

# La 和 Zr 双掺杂 $\gamma$ -TiAl 基合金延性与电子性质的第一性原理研究

宋庆功<sup>1,2</sup>, 赵俊普<sup>1</sup>, 顾威风<sup>1</sup>, 蒋清杰<sup>2</sup>, 杨宝宝<sup>1</sup>, 郭艳蕊<sup>1</sup>, 胡雪兰<sup>2</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)

**摘要:** 以密度泛函平面波赝势方法为基础, 计算研究了 16 个 La 和 (或) Zr 替代掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系 ( $S_1, S_2, S_3, S_4, S_{51} \sim S_{55}, S_{61} \sim S_{65}, S_7$  和  $S_8$ ) 的结构与性质。对平均形成能的计算分析表明, 它们均有较好的能量稳定性; 根据弹性常量和 Born-Huang 判据预测, 除  $S_{61}$  外, 15 个掺杂体系均具有力学稳定性, 预报它们是可以实际制备并稳定存在的。通过对比各体系的弹性模量比, 发现 La 和 Zr 双掺杂体系的延性 (特别是  $S_{51}, S_{52}, S_{63}$  和  $S_{64}$ ) 明显改善, 且双掺杂体系的延性与杂质原子的相对位置关系不大。布居数、电荷密度分布计算和分析揭示, La 和 Zr 双掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系各向同性程度提高、延性改善的原因在于体系中 Ti 4s $\rightarrow$ 3d, Al 3s $\rightarrow$ 3p 电荷转移明显减少、自由电子数量增多, 导致 p-d 轨道杂化作用减弱, Al(La, Zr)-Ti 共价键数量减少和 Ti-Ti 共价键结合强度显著增强, 化学键 Al-Al, Ti-Ti 和 Al-Ti 的强度明显趋同、金属性增强。

**关键词:** La 和(或) Zr 掺杂  $\gamma$ -TiAl; 稳定性; 延性; 化学键强度; 电荷密度

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)04-1154-06

TiAl 基合金因具有低密度、高比强度以及优良的高温性能而成为航空航天、汽车工业等领域的新一代关键材料<sup>[1,2]</sup>。当纯 TiAl 合金由等轴  $\gamma$  相和层片  $\alpha_2/\gamma$  相组成时, 合金材料的综合性能表现较优良<sup>[3]</sup>。此时合金成分以  $\gamma$  相为主, 故 TiAl 合金的物理化学性能均与其  $\gamma$  相的内部结构密切相关。但由于  $\gamma$ -TiAl 室温延性较差, 难以加工成型而限制了它的广泛应用<sup>[4,5]</sup>。添加合金元素是改善该类合金延性的一条有效途径<sup>[6,7]</sup>。王海燕等<sup>[8]</sup>研究表明, 当 Mo 掺杂浓度为 12.5 at% 时, 既能显著改善 TiAl 合金的延性, 也能提高其稳定性和强度。Shu 等<sup>[9]</sup>研究表明, 添加 Fe 或 Co 可以改善 TiAl 合金的延性, 而添加 Ni 则因形成 NiTi 相而使该合金延性变差。宋庆功等<sup>[10,11]</sup>研究表明, 经过 Zr 合金化,  $\gamma$ -TiAl 基合金的热学性质得到改善; 在 Zr 替代 Al 原子、掺杂浓度为 1.85~6.25 at% 时,  $\gamma$ -TiAl 基合金延性改善效果明显。

近年来, 通过掺杂稀土元素改善金属间化合物延性的方法引起了人们的关注。徐福松等<sup>[12]</sup>研究表明, 微量 La 的添加使  $D0_{22}$  结构的  $TiAl_3$  在退火过程中转变为具有高对称性的  $L1_2$  立方结构, 这将会使该合金的

室温脆性得到有效改善。秦永和等<sup>[13]</sup>第一性原理研究表明, La 的加入能改善  $\gamma$ -TiAl 基合金的室温延性。Hadi 等<sup>[14]</sup>研究表明, 添加少量的 La 能提高 Ti43.5Al4Nb1Mo0.1B 合金的流变应力峰值。特别是添加 La 达 0.2 at% 情况下, 试样在 900 和 1000 °C 的流变应力峰值分别增加 14% 和 44%。

