

基于密度泛函理论的La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系结构延性与电子性质

宋庆功 赵俊普 顾威风 甄丹丹 郭艳蕊 李泽朋

Ductile and electronic properties of La-doped gamma-TiAl systems based on density functional theory

Song Qing-Gong Zhao Jun-Pu Gu Wei-Feng Zhen Dan-Dan Guo Yan-Rui Li Ze-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 066103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.066103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I6>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于固溶体短程序结构的团簇式合金成分设计方法

A cluster-formula composition design approach based on the local short-range order in solid solution structure

物理学报.2017, 66(2): 026102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.026102>

Mg-Y-Cu 合金长周期有序相热力学稳定性及其电子结构的第一性原理研究

First-principles study of the thermodynamic stabilities and electronic structures of long-period stacking ordered phases in Mg-Y-Cu alloys

物理学报.2016, 65(23): 236101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236101>

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>

杂质浓度对 Zr 替位掺杂  $\gamma$ -TiAl 合金的结构延性和电子性质的影响

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

物理学报.2016, 65(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046102>

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>

# 基于密度泛函理论的La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系 结构延性与电子性质\*

宋庆功<sup>1)2)†</sup> 赵俊普<sup>1)</sup> 顾威风<sup>1)</sup> 甄丹丹<sup>2)</sup> 郭艳蕊<sup>1)</sup> 李泽朋<sup>1)</sup>

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)

(2016年11月9日收到; 2016年12月10日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算研究了La替代Ti或Al且掺杂浓度分别为1.85 at.%, 2.78 at.%, 4.17 at.%, 6.25 at.%, 8.33 at.%, 12.5 at.%的 $\gamma$ -TiAl合金的晶体结构、稳定性和延性等性质. 结果显示, 杂质La浓度 $x \leq 12.5$  at.%, 各个体系均具有较好的能量稳定性, 即在一定条件下它们是可以实验制备的, 且掺杂合金体系的密度 $< 4.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . La掺杂引起晶格参量变化进而导致合金体系的轴比发生变化. La的低浓度( $x \leq 6.25$  at.%)掺杂使合金体系的轴比相对纯 $\gamma$ -TiAl更接近于1, 这对于改善材料的延性极为有利, 其中 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 体系的轴比最接近于1, 预报其延性最佳. 通过对比 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 和 $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$ 体系的布居数、电荷密度和电子态密度, 发现 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 体系延性改善的电子因素为: 掺杂使体系内Al(Ti)原子轨道上的电子重新分布, Ti-d轨道和Al-p轨道的电子数均减小, 可被p-d杂化轨道局域化的电子数减小, p-d轨道杂化键强度降低, 从而使位错移动的阻力减少, 延性得以明显改善. 电子重新分布改变了部分化学键的性质, 部分Al—Ti共价键转化为Al—La离子键, 部分Ti—Ti共价键转化为Ti—La金属键, 它们的共价性及方向性明显降低, 材料金属性增强. 在掺杂体系中Al—Al键的平均强度减弱, Al—Ti键和Ti—Ti键的平均强度增强, 三者的强度差异明显减小, 晶体结构的各向异性程度降低.

**关键词:** La掺杂 $\gamma$ -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.66.066103

## 1 引言

TiAl合金因具有高比强度、较好的抗氧化性和抗蠕变性能以及低密度而成为航空航天、汽车发动机领域的新一代关键材料<sup>[1,2]</sup>. 研究表明, 由 $\gamma$ 相和 $\alpha_2$ 相组成的双相TiAl合金综合性能优良, 是研究开发的热点之一<sup>[3]</sup>. 制约该类合金材料压力加工及其应用的瓶颈是延性不足, 特别是作为主要成分的 $\gamma$ -TiAl室温塑性较期望值仍有一定差距<sup>[3,4]</sup>. 为了改善该类合金材料的室温延性, 研究者们进行了合金成分<sup>[5,6]</sup>、晶体结构<sup>[7,8]</sup>、组织结构<sup>[9-11]</sup>、变形亚结构<sup>[12,13]</sup>等多层次跨尺度的综合研究. 研究表明,

添加合金元素是改善该类合金延性的有效途径之一<sup>[14,15]</sup>, 例如, 添加V, Cr, Mn和Nb等均可改善双相TiAl合金的延性. 最近, 通过掺杂稀土元素来改善金属间化合物延性的方法也引起了人们的关注<sup>[16]</sup>. 例如, 徐福松等<sup>[17]</sup>通过机械合金化制备并经退火处理得到Ti-Al-La三元合金. 他们由X射线衍射及透射电子显微镜分析确认: 添加微量的La可使 $\text{D0}_{22}$ 结构的 $\text{TiAl}_3$ 在退火过程中转变为具有高对称性的 $\text{L1}_2$ 立方结构. 这将会使该合金的室温脆性得到有效抑制. Hadi等<sup>[18]</sup>实验研究表明, 添加少量的La能提高Ti-43.5Al-4Nb-1Mo-0.1B合金的流变应力峰值, 特别是在试样内添加0.2 at.%的

\* 国家自然科学基金(批准号: 11304380)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 3122014K001)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

La时,可使试样在900 °C和1000 °C时的流变应力峰值分别增加14%和44%. 陈仕奇等<sup>[19]</sup>成功制备了成分均匀的Ti-48Al- $x$ La合金( $x = 0, 0.2 \text{ at.}\%, 0.5 \text{ at.}\%, 1.0 \text{ at.}\%, 1.5 \text{ at.}\%, 2.0 \text{ at.}\%$ ),并且发现,适量的La可使TiAl合金的延性提高一倍. 其原因是:加入La促使基体中形成弥散的La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子,有助于降低TiAl中的氧含量,并且杂质La可使显微组织均匀细化;但过多的La会导致合金中形成粗大的氧化物粒子和气孔、合金性能恶化. 事实上,关于稀土元素掺杂对TiAl合金结构与性质影响的研究刚刚开始,许多微观机理问题尚不清楚、有待探讨. 例如,对Ni基合金,稀土元素能够提升其高温综合力学性能已经被证实,而对TiAl合金相关的研究报道则相对较少<sup>[16]</sup>. 因此,对稀土元素掺杂TiAl基合金体系的理论研究,特别是探索La与基质原子相互作用的微观机理,对于加快该类材料的研发具有重要的理论意义和技术价值.

众所周知,合金材料的性质决定于其微观结构,而微观结构与电子性质紧密相关. 为了纯化稀土元素在合金体系中的作用,本文以La掺杂 $\gamma$ -TiAl合金系列为研究对象,在密度泛函理论基础上研究合金体系的晶体结构及其稳定性、延性(脆性)、电子性质与掺杂浓度的关联性,探索该类合金延性与电荷分布、化学键性质的内在关系. 纯净的 $\gamma$ -TiAl属于金属间化合物,其原子间结合既有金属键特性,又有共价键特性,使其同时兼有金属的韧性及陶瓷的耐高温特性. 1991年,Greenberg等<sup>[20]</sup>从电子尺度研究发现,TiAl合金中Ti原子周围电子云分布的不对称性使(0 0 1)晶面上的Ti原子之间形成的d—d共价键刚性架构,导致Peierls-Nabarro力各向异性,阻碍位错运动,增加合金产生塑性变形的难度. Moringa等<sup>[21]</sup>研究表明,TiAl晶体中存在Al-p(Al原子的3p轨道)与Ti-d(Ti原子的3d轨道)轨道杂化的方向性键合,使材料的剪切强度提高,进而造成其室温延性较差,并且通过掺杂第三元素来增强Ti—Ti键、减弱Al—Ti键,可以改善合金的延性. Eberhart等<sup>[22]</sup>认为电荷分布的各向异性是造成TiAl合金室温脆性的本质原因. 最近,秦永和和乔英杰<sup>[23]</sup>通过第一性原理研究,预报La或Sm在TiAl合金中均更倾向于替代Al原子,并预测Ti<sub>8</sub>Al<sub>7</sub>La的延性优于Ti<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>体系,但他们没有研究Ti<sub>7</sub>Al<sub>8</sub>La体系的延性,更未涉及浓度较低的La掺杂体系. 关于La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的深

入研究,特别是关于La与基质原子Ti和Al相互作用的微观机理,以及La掺杂的适合浓度范围等尚需深入探讨.

