d 电子发生了明显的 d-d 电子相互作用, 峰强增大, 离域性变小, 能级变窄, 成键电子数目增多, 各原子相互作用更强, 更有利于晶体结构的稳定.

### 3.5.2 掺杂体系的电荷密度

通过电荷密度图, 可以看出成键前后电荷转移的具体空间分布, 直观分析体系中各原子的成键情况. 图 4 是 Mo 掺杂前后体系密排面 (110) 上的电荷

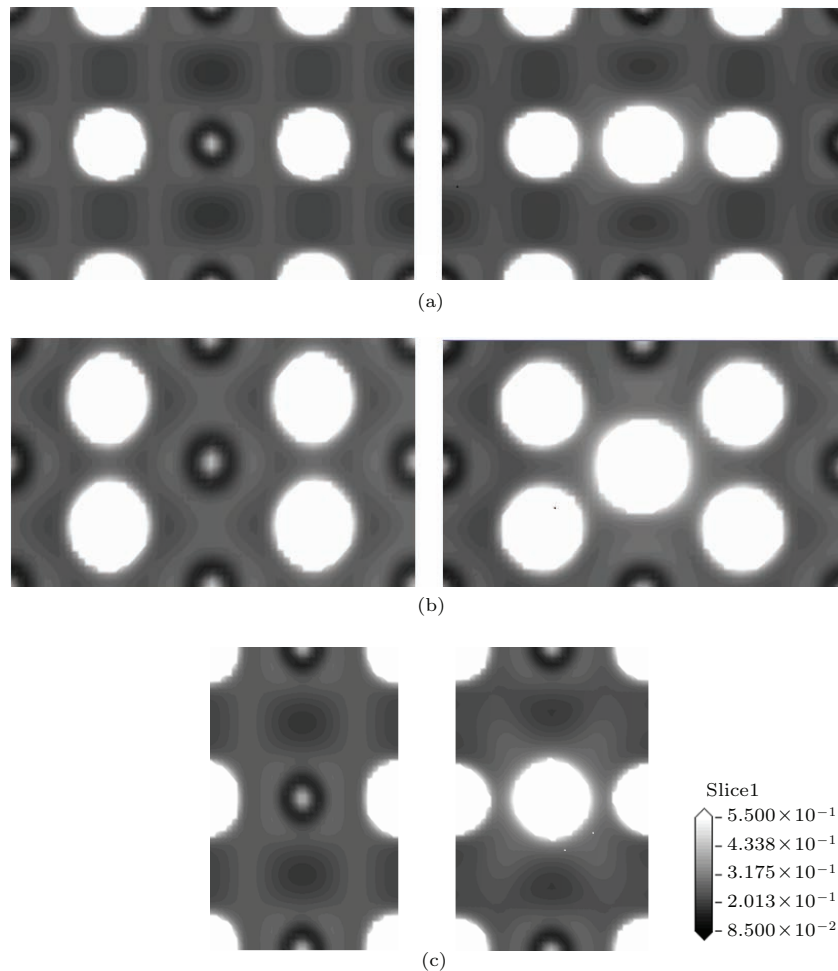


图 4 Mo 掺杂前后不同掺杂体系 (110) 面的电荷密度图 (a), (b) 和 (c) 分别为  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$  和  $1 \times 2 \times 1$  超晶胞的电荷密度, 左图、右图分别为掺杂前、掺杂后的电荷密度图

Fig. 4. Electron densities of (110) plane of pure and Mo doping different systems. The panels (a), (b) and (c) denote the electron densities of supercells:  $2 \times 2 \times 2$ ,  $2 \times 2 \times 1$  and  $1 \times 2 \times 1$ , the left and right chart denote the electron densities of with and without Mo doping.