可见, La 或 Zr 单掺杂对于 TiAl 基合金体系的性质有重要影响。为了探索综合性能更为优异的 TiAl 基合金, 本研究选择 La 和 Zr 双掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系进行结构和性质研究。TiAl 合金的相成分实为金属间化合物, 此类材料的性质与其电子结构密切相关<sup>[15-17]</sup>。研究表明, 在  $\gamma$ -TiAl 基合金中减弱 Al-Ti 键、增强 Ti-Ti 键有利于改善合金的室温延性<sup>[15]</sup>, 但仍需要从实验上研究确认合金性质对电子结构的依赖关系及其微观机制。最近, 计算模拟方法的作用进一步凸显, 再次引起材料研究者的高度关注<sup>[18]</sup>。可以说, 材料研究已经进入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范式, 这对于研发新型材料具有重要作用<sup>[19]</sup>。基于这一思路, 本研究采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 探求改善该类

收稿日期: 2017-04-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51201181); 中国民航大学中央高校基本科研业务费 (3122014K001)

作者简介: 宋庆功, 男, 1958 年生, 博士, 教授, 中国民航大学理学院低维材料与技术研究所, 天津 300300, 电话: 022-24092510, E-mail: qgsong@cauc.edu.cn

合金延性的途径以及微观机制, 为改善该类合金的综合性质提供理论依据。

## 1 结构模型与计算方案

### 1.1 结构模型

纯  $\gamma$ -TiAl 的晶体结构属  $L1_0$  型, 空间群为  $P4/mmm$ , 结构单元如图 1a 所示。该结构可视为由纯 Ti 和纯 Al 的简单四方晶格相互嵌套而成的复式格子, 其最小结构单元如图 1b 所示, 对应的晶格参数为:  $a = b = 0.2837 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4059 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ <sup>[20]</sup>。

为了使掺杂浓度更接近实验研究值, 且确定掺杂原子替代位置是否对合金的延性具有直接影响, 建立了  $\gamma$ -TiAl 的  $2 \times 2 \times 2$  的超胞模型, 即体系  $S_0$  ( $\text{Ti}_8\text{Al}_8$ ), 如图 2a 所示。以体系  $S_0$  为基础, 分别建立 La 替代 Ti 或 Al 单掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系  $S_1$  ( $\text{Ti}_7\text{LaAl}_8$ ) 和  $S_2$  ( $\text{Ti}_8\text{Al}_7\text{La}$ ); Zr 替代 Ti 或 Al 单掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系  $S_3$  ( $\text{Ti}_7\text{ZrAl}_8$ ) 和  $S_4$  ( $\text{Ti}_8\text{Al}_7\text{Zr}$ ); La 和 Zr 均替代 Ti 双掺杂体系  $S_{51} \sim S_{55}$  ( $\text{Ti}_6\text{LaZrAl}_8$ , La 和 Zr 相对位置分别为 1, 2, 3, 4 和 5); La 和 Zr 均替代 Al 双掺杂体系  $S_{61} \sim S_{65}$  ( $\text{Ti}_8\text{Al}_6\text{LaZr}$ , La 和 Zr 相对位置分别为 1, 2, 3, 4 和 5); La 替代 Ti 且 Zr 替代 Al 双掺杂体系  $S_7$  ( $\text{Ti}_7\text{LaAl}_7\text{Zr}$ ); La 替代 Al 且 Zr 替代 Ti 双掺杂体系  $S_8$  ( $\text{Ti}_7\text{ZrAl}_7\text{La}$ )。典型掺杂体系  $S_1, S_{51}, S_{52}, S_{53}, S_{54}, S_{55}$  和  $S_7$  的结构模型如图 2 所示。鉴于体系  $S_2, S_3, S_4$  与  $S_1$  掺杂位置类似; 体系  $S_{61} \sim S_{65}$  分别与  $S_{51} \sim S_{55}$  掺杂位置类似; 体系  $S_8$  与  $S_7$  掺杂位置类似, 本研究没有列出这些体系的结构模型。