最近,计算模拟方法的作用再次引起材料研究者的高度关注<sup>[24]</sup>. 可以说,以前瞻性结构设计和性能预测为前端,以实验制备研发、性能验证为后端的新型研究范式越来越得到业界认可,这对于研发新型材料具有重要作用<sup>[25]</sup>. 本文关于La掺杂 $\gamma$ -TiAl系列合金的计算与理论研究旨在为该类合金材料的实验研究揭示微观机理、提供理论依据.

## 2 模型构建与计算过程

### 2.1 结构模型构建

纯 $\gamma$ -TiAl为L1<sub>0</sub>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,实验报道的晶格常量 $a_0 = b_0 = 0.398 \text{ nm}$ , $c_0 = 0.404 \text{ nm}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ <sup>[26]</sup>,如图1(a)所示. 为便于研究,将该四方结构视为由两个简单四方格子相互嵌套而成,其最小结构单元的晶格参量 $a_1 = b_1 = 0.283 \text{ nm}$ , $c_1 = 0.407 \text{ nm}$ ,如图1(b)所示.

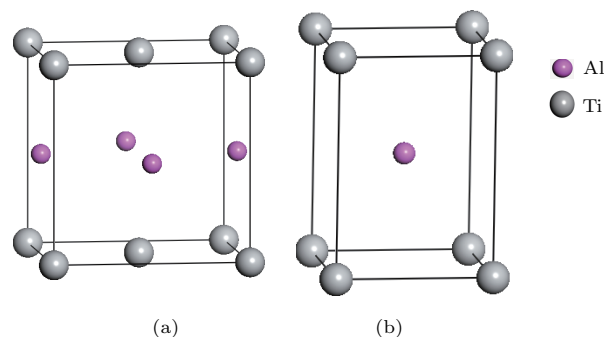


图1 (网刊彩色)  $\gamma$ -TiAl结构模型 (a) L1<sub>0</sub>结构单元; (b)简单四方结构单元

Fig. 1. (color online) The structural models of  $\gamma$ -TiAl: (a) L1<sub>0</sub> unit cell; (b) simple tetragonal unit cell.

为了研究 $\gamma$ -TiAl基合金性质与杂质La浓度的关联性,在简单四方结构单元基础上构建 $2 \times 2 \times 1$ , $3 \times 2 \times 1$ , $2 \times 2 \times 2$ , $3 \times 2 \times 2$ , $3 \times 3 \times 2$ 和 $3 \times 3 \times 3$   $\gamma$ -TiAl超胞,分别用一个La替代Ti原子,形成6个掺杂体系: Ti<sub>3</sub>LaAl<sub>4</sub>, Ti<sub>5</sub>LaAl<sub>6</sub>, Ti<sub>7</sub>LaAl<sub>8</sub>, Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>, Ti<sub>17</sub>LaAl<sub>18</sub>, Ti<sub>26</sub>LaAl<sub>27</sub>,即Ti<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Al( $x = 12.5 \text{ at.}\%, 8.33 \text{ at.}\%, 6.25 \text{ at.}\%, 4.17 \text{ at.}\%, 2.78 \text{ at.}\%, 1.85 \text{ at.}\%$ ),如图2所示. 同理,

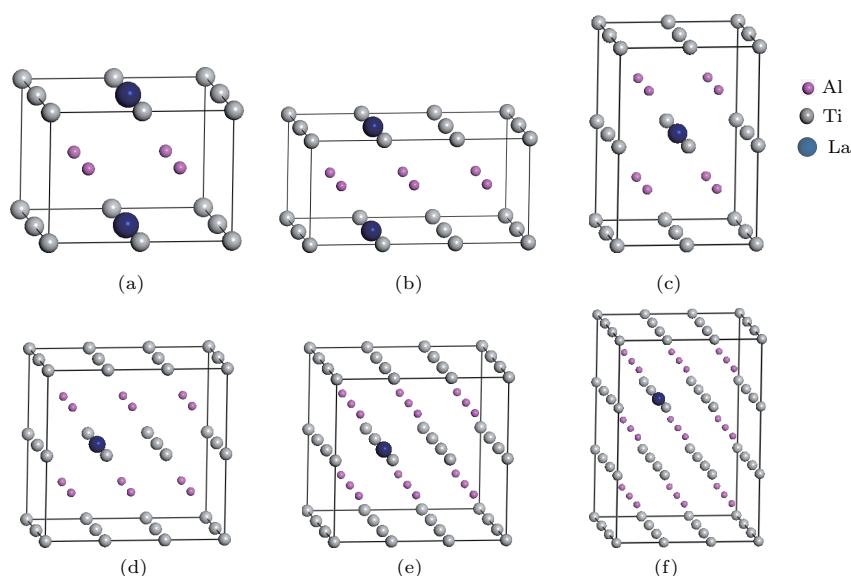


图2 (网刊彩色) 掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的结构模型 (a)  $\text{Ti}_3\text{LaAl}_4$ ; (b)  $\text{Ti}_5\text{LaAl}_6$ ; (c)  $\text{Ti}_7\text{LaAl}_8$ ; (d)  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ ; (e)  $\text{Ti}_{17}\text{LaAl}_{18}$ ; (f)  $\text{Ti}_{26}\text{LaAl}_{27}$

Fig. 2. (color online) The structural models of La-doped  $\gamma$ -TiAl systems: (a)  $\text{Ti}_3\text{LaAl}_4$ ; (b)  $\text{Ti}_5\text{LaAl}_6$ ; (c)  $\text{Ti}_7\text{LaAl}_8$ ; (d)  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ ; (e)  $\text{Ti}_{17}\text{LaAl}_{18}$ ; (f)  $\text{Ti}_{26}\text{LaAl}_{27}$ .

用一个La替代Al原子, 形成6个掺杂体系  $\text{TiAl}_{1-x}\text{La}_x$  ( $x = 12.5 \text{ at.}\%$ ,  $8.33 \text{ at.}\%$ ,  $6.25 \text{ at.}\%$ ,  $4.17 \text{ at.}\%$ ,  $2.78 \text{ at.}\%$ ,  $1.85 \text{ at.}\%$ ). 针对这12个La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系研究其结构和性质, 特别是化学键性质、电子性质及其影响。

## 2.2 计算方法与过程

本文工作采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 并结合物理与化学理论方法进行. 计算方案采用平面波赝势方法, 使用CASTEP (Cambridge serial total energy package) 软件包, 利用高性能计算集群完成计算. 首先设计数种计算方案对纯 $\gamma$ -TiAl体系进行几何结构优化, 并将优化计算结果与报道的实验结果对比, 再选取相对误差较小的计算方案. 本文选取晶格参量相对误差均小于1.5%的计算研究方案, 具体包括: 采用广义梯度近似, 选取Perdew-Burke-Ernzerhof泛函为交换关联能; 采用超软赝势来描述离子实与价电子之间的相互作用. 原子Al, Ti和La的价电子组态分别选取为 $3s^23p^1$ ,  $3s^23p^63d^24s^2$ 和 $5s^25p^65d^16s^2$ . 平面波截断能设置为350 eV, 布里渊区 $k$ 点分别设置为:  $4 \times 4 \times 6$  (8个原子的晶胞),  $3 \times 4 \times 6$  (12个原子的晶胞),  $4 \times 4 \times 3$  (16个原子的晶胞),  $3 \times 4 \times 3$  (24个原子的晶胞),  $3 \times 3 \times 3$  (36个原子的晶胞) 以及  $3 \times 3 \times 2$  (54个原子的晶胞). 迭代计算的收敛标准为: 原子能量变化量  $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ ; 原子相互

作用力  $0.01 \text{ eV/nm}$ ; 原子最大位移  $5.0 \times 10^{-5} \text{ nm}$ ; 应力  $0.02 \text{ GPa}$ .