分布. 可以看出, 与纯 TiAl 相比, Mo 掺杂后, 与近邻原子间的电荷密度明显增加, 这说明 Mo 原子与近邻合金原子发生了明显的相互作用, 原子间的键合能力增强, 这一结果与电子态密度结果相符合. 而且在掺杂浓度为 3.125%—12.5% 之间, 随着掺杂浓度的增加, 掺杂原子与邻近原子的电荷密度也随之增加. 综上所述, Mo 原子掺杂后增加了它与邻近合金原子的键合作用, 提高了电荷密度, 增加了产生 Ti 原子和 Al 原子点缺陷所需要的能量. 这将在一定程度上束缚合金中的 Ti 原子和 Al 原子的迁移, 有利于增强合金的稳定性和强度, 掺杂浓度的增加也使这种趋势越来越明显. 这种变化也与电子态密度计算的结果相一致.

## 4 结 论

本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了金属元素  $X$  ( $X$  分别表示 V, Nb, Ta, Cr, Mo 和 W) 掺杂对 TiAl 结构及力学性质的影响. 通过掺杂体系结合能的计算, 发现金属元素更容易占据 Al 原子的位置, 当金属元素掺杂浓度从 3.125% 到 12.5% 的变化过程中, 体系的晶格常数从  $c > a$  变为  $c < a$ . 也就是说, 存在一个临界掺杂浓度, 位于 3.125% 和 12.5% 之间, 使得掺杂体系的晶格常数  $a = c$ .  $c/a$  值减小可使晶体的各向异性降低, 增强 Ti-Al 原子间的相互作用, 同时可有效地减弱共价键性, 也就意味着 TiAl 合金金属键增强, 进而有利于塑性变形. 当掺杂浓度不同时, 在相同的压力下, 不同的掺杂元素对体积的影响不同. 相对来说, Nb, Ta, Mo 和 W 掺杂对 TiAl 的压强与相对体积的关系影响不大, 而 V 和 Cr 掺杂后, 同样压力下使 TiAl 体系更容易压缩.

根据计算得到的掺杂体系的弹性常数、体弹模量和剪切模量, 发现当掺杂浓度为 6.25% 时, 金属元素 Cr, Mo 和 W 掺杂后,  $B/G$  的值增加较大. 也就是说, 相对于 V, Nb 和 Ta, Cr, Mo 和 W 掺杂能较好地改善 TiAl 金属间化合物的延性. 当掺杂浓度为 12.5% 时, 掺杂对弹性常数的影响规律基本类似, 但是相对于掺杂浓度为 6.25% 时,  $B/G$  的值增加较大. 因此, V, Nb, Ta, Cr, Mo 和 W 掺杂具有韧化 TiAl 金属间化合物的作用. 而 Mo 的掺杂浓度

从 6.25% 增加到 12.5%,  $B/G$  的值增加约 53%, 相对于其他掺杂元素 Mo 的韧化最强. 通过计算不同浓度 Mo 掺杂后 TiAl 体系的分波态密度和电荷密度图, 发现 Mo 和 Ti 原子发生强烈的 s-s, p-p, d-d 电子相互作用, 并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.

## 参考文献

- [1] Rananujan R V 2000 *Int. Mater. Rev.* **45** 217
- [2] Chen Y Y, Kong F T, Han J C, Chen Z Y, Tian J 2005 *Intermetallics* **13** 263
- [3] Appel F, Oehring M 2005  $\gamma$ -Titanium Aluminide Alloys: Alloy Design and Properties // *Titanium and Titanium Alloys-Fundamentals and Applications* (Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co KGaA) pp114–120
- [4] Greenberg B A 1989 *Scripta Metall.* **23** 631
- [5] Greenberg B F, Amismov V I, Gornostirev Yu N, Taluts G G 1988 *Scripta Metall.* **22** 859
- [6] Morinaga M, Saito J, Yukawa N, Adachi H 1990 *Acta Metall. Mater.* **38** 25
- [7] Chubb S R, Papaconstantopoulos D A, Klein B M 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12120
- [8] Nozawa K, Ishii Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 226406
- [9] Froideval A, Iglesias R, Samaras M, Schuppler S, Nagel P, Grolimund D, Victoria M, Hoffelner W 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 237201
- [10] Tse J S, Frapper G, Ker A, Rousseau R, Klug D D 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 4472
- [11] Jahnátek M, Krajčí, Hafner J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 024101
- [12] Music D, Schneider J M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 174110
- [13] Nenghabi E N, Myles C W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 205203
- [14] Hu Q M, Yang R, Lu J M, Wang L, Johansson B, Vitos L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 224201
- [15] Song Q G, Qin G S, Yang B B, Jiang Q J, Hu X L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 046102 (in Chinese) [宋庆功, 秦国顺, 杨宝宝, 蒋清杰, 胡雪兰 2016 物理学报 **65** 046102]
- [16] Zhu G L, Shu D, Dai Y B, Wang J, Sun B D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S210 (in Chinese) [祝国梁, 疏达, 戴永兵, 王俊, 孙宝德 2009 物理学报 **58** S210]
- [17] Liu X K, Liu C, Zheng Z, Lan X H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087102
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [20] Shang J X, Yu X Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2380 (in Chinese) [尚家香, 喻显扬 2008 物理学报 **57** 2380]
- [21] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823