### 1.2 计算与研究方案

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法, 使用 MS 6.0 软件包的 CASTEP 模块, 利用高性能计算集群完成计算、研究和分析。首先对体系  $S_0$  进行几何结构优化, 并与报道的相应实验研究结果对比, 再选取相对误差较小的计算方案。选取的计算方案包括: 采用广义梯度近似 (GGA) 及 PBE 泛函为交换关联能; 用

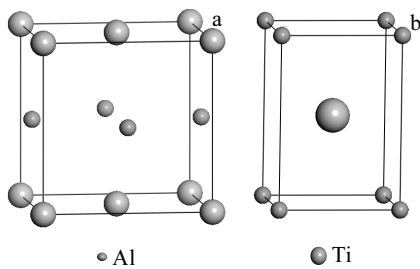


图 1  $\gamma$ -TiAl 结构模型

Fig.1 Structural models of  $\gamma$ -TiAl: (a) unit cell of  $L1_0$  structure and (b) unit cell of simple tetragonal structure

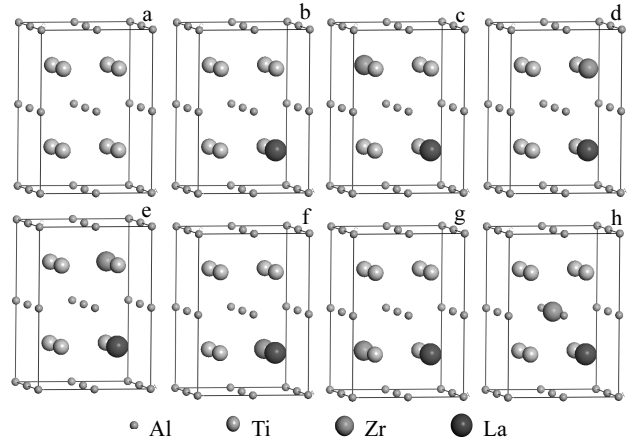


图 2 纯和掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系的结构模型

Fig.2 Structural models of pure and doped  $\gamma$ -TiAl systems: (a)  $S_0$ , (b)  $S_1$ , (c)  $S_{51}$ , (d)  $S_{52}$ , (e)  $S_{53}$ , (f)  $S_{54}$ , (g)  $S_{55}$ , and (h)  $S_7$

超软赝势描述价电子与离子实之间的相互作用; 选择周期性边界条件; 平面波截断能选取  $360 \text{ eV}$ ; K 点设置为  $4 \times 4 \times 3$ 。采用拟牛顿法对每个体系进行了几何结构优化, 直到取得收敛结果。迭代计算收敛标准设置为: 自洽场计算误差  $< 5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , 原子作用力差值  $< 0.1 \text{ eV/nm}$ , 应力偏差  $< 5.0 \times 10^{-7} \text{ GPa}$ 。在得到各个体系的稳定结构后, 计算各个体系的总能量、弹性常量、布居数和电荷密度分布等物理性质。根据物理与化学理论, 分析了各体系的能量稳定性、力学稳定性和延性, 讨论了延性与电子性质、化学键和电荷密度分布的关联性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稳定性

材料的能量稳定性可以用平均形成能表征。即平均形成能越低, 则该材料的能量稳定性越好<sup>[21]</sup>。对于 La 和 (或) Zr 掺杂  $\gamma$ -TiAl 基金属体系, 平均形成能可表示为:

$$E^f = \frac{E_t - mE_{\text{Ti}} - nE_{\text{Al}} - iE_{\text{La}} - jE_{\text{Zr}}}{N} \quad (1)$$

其中,  $E_t$  为晶胞的总能量;  $N$  为晶胞的总原子数;  $m, n, i$  和  $j$  分别表示各个元素在晶胞中的原子数;  $E_{\text{Ti}}, E_{\text{Al}}, E_{\text{La}}$  和  $E_{\text{Zr}}$  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  $-1603.0999, -56.3896, -862.4466$  和  $-1281.0852 \text{ eV}$ 。计算得到体系  $S_0$  的总能量和平均形成能分别为  $-13283.2637$  和  $-0.4592 \text{ eV}$ 。优化后各个掺杂体系的总能量和形成能如表 1 所示。