对各个La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系和纯 $\gamma$ -TiAl体系, 均采用拟Newton算法进行几何结构优化, 直至达到收敛标准. 然后计算各个优化的晶体体系的结构参量、总能量、布居数、电子态密度(DOS)、电荷分布等, 在此基础上进行理论分析与讨论。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体的几何性质和密度

优化得到的 $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}_{1-x}\text{La}_x$  ( $x = 1.85 \text{ at.}\%$ ,  $2.78 \text{ at.}\%$ ,  $4.17 \text{ at.}\%$ ,  $6.25 \text{ at.}\%$ ,  $8.33 \text{ at.}\%$ ,  $12.5 \text{ at.}\%$ ) 体系和纯 $\gamma$ -TiAl体系的晶格参量、空间群和密度见表1.

表1显示,  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ ,  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{11}\text{La}$ ,  $\text{Ti}_5\text{LaAl}_6$  和  $\text{Ti}_6\text{Al}_5\text{La}$  体系的空间群为 $Pmmm$ , 属于正交晶系. 原因是采用的 $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$  (或 $\text{Ti}_6\text{Al}_6$ ) 超胞晶格参量为 $3a_1$ 和 $2b_1$ , 掺杂后体系的对称性必然发生改变. 为便于对比分析, 表1中已将其中各个体系的晶格参量折合成与 $\gamma$ -TiAl最小结构单元对应的量值. 对属于正交晶系的4个体系, 晶格参量 $b$ 与 $a$ 相对误差小于3.6%, 以后均按四方晶系处理. 为便于后续讨论, 也将各体系的轴比 $R$  ( $R$ 为 $L1_0$ 结构的晶格参量 $c_0$ 与 $a_0$ 之比) 也列于表1中.

表1 La掺杂与纯 $\gamma$ -TiAl体系的几何性质和密度  
Table 1. The geometrical properties and densities of La-doped and pure  $\gamma$ -TiAl systems.

体系	$x/\text{at.}\%$	$a/\text{nm}$	$b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	空间群	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	轴比
$\gamma$ -TiAl	0	0.2819	0.2819	0.4119	$P4/mmm$	3.8154	1.0332
	1.85	0.2853	0.2853	0.4101	$P4/mmm$	3.8938	1.0164
	2.78	0.2866	0.2866	0.4109	$P4/mmm$	3.9325	1.0138
$\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}$	4.17	0.2898	0.2881	0.4108	$Pmmm$	3.9930	1.0024
	6.25	0.2911	0.2911	0.4148	$P4/mmm$	4.0734	1.0076
	8.33	0.3033	0.2926	0.4085	$Pmmm$	4.1244	0.9524
	12.5	0.3049	0.3049	0.4090	$P4/mmm$	4.2642	0.9485
$\text{TiAl}_{1-x}\text{La}_x$	1.85	0.2855	0.2855	0.4082	$P4/mmm$	3.9446	1.0110
	2.78	0.2862	0.2862	0.4107	$P4/mmm$	4.0046	1.0147
	4.17	0.2872	0.2906	0.4099	$Pmmm$	4.0868	1.0092
	6.25	0.2942	0.2942	0.4055	$P4/mmm$	4.2060	0.9746
	8.33	0.2959	0.2986	0.4054	$Pmmm$	4.3371	0.9688
	12.5	0.3050	0.3050	0.4045	$P4/mmm$	4.5397	0.9378

晶格参量 $p$ 与La浓度 $x$ 的关系曲线如图3所示. 结合图3与表1易知: 对 $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}$ 和 $\text{TiAl}_{1-x}\text{La}_x$ 两系列, 晶格参量 $a$ 随 $x$ 变化较显著, 最大增量分别为8.16%和8.19%;  $c$ 随 $x$ 变化较小, 最大增量绝对值仅分别为0.70%和0.18%. 这一现象表明, La掺杂对于调控掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的轴比 $R$ 极为有利.

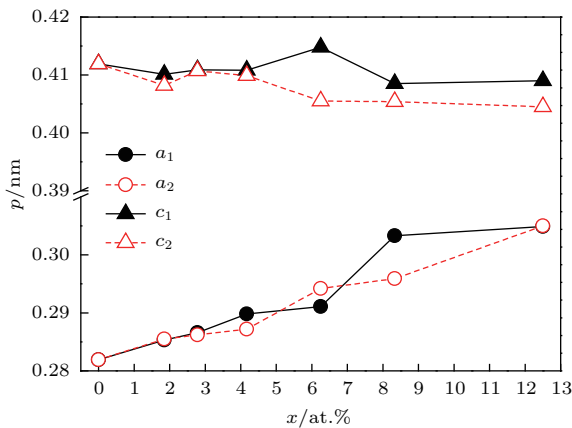


图3 (网刊彩色) La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的 $p$ - $x$ 曲线  
Fig. 3. (color online) The  $p$ - $x$  curves of La-doped  $\gamma$ -TiAl systems.

在航空航天领域, 低密度材料备受青睐. 本文计算得到纯 $\gamma$ -TiAl体系的密度为 $3.8154 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,

与实验结果符合. 尽管La掺杂使 $\gamma$ -TiAl合金体系的密度均有增加, 但其密度仍在 $4.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以下, 远小于Ni基合金的密度( $7.9\text{--}8.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )<sup>[3]</sup>, 因而密度优势明显.

### 3.2 能量稳定性

晶体材料的可制备性和室温稳定性是材料研发的关键. 原子平均形成能 $E^f$ 是晶体体系能量稳定性的标志, 较低的 $E^f$ 预示体系具有较好的稳定性<sup>[27]</sup>. 对于La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系, 其原子平均形成能可表示为

$$E^f = \frac{E^t - mE_{\text{Ti}} - nE_{\text{Al}} - lE_{\text{La}}}{N}, \quad (1)$$

(1)式中,  $E^t$ 是几何优化后晶胞的总能量, 各个体系的 $E^t$ 见表2;  $E_{\text{Ti}}$ ,  $E_{\text{Al}}$ 和 $E_{\text{La}}$ 为各个元素在单质情况下完全弛豫后的单原子能量, 它们分别为 $-1603.0999$ ,  $-56.3896$ 和 $-862.4466 \text{ eV}$ ;  $m$ ,  $n$ ,  $l$ 分别表示晶胞中Ti, Al和La的原子数;  $N$ 为晶胞中的原子总数. 根据(1)式计算得到各个体系的原子平均形成能, 如表2所列.

由表2易知, 各个La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的总能量和原子平均形成能均为负值, 表明它们均具有较

表2 La掺杂与纯 $\gamma$ -TiAl体系的能量性质

Table 2. The energy properties of La-doped and pure  $\gamma$ -TiAl systems.