# Influence of metal element doping on the mechanical properties of TiAl alloy\*

Wang Hai-Yan Hu Qian-Ku<sup>†</sup> Yang Wen-Peng Li Xu-Sheng

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

( Received 17 December 2015; revised manuscript received 21 January 2016 )

## Abstract

TiAl alloy has attracted significant attention as a candidate material with high melting temperature, low density, relatively high hardness and excellent corrosion resistance, good oxidation and creep resistance at high temperatures. The inherent brittleness at low temperatures is by far the greatest hurdle that prevents it from being widely used in industries. Doping has long been considered as an effective way to improve the performance of alloy. The properties of TiAl alloy are highly dependent on the third alloying element. Although the mechanical properties of TiAl alloy are improved to a certain extent by adjusting the composition, to date the physical mechanism has been still unclear. In this paper, from the microscopic electronic structure the influence of metal element  $X$  ( $X$  represents V, Nb, Ta, Cr, Mo and W) doping on the mechanical properties of TiAl alloy is studied by first-principle method.

The first-principle calculations presented here are based on electronic density-functional theory framework. The ultrasoft pseudopotentials and a plane-wave basis set with a cut-off energy of 350.00 eV are used. The generalized gradient approximation refined by Perdew and Zunger is employed for determining the exchange-correlation energy. Brillouin zone is set to be within  $8 \times 8 \times 8$   $k$  point mesh generated by the Monkhorst-Pack scheme. The self-consistent convergence of total energy is at  $5.0 \times 10^{-7}$  eV/atom. The supercell ( $2 \times 2 \times 2$ ), ( $2 \times 2 \times 1$ ) and ( $1 \times 2 \times 1$ ) are selected as a computational model.

According to the calculated structural parameters of the doped systems, we find that the lattice constant ratio  $c/a$  decreases with the increase of doping ratio, correspondingly the anisotropy of crystal reduces. The interactions between Ti and Al atoms are enhanced. Under the same pressure, the influences of doping concentration and type of doping element on volume are different. According to the obtained elastic constants, bulk moduli and shear moduli of doping systems, we find that with a doping concentration of 6.25%, Cr, Mo and W doping can improve the toughness of TiAl alloy more than V, Nb and Ta doping. For a doping concentration of 12.5%, the toughening effect of Mo is the strongest in all the six doping elements. The strong s-s, p-p and d-d electron interactions exist between the Ti and Mo atom, which is verified by the results of partial electron density of state and charge density. The strong interaction caused by doping restricts effectively the migration of Ti and Al atom. It is beneficial to enhance the stability and strength of the TiAl alloy.

In summary, starting from the microscopic electronic structure we find that doping can effectively reduce the anisotropy of TiAl alloy, enhance the interaction between Ti and Al atoms, weaken covalent bond energy, enhance metal bond energy and then promote the plastic deformation of TiAl alloy. The results can provide theoretical support for improving the performances of TiAl based alloys.

**Keywords:** TiAl alloy, doping, mechanical properties, first-principles

**PACS:** 71.20.Lp, 61.72.-y, 62.20.-x, 31.15.A-

**DOI:** 10.7498/aps.65.077101

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11404099, 51271073) and Funds of Outstanding Youth of Henan Polytechnic University, China (Grant No. J2014-05).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hqk@hpu.edu.cn](mailto:hqk@hpu.edu.cn)