各个掺杂体系的原子平均形成能均为负值, 表明它们均具有较好的能量稳定性。对单掺杂体系,

表 1 掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系的能量性质

**Table 1 Energy properties of doped  $\gamma$ -TiAl systems**

S	Energy property		S	Energy property	
	$E_t/eV$	$E^f/eV$		$E_t/eV$	$E^f/eV$
S <sub>1</sub>	-12540.581	-0.3324	S <sub>55</sub>	-12218.758	-0.3444
S <sub>2</sub>	-14085.849	-0.2423	S <sub>61</sub>	-15309.279	-0.1631
S <sub>3</sub>	-12961.148	-0.4529	S <sub>62</sub>	-15309.966	-0.2061
S <sub>4</sub>	-14506.643	-0.3770	S <sub>63</sub>	-15309.420	-0.1720
S <sub>51</sub>	-12218.347	-0.3187	S <sub>64</sub>	-15309.724	-0.1910
S <sub>52</sub>	-12218.748	-0.3437	S <sub>65</sub>	-15310.793	-0.2578
S <sub>53</sub>	-12218.568	-0.3325	S <sub>7</sub>	-13764.393	-0.2772
S <sub>54</sub>	-12218.614	-0.3354	S <sub>8</sub>	-13763.916	-0.2474

表 2 纯和掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系的弹性模量及弹性模量比

**Table 2 Elastic modulus and their ratios of pure and doped  $\gamma$ -TiAl systems**

S	Elastic property			S	Elastic property		
	G/MPa	B/MPa	G/B		G/MPa	B/MPa	G/B
S <sub>0</sub>	79.49	111.01	0.7160	S <sub>54</sub>	70.30	111.01	0.5169
S <sub>1</sub>	69.26	127.22	0.5444	S <sub>55</sub>	71.96	127.22	0.5254
S <sub>2</sub>	59.31	96.89	0.6121	S <sub>62</sub>	67.90	96.89	0.5079
S <sub>3</sub>	79.44	120.03	0.6618	S <sub>63</sub>	60.84	120.03	0.4526
S <sub>4</sub>	71.63	119.65	0.5987	S <sub>64</sub>	64.99	119.65	0.4748
S <sub>51</sub>	66.22	134.51	0.4924	S <sub>65</sub>	72.84	134.51	0.5308
S <sub>52</sub>	67.60	136.61	0.4948	S <sub>7</sub>	71.97	136.61	0.5265
S <sub>53</sub>	61.06	121.67	0.5018	S <sub>8</sub>	72.53	121.67	0.5405

$E_{S1}^f < E_{S2}^f$ ;  $E_{S3}^f < E_{S4}^f$ , 表明 La, Zr 原子均倾向于替代 Ti 原子。原因在于它们的原子共价半径 ( $r_{La}=0.169$  nm,  $r_{Zr}=0.148$  nm,  $r_{Ti}=0.136$  nm) 比较接近, 掺杂引起的晶格畸变较小; 相反, Al 原子半径 ( $r_{Al}=0.118$  nm) 较小, La (或 Zr) 替代 Al 原子会引起较大的晶格畸变, 使体系的形成能升高, 稳定性降低。这个结论可与秦永和等<sup>[13]</sup>, Jiang 等<sup>[22]</sup>的研究相互佐证。

对于双掺杂体系,  $E_{S51}^f \sim E_{S55}^f$  低于  $E_{S61}^f \sim E_{S65}^f$ ,  $E_{S7}^f$  和  $E_{S8}^f$ , 故体系 S<sub>51</sub>~S<sub>55</sub> 的能量稳定性较高。即双掺杂时, La 和 Zr 原子会有较大的概率均替代 Ti 原子。在 La 和 Zr 均替代 Ti (Al) 原子的体系中, 平均形成能大小关系为  $E_{S51}^f > E_{S53}^f > E_{S54}^f > E_{S52}^f > E_{S55}^f$  ( $E_{S61}^f > E_{S63}^f > E_{S64}^f > E_{S62}^f > E_{S65}^f$ )。这说明 La 与 Zr 原子的相对位置为“5”时, 能量稳定性最好。此时, La 与 Zr 原子会有较大的概率分布在平行于 ab 面的 Ti (Al) 层上, 且二者处于同一 ab 面的对角线位置, 如图 2g 所示。