System	$x/\text{at.}\%$	$E^t/\text{eV}$	$E^f/\text{eV}$
$\gamma$ -TiAl	0	-13282.7868	-0.4341
Ti <sub>26</sub> LaAl <sub>27</sub>	1.85	-44087.9146	-0.4139
Ti <sub>17</sub> LaAl <sub>18</sub>	2.78	-29144.3615	-0.3946
Ti <sub>11</sub> LaAl <sub>12</sub>	4.17	-19182.0844	-0.3693
Ti <sub>7</sub> LaAl <sub>8</sub>	6.25	-12540.5814	-0.3324
Ti <sub>5</sub> LaAl <sub>6</sub>	8.33	-9220.1945	-0.3259
Ti <sub>3</sub> LaAl <sub>4</sub>	12.5	-5899.4873	-0.2728
Ti <sub>27</sub> Al <sub>26</sub> La	1.85	-45633.4442	-0.3921
Ti <sub>18</sub> Al <sub>17</sub> La	2.78	-30690.0202	-0.3653
Ti <sub>12</sub> Al <sub>11</sub> La	4.17	-20727.4894	-0.3149
Ti <sub>8</sub> Al <sub>7</sub> La	6.25	-14085.8493	-0.2423
Ti <sub>6</sub> Al <sub>5</sub> La	8.33	-10765.3869	-0.1994
Ti <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> La	12.5	-7444.6867	-0.0840

好的能量稳定性, 即在一定实验条件下 Ti<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>-Al, TiAl<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub> ( $x = 1.85 \text{ at.}\%$ ,  $2.78 \text{ at.}\%$ ,  $4.17 \text{ at.}\%$ ,  $6.25 \text{ at.}\%$ ,  $8.33 \text{ at.}\%$ ,  $12.5 \text{ at.}\%$ ) 体系均可以实验制备并能稳定存在的. 随着杂质浓度的增加, La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的原子平均形成能升高、能量稳定性降低. 这意味着高浓度La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的制备条件较为苛刻. 在同一杂质浓度 $x$ 情况下,  $E^f(\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}) < E^f(\text{TiAl}_{1-x}\text{La}_x)$ . 这表明, Ti<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Al体系的能量稳定性高于TiAl<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>体系, 即La原子替位掺杂时, 它替代Ti原子的概率大于替代Al原子的概率. 事实上, La倾向于替代Ti原子的现象可用置换固溶规律进行解释, Ti与La原子的共价半径 ( $r_{\text{La}} = 0.169 \text{ nm}$ ,  $r_{\text{Ti}} = 0.136 \text{ nm}$ ) 比较接近, 掺杂引起的晶格畸变较小; 相反, Al原子共价半径 ( $r_{\text{Al}} = 0.118 \text{ nm}$ ) 较小, La替代Al原子会引起较大的晶格畸变, 使体系的晶格能量升高, 稳定性降低. 再者单质La和Ti晶体的空间群均为 $P63/m\bar{m}$ , 而单质Al晶体的空间群为 $FM\bar{3}M$ , 且La和Ti最外层电子数均为2, 而Al原子最外层电子数为3. 综合而言, La更倾向于替代Ti原子是微观物理机理所致. 秦永和和乔英杰<sup>[23]</sup>曾预报La优先替代Ti<sub>8</sub>Al<sub>8</sub>体系中的Al原子. 当然, 在一定浓度情况下, La究竟优先取代哪一种元素仍需实验研究来确认; 再者实验条件也是导致各种不同结果的

影响因素.

### 3.3 基于轴比和弹性模量的延性预报

Kawabata等<sup>[12]</sup>研究发现 $\gamma$ -TiAl基合金的延性可以用轴比 $R$ 表征.  $R$ 接近于1, 晶体具有较高的对称性和变形协调性, 滑移系数多, 合金材料的延性较好. 根据表1中的轴比可绘制 $R$ - $x$ 曲线, 如图4所示. 其中 $R_1$ 对应Ti<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Al系列,  $R_2$ 对应TiAl<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>系列.

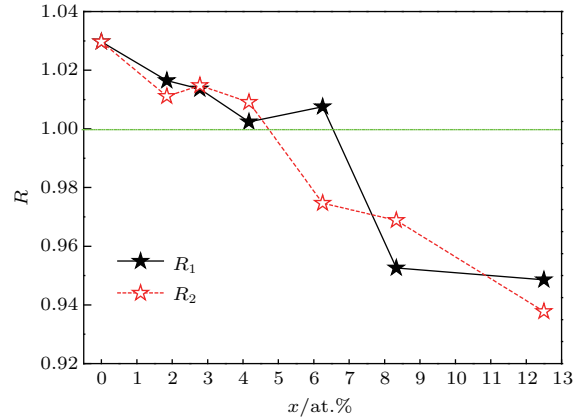


图4 (网刊彩色) La掺杂 $\gamma$ -TiAl体系的 $R$ - $x$ 曲线  
Fig. 4. (color online) The  $R$ - $x$  curves of La-doped  $\gamma$ -TiAl systems.

图4显示, 两条曲线中 $R$ 均随 $x$ 的增加呈下降趋势, 并且在 $x$ 位于 $4.0 \text{ at.}\%$ — $7.0 \text{ at.}\%$ 区间, 曲线均与 $R = 1$ 直线相交. 即对Ti<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Al和TiAl<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>系列, 形式上分别存在一个浓度 $x_{01}$ 和 $x_{02}$ 使合金体系的 $R = 1$ . 此时体系的结构近似为立方结构. 此结构的各向同性程度高, 超位错和普通位错之间的差异小, 即La掺杂体系的延性较纯 $\gamma$ -TiAl体系显著改善.

由图4容易看出, 掺杂浓度 $x$ 在 $1.85 \text{ at.}\%$ — $7.0 \text{ at.}\%$ 区域时, Ti<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Al体系的 $R$ 均接近于1, 预示有较好的延性. 同理, 掺杂浓度 $x$ 在 $1.85 \text{ at.}\%$ — $5.25 \text{ at.}\%$ 区域时, TiAl<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>体系的 $R$ 也是接近于1, 也预示有较好的延性. 当掺杂浓度 $x$ 超过 $8.33 \text{ at.}\%$ 时, 合金体系的轴比明显偏离于1, 不利于改善合金的延性.

必须提及的是, 本文结果尚不能完全与陈仕奇等<sup>[19]</sup>的实验结果进行比较. 他们曾报道,  $0.2 \text{ at.}\%$ — $1.5 \text{ at.}\%$ 的La可以提高TiAl合金的强度, 而对延性仅在La含量为 $0.5 \text{ at.}\%$ 以下时有改善作用, 且在La浓度为 $0.2 \text{ at.}\%$ 处, 合金延性比

TiAl高出一倍多。但他们的实验样品是多晶双相TiAl合金,除了主相 $\gamma$ -TiAl外,还有 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al相、相界、晶界以及其他杂质,包括非金属元素O等。但可以肯定,适量掺入La对于改善TiAl合金延性有积极作用。

综合以上计算分析可知, Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>体系的轴比最接近1、对改善延性最有利,并且其密度仅为3.993 g·cm<sup>-3</sup>。该密度值与目前工程所使用TiAl基合金的密度(3.7—3.9 g·cm<sup>-3</sup>)<sup>[3]</sup>相差不大。因此,以下主要研究Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>体系的性质,并与纯 $\gamma$ -TiAl体系进行对比分析。

通过计算得到Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>和Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>体系的弹性模量 $B$ ,  $G$ 与 $G/B$ 的值如表3所列。研究表明,弹性模量比 $G/B = 0.5$ ,可作为材料延性的判据, $G/B$ 越小,材料的延性越好<sup>[28,29]</sup>。Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>体系的 $G/B$ 仅为0.485,远小于纯 $\gamma$ -TiAl体系的 $G/B(0.716)$ 。这表明Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>体系的延性明显

优于纯 $\gamma$ -TiAl体系。这也从另一个维度预报了Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>体系具有较好的延性。

表3 Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>和Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>体系的弹性参数  
Table 3. Elastic parameters of Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub> and Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub> systems.

System	Elastic parameter		
	$B$	$G$	$G/B$
Ti <sub>11</sub> LaAl <sub>12</sub>	99.04	48.05	0.485
Ti <sub>12</sub> Al <sub>12</sub>	111.01	79.48	0.716

### 3.4 Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>和Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>体系中的电荷分布和p-d轨道杂化

为了探索Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>体系延性改善的微观机理,计算出Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>和Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>体系中原子的Mulliken电荷布居数,如表4所列。

表4 Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub>和Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>体系中原子的Mulliken布居数  
Table 4. Mulliken populations of atoms in Ti<sub>11</sub>LaAl<sub>12</sub> and Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub> systems.

体系	原子	Mulliken 布居数/e				电荷数
		s	p	d	Total	
Ti <sub>11</sub> LaAl <sub>12</sub>	Al(1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11)	1.03	2.12	0.00	3.15	-0.15
	Al(3, 6, 9, 12)	0.99	2.11	0.00	3.11	-0.11
	Ti(5, 8)	2.50	6.72	2.78	12.00	0.00
	Ti(10, 11)	2.43	6.76	2.80	11.99	0.01
	Ti(7, 9)	2.39	6.80	2.80	11.99	0.01
	Ti(1, 3)	2.35	6.78	2.85	11.98	0.02
	Ti(2)	2.40	6.74	2.82	11.96	0.04
	Ti(4, 6)	2.37	6.74	2.82	11.94	0.06
Ti <sub>12</sub> Al <sub>12</sub>	La	1.22	5.62	2.77	9.61	1.39
	Al(1—12)	0.99	2.13	0.00	3.12	-0.12
	Ti(1—12)	2.32	6.73	2.83	11.88	0.12

对单原子, Ti原子中有2个未配对的3d电子; Al原子也有1个未配对的3p电子,它们均有很强的与其他电子配对的趋势。在Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>体系中,各个原子轨道上的电子分布与单原子有很大差异。总体上, Al原子夺得0.12 e, Ti原子失去0.12 e。Al-s (Al原子的3s轨道)失去1.01 e, Al-p增加1.13 e; Ti-s (Ti原子的4s轨道)失去1.68 e, Ti-p (Ti原子的3p轨道)增加0.73 e, Ti-d增加0.83 e。原理上,

Ti<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>体系中存在几种化学键,原子键合情况比较复杂,本文仅以Al原子与其8个最近邻Ti原子的p-d轨道杂化为例进行分析。可以看出, Al周围能够参与p-d轨道杂化的远非1个Al-p电子和2个Ti-d电子,而是2.13个Al-p电子与2.83个Ti-d电子,即可能有4.96个电子参与轨道杂化。这决定了Ti与Al的p-d轨道杂化共价键强度较高;与此同时,每个Al周围可能有4.96个电子被p-d轨道杂

化局域化. 因此, 在纯  $\gamma$ -TiAl 合金中存在较强的、沿正六面体对角线方向的 Al-p 与 Ti-d 轨道杂化. Greenberg 等<sup>[20]</sup>认为, 方向性较强的 p-d 轨道杂化键是 TiAl 合金致脆的主要原因之一. 总体上, 参与轨道杂化形成共价键的电子数量增多, 必然导致形成金属键的自由电子数量减少, 金属键弱化. 这个结果既可以定量解释黄宇阳等<sup>[30]</sup>的实验报道结果, 也使党宏丽等<sup>[31]</sup>研究结果进一步量化.

对  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  体系, La 的加入引起各个原子轨道上的电子重新分布. 为便于讨论, 分别给 Ti 和 Al 原子编号, 如图 5 所示. 总体上, La 原子失去 1.39 e. Al 原子可分为以下 2 类: 1) 与 La 处于最近邻的 Al (1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11) 总体各得到 0.15 e, Al-s 失去 0.97 e, 而 Al-p 得到 1.12 e; 2) 非最近邻的 Al (3, 6, 9, 12) 总体各得到 0.11 e, Al-s 失去 1.01 e, 而 Al-p 得到 1.11 e. Ti 原子得失电子情况比较复杂, 可分为以下 4 类: 1) Ti (5, 8) 总体无电子得失, Ti-s 减少 1.5 e, Ti-p 和 Ti-d 分别增加 0.72 e 和 0.78 e; 2) Ti (7, 9, 10, 11) 总体失去 0.01 e, 同理, Ti-d 增加 0.8 e; 3) Ti (1, 3) 总体失去电子 0.02 e, Ti-d 增加 0.85 e; 4) Ti (2) 和 Ti (4, 6) 总体分别失去 0.04 e 和 0.06 e, Ti-d 增加 0.82 e. 综合而言, La 替代 Ti 原子后, 它提供了较 (Ti) 多的电子, 并诱导最近邻的 Al 原子得到电子的能力增强, 同时所有 Ti 原子提供电子的能力减弱.

与  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$  体系相比,  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  体系中除 Ti(1, 3) 的 3d 轨道增加 0.02 e 外, 其余 Ti 原子的 3d 轨道电子数均减少; La 的 5d 轨道有 2.77 e, 较被取代的 Ti-d 减少 0.06 e; 每个 Al-p 的电子数均有减少. 总体上可以判断,  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  体系中可提供参与 p-d 轨道杂化的电子数减少.

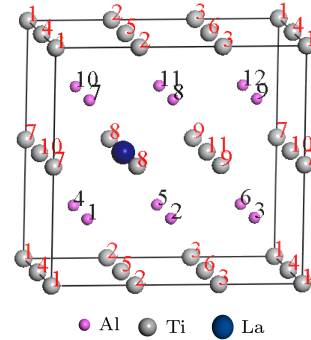


图 5 (网刊彩色)  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  体系中的原子位置  
Fig. 5. (color online) The positions of atoms in  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  systems.

图 6 给出了  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$  和  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  体系的电子 DOS. 由图 6(a) 可知,  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$  体系的 DOS 出现四个成键峰, 能级从高到低它们分别为  $A_0$ (0.5—1.5 eV),  $B_0$ (-1—0 eV),  $C_0$ (-2—-1 eV) 和  $F_0$ (-5.5—-4.5 eV). 通过该体系 Ti 和 Al 原子的分波态密度 (PDOS) 可知,  $A_0$  和  $B_0$  峰均主要有大

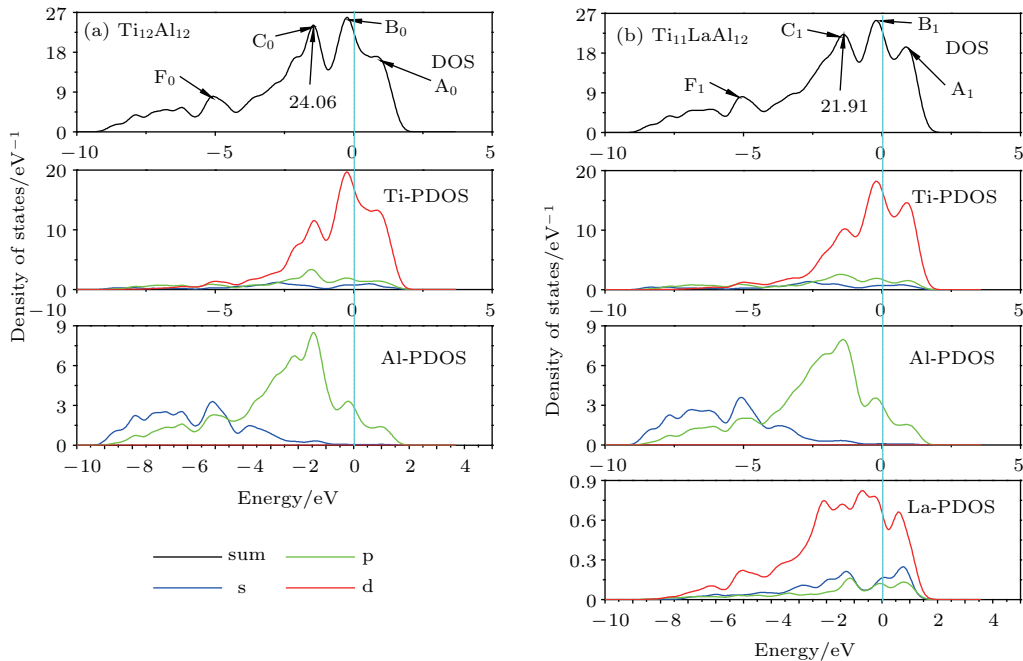


图 6 (网刊彩色)  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$  和  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  体系的 DOS  
Fig. 6. (color online) The DOS of  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$  and  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  systems.



量 Ti-d 电子和少量 Al-p 的电子贡献, 即  $A_0$  和  $B_0$  峰主要为 Ti—Ti 键峰, 同时还掺有少量的 Al—Ti 键峰.  $C_0$  峰主要有 Ti-d 和 Al-p 电子贡献, 即,  $C_0$  峰为 p-d 轨道杂化峰;  $F_0$  峰主要有 Al 原子的 s 和 p 贡献, 即  $F_0$  峰为 Al—Al 键峰. 同理,  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系的 DOS 在相同的能级出现了成键峰  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $C_1$  和  $F_1$ . 与  $Ti_{12}Al_{12}$  体系的差别除了 Ti 和 Al 原子各轨道电子贡献的态密度不同, 还有少量 La-d (La 原子的 5d 轨道) 电子的贡献.

对比图 6(b) 与图 6(a) 可知,  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系的 Al-p 与 Ti-d 的分波态密度均低于  $Ti_{12}Al_{12}$  体系, 导致  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系的 p-d 轨道杂化键峰 ( $C_1$ ,  $21.91 \text{ eV}^{-1}$ ) 低于  $Ti_{12}Al_{12}$  体系 ( $C_0$ ,  $24.06 \text{ eV}^{-1}$ ), 即  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系的 p-d 轨道杂化键强度低于  $Ti_{12}Al_{12}$  体系. 该结论与 Mulliken 电荷布居数所得结论一致, 表明了本文分析的合理性.

### 3.5 杂质原子与其近邻原子间的相互作用对延性的影响

合金的性质与其内部化学键的性质密切相关. 原子间的重叠布居数可以描述成键原子之间的相互作用性质<sup>[32]</sup>: 重叠布居数为正, 表示原子之间形成共价键相互作用, 且数值越大共价键越强; 重叠布居数为负, 表示原子之间形成反键, 两原子之间相互排斥.  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系延性显著改善和杂质原子与其近邻原子间的相互作用密不可分. 表 5 给出了杂质 La 原子与其最近邻原子之间的重叠布居数.

由表 5 可知, La 替代 Ti 原子掺杂后, Ti 与 La 原子之间的重叠布居数为  $-2.37$ , 即二者之间形成了反键. 由表 4 可知, 在  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系中, Ti 与 La 原子均失去电子而成为正离子, 即这两类原

子靠近时会相互排斥. 这也印证了两原子之间形成反键, 故 Ti 与 La 原子之间没有共价特征. 对比图 6(a) 和图 6(b) 可知,  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系的电子态密度在  $0.5\text{—}1.5 \text{ eV}$  范围的成键峰  $A_1$  很明显, 且该峰的电子态密度由 Ti-d 电子与 La-d 电子贡献, 而  $Ti_{12}Al_{12}$  体系在  $0.5\text{—}1.5 \text{ eV}$  范围的成键峰  $A_0$  并不明显. 故  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系在该区域形成 Ti-d—La-d 成键峰. 综上可知, La 与其最近邻的 Ti 原子之间的相互作用和纯金属中原子间的相互作用类似. 这对合金体系的金属性与延性有重要贡献.

表 5 杂质 La 原子与其最近邻原子的重叠布居数  
Table 5. Overlap populations between La and its nearest neighbor atoms.

$Ti_{11}LaAl_{12}$		$Ti_{12}Al_{12}$	
化学键	重叠布居数	化学键	重叠布居数
Ti—La	-2.37	Ti—Ti	0.11
Al—La	—	Al—Ti	0.07

同理, 由表 4 可知, 在  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系中, La 原子失电子而形成正离子体, Al 原子获得电子而形成负离子体, 即两类原子靠近时会相互吸引而形成较强的离子键, 故表 5 中没有二者之间的重叠布居数. 根据 Morrinaga 理论<sup>[21]</sup>, Al-p 与 Ti-d 形成的共价键具有较强方向性, 这是导致 TiAl 基合金脆性的根本原因. La 替代 Ti 原子后, 同一位置的原来方向性强的 Al-p—Ti-d 共价键, 转化为无方向性的 Al—La 离子键. 这意味着  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系的延性较纯  $\gamma$ -TiAl 会明显改善. 图 7 所示的  $Ti_{12}Al_{12}$  与  $Ti_{11}LaAl_{12}$  晶胞的 (3 0 2) 晶面的电荷密度图可以进一步佐证这一论点.

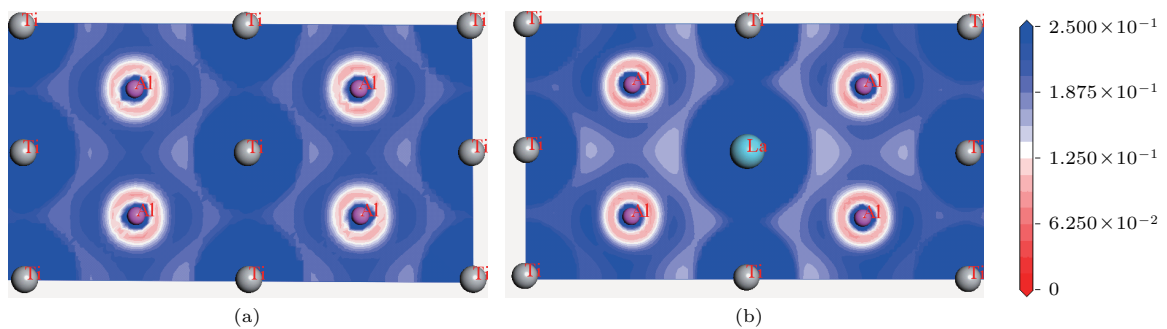


图 7 (网刊彩色) (3 0 2) 晶面的电荷密度图 (a)  $Ti_{12}Al_{12}$ ; (b)  $Ti_{11}LaAl_{12}$

Fig. 7. (color online) The charge density maps of (3 0 2) crystallographic plane: (a)  $Ti_{12}Al_{12}$ ; (b)  $Ti_{11}LaAl_{12}$ .

将图 7(b) 与图 7(a) 对比可知,  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系中 Ti 与 La 之间的电荷密度较大. 而由表 5 可知, Ti 与 La 之间没有共价结合特征, 即 Ti 与 La 之间的电子不是被共价键局域化的, 而是由正离子 La 和正离子 Ti 所共有, 这正是金属键的特点. Al 与 La 之间的电荷密度较小, 表 5 也显示, Al 与 La 之间没有共价特性, 结合表 4, La 为正离子, Al 为负离子, 可推测, 即 Al 与 La 之间形成离子键.

### 3.6 杂质引起合金中原有化学键的变化对延性的影响

虽然杂质 La 与其最近邻 Ti, Al 原子分别形成金属键、离子键. 但合金中共价键 Ti—Ti, Al—Al 和 Al—Ti 仍占据主要成分. 由于不同位置的 Al 和 Ti 原子的电荷分布差异较大, 导致 Al—Al, Ti—Ti 和 Al—Ti 键的重叠布居数存在多种量值. 为了便于分析, 只取其平均值进行分析, 详见表 6.

对比掺杂前后共价键的重叠布居数可知, La 替位 Ti 原子掺杂使合金体系中 Al—Al 共价键平均强度减弱; Al—Ti 和 Ti—Ti 共价键平均强度增强. 为了使该观点更有说服力, 给出二者 Al—Al 成键晶面的差分电荷密度图 (图 8) 和电荷密度图

(图 9). 由图 8 可知, 在 Al 层上, Al 原子失去的电子多数分布在近邻的两个 Al 原子间的中部区域 (蓝色). 这也从另一方面说明在 TiAl 合金中, Al 与 Al 原子之间形成较强的共价键.

表 6  $Ti_{11}LaAl_{12}$  和  $Ti_{12}Al_{12}$  体系中的重叠布居数  
Table 6. Overlap populations of  $Ti_{11}LaAl_{12}$  and  $Ti_{12}Al_{12}$  systems.

$Ti_{11}LaAl_{12}$		$Ti_{12}Al_{12}$	
化学键	重叠布居数	化学键	重叠布居数
Al—Al	0.49	Al—Al	0.72
Al—Ti	0.19	Al—Ti	0.07
Ti—Ti	0.48	Ti—Ti	0.11

为了便于描述, 设  $D_{Al-Al}^0$ ,  $D_{Al-Al}^1$  分别表示纯  $\gamma$ -TiAl 与  $Ti_{11}LaAl_{12}$  合金体系中最近邻的 Al 与 Al 原子之间的电荷密度. 对比图 9(b) 与图 9(a) 可以看出,  $D_{Al-Al}^0 > D_{Al-Al}^1$ , 即纯  $\gamma$ -TiAl 合金体系中 Al—Al 共价结合强度大于  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系中 Al—Al 共价结合强度. 也就是说, La 原子掺杂后使体系中 Al—Al 共价键强度减弱. 该结论与重叠布居数显示结论一致.

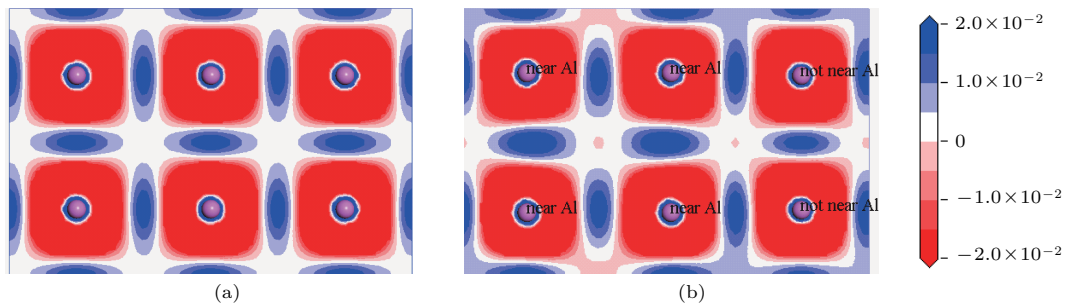


图 8 (网刊彩色) 差分电荷密度图 (a)  $Ti_{12}Al_{12}$  体系; (b)  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系

Fig. 8. (color online) The maps of the charge density difference: (a)  $Ti_{12}Al_{12}$  system; (b)  $Ti_{11}LaAl_{12}$  system.

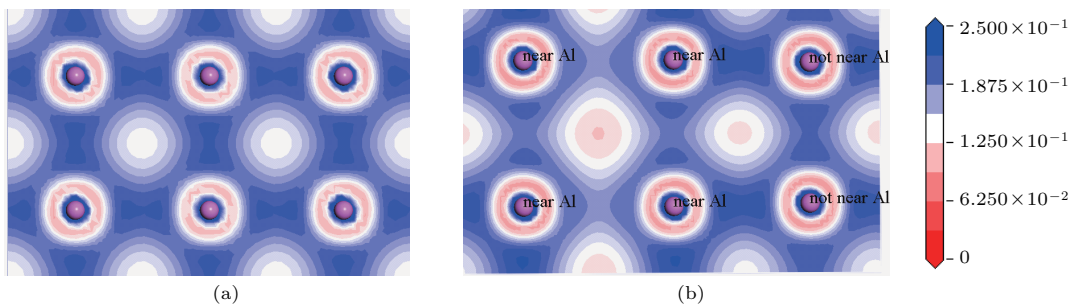


图 9 (网刊彩色) 电荷密度图 (a)  $Ti_{12}Al_{12}$  体系; (b)  $Ti_{11}LaAl_{12}$  体系

Fig. 9. (color online) The maps of the charge density: (a)  $Ti_{12}Al_{12}$  system; (b)  $Ti_{11}LaAl_{12}$  system.

另外,根据3.5节所述,体系中Al-p—Ti-d轨道杂化键强度大小关系为: Al-p—Ti-d ( $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ ) < Al-p—Ti-d ( $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$ ). 但重叠布居数显示 Al—Ti ( $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ ) > Al—Ti ( $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$ ). 由此看见TiAl合金体系中Al与Ti原子之间的共价键种类不止Al-p—Ti-d一种,可能存在Al-s(或p)—Ti-s(或p或d)共价键.

上述合金体系中共价键的变化会导致Al—Al, Al—Ti, Ti—Ti三种化学键的强度差异程度发生变化. 总体上 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 体系中三种共价键强度差异明显低于 $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$ 体系. 这表明La掺杂使合金体系中化学键Al—Al, Al—Ti, Ti—Ti的强度明显趋同,各向同性程度明显高于纯 $\gamma$ -TiAl体系的各向同性程度. 因为体系的各向同性程度越高,延性越好<sup>[20]</sup>. 因此预报 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 体系的延性高于纯 $\gamma$ -TiAl体系.

## 4 结 论

综合以上对纯 $\gamma$ -TiAl,  $\text{TiAl}_{1-x}\text{La}_x$ 及 $\text{Ti}_{1-x}\text{La}_x\text{Al}$  ( $x = 1.85 \text{ at.}\%$ ,  $2.78 \text{ at.}\%$ ,  $4.17 \text{ at.}\%$ ,  $6.25 \text{ at.}\%$ ,  $8.33 \text{ at.}\%$ ,  $12.5 \text{ at.}\%$ )合金体系的稳定性及其晶体结构和延性的计算与理论分析,可知: 1) 杂质La的浓度 $x \leq 12.5 \text{ at.}\%$ ,各个体系均具有较好的能量稳定性,即在一定条件下它们是可以实验制备的;随着La浓度的增加合金体系的能量稳定性降低; 2) La的低浓度( $x \leq 6.25 \text{ at.}\%$ )掺杂使合金体系的轴比较纯 $\gamma$ -TiAl更接近于1,这对于改善材料的延性极为有利,其中 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 体系的轴比最接近于1,预报其延性最佳;La浓度超过 $8.33 \text{ at.}\%$ ,合金的轴比明显偏离于1,这不利于改善材料的延性.

通过对 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 和 $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$ 体系的布居数、电荷密度和电子态密度的计算分析与比较,发现La替代Ti原子导致 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 体系的电子性质较 $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$ 体系发生以下变化: 1) 合金体系内Ti-d轨道和Al-p轨道的电子数均减小,可被p-d杂化轨道局域化的电子数减小、p-d轨道杂化键强度降低,位错运动的阻力减少,从而 $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ 体系的延性得以明显改善; 2) La与其最近邻Al原子之间均形成离子键,而与其最近邻Ti原子之间均形成金属键,这些化学键的共价性较原来的Al—Ti和Ti—Ti键减弱,导致合金的金属性增强,从而使该类合金的

延性得以改善; 3) 掺杂体系中Al—Al键的平均强度减弱,Al—Ti键和Ti—Ti键的平均强度增强,三者的强度差异明显减小,晶体结构的各向异性程度降低,从而使该类合金材料的延性得以改善.

## 参考文献

- [1] Castillo-Rodriguez M, No M L, Jimenez J A, Ruano A, Juan J S 2016 *Acta Mater.* **103** 46
- [2] Bewlay B P, Nag S, Suzuki A, Weimer M J 2016 *Mater. High Temp.* **33** 549
- [3] Qian J H, Qi X Z 2002 *Chin. J. Rare Metal.* **26** 477 (in Chinese) [钱九红, 祁学忠 2002 稀有金属 **26** 477]
- [4] Pollock T M 2016 *Nat. Mater.* **15** 809
- [5] Kawabata T, Tamura T, Izumi O 1993 *Metall. Trans. A* **24** 141
- [6] 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]
- [7] Yamaguchi M, Ito K 2000 *Acta Mater.* **48** 307
- [8] Kawabata T, Izumi O 1987 *Philos. Mag. A* **55** 823
- [9] Huang S C, Hall E L 1991 *Acta Metall. Mater.* **39** 1053
- [10] Pu Z J, Shi J D, Zou D S, Zhong Z Y 1993 *Acta Metall. Sin.* **29** 31 (in Chinese) [蒲志杰, 石建东, 邹敦叙, 仲增埔 1993 金属学报 **29** 31]
- [11] Chen G, Peng Y B, Zheng G, Qi Z X, Wang M Z, Yu H C, Dong C L, Liu C T 2016 *Nat. Mater.* **15** 876
- [12] Kawabata T, Takezono Y, Kanai T, O Izumi 1988 *Acta Metall. Mater.* **36** 963
- [13] Song X P, Chen G L 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 583 (in Chinese) [宋西平, 陈国良 2002 金属学报 **38** 583]
- [14] Yang R 2015 *Acta Metall. Sin.* **51** 129 (in Chinese) [杨锐 2015 金属学报 **51** 129]
- [15] Hu H, Wu X Z, Wang R, Li W G, Liu Q 2016 *J. Alloys Compd.* **658** 689
- [16] Yang Z J, Sun H L, Huang Z W, Zhu D G, Wang L H 2015 *Mater. Rev.: Rev.* **29** 85 (in Chinese) [杨镇骏, 孙红亮, 黄泽文, 朱德贵, 王良辉 2015 材料导报:综述篇 **29** 85]
- [17] Xu F S, Geng H R, Wang S R 2009 *Rare Metal. Mat. Eng.* **38** 361 (in Chinese) [徐福松, 耿浩然, 王守仁 2009 稀有金属材料与工程 **38** 361]
- [18] Hadi M, Meratian M, Shafyei A 2015 *J. Alloys Compd.* **618** 27
- [19] Chen S Q, Qu X H, Lei C M, Huang B Y 1994 *Acta Metall. Sin.* **30** 20 (in Chinese) [陈仕奇, 曲选辉, 雷长明, 黄伯云 1994 金属学报 **30** 20]
- [20] Greenberg B A, Antonov O V, Indenbaum V N, Karkin L E, Notkin A B, Ponomarev M V, Smirnov L V 1991 *Acta Metall. Mater.* **39** 233
- [21] Morinaga M, Saito J, Yukawa N, Adachi H 1990 *Acta Metall. Mater.* **38** 25
- [22] Eberhart M E, Clougherty D P, Maclaren J M 1993 *Philos. Mag. B* **68** 455
- [23] Qin Y H, Qiao Y J 2015 *J. Harbin Inst. Technol.* **47** 123 (in Chinese) [秦永和, 乔英杰 2015 哈尔滨工业大学学报 **47** 123]

- [24] Paul R, Katherine C E, Philip D F A, Casey F, Malia B W, Aurelio M, Matthias Z, Sorelle A F, Joshua S, Alexander J N 2016 *Nature* **533** 73
- [25] Song Q G 2004 *Chin. Sci. Bull.* **49** 210
- [26] 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]
- [27] 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]
- [28] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [29] Fu C L 1990 *J. Mater. Res.* **5** 971
- [30] 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]
- [31] 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]
- [32] Liu X K, Liu Y, Zheng Z, Dai J L 2010 *Rare Metal. Mat. Eng.* **39** 832 (in Chinese) [刘显坤, 刘颖, 郑州, 代君龙 2010 稀有金属材料与工程 **39** 832]

# Ductile and electronic properties of La-doped $\gamma$ -TiAl systems based on density functional theory\*

Song Qing-Gong<sup>1)2)†</sup> Zhao Jun-Pu<sup>1)</sup> Gu Wei-Feng<sup>1)</sup> Zhen Dan-Dan<sup>2)</sup>  
Guo Yan-Rui<sup>1)</sup> Li Ze-Peng<sup>1)</sup>

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 9 November 2016; revised manuscript received 10 December 2016 )

## Abstract

Because of the low density, high specific strength and excellent performance at high temperature,  $\gamma$ -TiAl based alloy has become a new generation of materials in the aeronautic field. However, its poor ductility at room temperature set a limitation to its wide applications. In this paper, the crystal structures, stabilities and ductilities of La-doped  $\gamma$ -TiAl systems are investigated by using first principles method based on density functional theory, in which Ti or Al is substituted by La and the impurity content values are 1.85 at.%, 2.78 at.%, 4.17 at.%, 6.25 at.%, 8.33 at.% and 12.5 at.%, respectively. The results show that all of the La-doped alloys have good energy stabilities, namely they can be prepared experimentally, when the impurity concentration  $x$  of system is less than or equal to 12.5 at.%. And the density of the La-doped system is less than  $4.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . La doping induces the lattice parameters and the axial ratio of the alloy system to change. The axial ratio of La-doped system with low impurity concentration ( $x \leq 6.25 \text{ at.}\%$ ) is closer to 1, which is very beneficial to improving the ductility of the materials. It is predicted that the system  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  would have the best ductility among those of the investigated systems, for its axial ratio is the closest to 1. The electronic effect about the ductility of La-doped system is discussed through the comparisons of the populations, charge densities and densities between the states of systems  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  and  $\text{Ti}_{12}\text{Al}_{12}$ . It is found that the system  $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$  presents a state of electron redistribution in valence electron orbitals of Al and Ti due to an atom of titanium substituted with that of lanthanum. The charge numbers of Ti-d and Al-p orbitals and the numbers of electrons can be delocalized by reducing the p-d orbital hybridization. Thus, the intensity of p-d orbital hybridization is weakened, the resistance of dislocation movement is reduced, and the ductility of TiAl systems can be improved. Actually, the new electron redistribution shows different properties of some chemical bonds, in which some of covalent Al—Ti bonds are replaced by ionic Al—La bonds and some of covalent Ti—Ti bonds are replaced by metallic Ti—La bonds. Therefore, the covalent and directional properties of chemical bonds are reduced distinctly while the metallic properties of materials are strengthened. The average intensity of Al—Al bonds decreases and those of Al—Ti and Ti—Ti bonds are increased in the La-doped  $\gamma$ -TiAl system ( $\text{Ti}_{11}\text{LaAl}_{12}$ ). As a result, the differences between the three kinds of chemical bonds diminish and the degree of isotropy of the crystal structure increases, which can greatly improve the ductility of  $\gamma$ -TiAl alloy.

**Keywords:** La-doped  $\gamma$ -TiAl, crystal structure, ductility, electronic property

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

**DOI:** 10.7498/aps.66.066103

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304380) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 3122014K001).

† Corresponding author. E-mail: [qgsong@cauc.edu.cn](mailto:qgsong@cauc.edu.cn)