理论上, 各个晶体体系的弹性常数只有满足 Born-Huang 判据, 才能满足力学稳定性而稳定存在<sup>[23]</sup>。通过对各个体系的弹性常数计算, 结果发现, 除 S<sub>61</sub> 外, 其余各个体系均具有力学稳定性。因此, 后续讨论将不包括体系 S<sub>61</sub>。

分析可知, 除 S<sub>61</sub> 外, 各个体系均具有能量稳定性和力学稳定性, 即计算研究结果预测它们均可以通过实验制备并稳定存在。这为实验研究制备 La 和(或) Zr 掺杂  $\gamma$ -TiAl 基合金提供了理论依据。当然, 具体实验条件与最优掺杂浓度需要实验研究者进一步确认。

2.2 弹性模量与延性

弹性模量比 G/B 可用来评判材料的延性<sup>[24,25]</sup>, G/B 小于 0.5 时通常称其为具有延性特征。通过计算, 将各个体系的弹性模量与 G/B 列于表 2。

为直观起见, 将各个体系的 G/B 绘于图 3 中。由表 2 和图 3 易知, 掺杂体系的 G/B 值均较纯  $\gamma$ -TiAl 有所降低。这表明, La 和(或) Zr 替代掺杂可以改善  $\gamma$ -TiAl 基合金的室温延性, 且双掺杂体系延性好于单掺杂体系延性。

由图 3 可知, 单掺杂情况下, La 替代 Ti 原子体

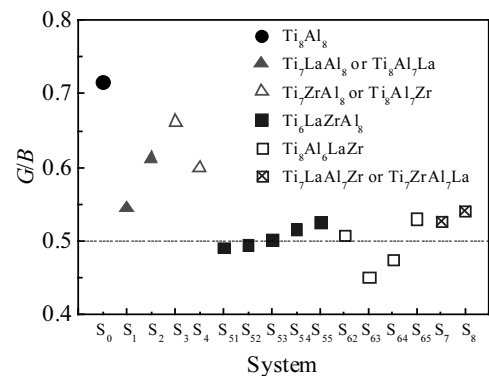


图 3 纯和掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系的 G/B

Fig.3 G/B of pure and doped  $\gamma$ -TiAl systems

系的延性好于替代 Al 原子体系的延性; Zr 替代 Ti 原子体系的延性劣于替代 Al 原子体系的延性。该结论也可分别与宋庆功等<sup>[11]</sup>和秦永和等<sup>[13]</sup>的理论研究相互佐证。双掺杂体系的 G/B 值均在 0.5 上下浮动, 且浮动范围不大, 这说明 La 和 Zr 双掺杂会显著改善该类合金体系的延性, 且与杂质原子所替代的基质原子种类和相对位置关系不大。其中体系 S<sub>51</sub>, S<sub>52</sub>, S<sub>63</sub> 和 S<sub>64</sub> 的 G/B 值分别为 0.4924, 0.4948, 0.4526 和 0.4748, 均小于 0.5。这显示, 这 4 个掺杂  $\gamma$ -TiAl 基合金体系可视为延性材料。

2.3 电荷布居数与延性

Ti 和 Al 原子的电子构型分别为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$  和  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ 。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, 它们均有成为自由电子的可能性。当 Ti 与 Al 成键时, Al 原子的 3p 电子与 Ti 的 3d 电子将发生轨道杂化, 形成 p-d 共价键, 导致合金中参与形成金属键的自由电子数量减少<sup>[26]</sup>。党宏丽等<sup>[27]</sup>研究指出, 在纯  $\gamma$ -TiAl 中, 既有电荷从 Ti 原子的 4s 轨道转移到 Ti 原子的 3d 轨道 (Ti 4s→3d); 也有电荷从 Al 原子的 3s 轨道转移到 Al 原子的 3p 轨道 (Al 3s→3p)。这就直

接导致  $\gamma$ -TiAl 合金基质中 p-d 轨道杂化作用增强、自由电子数量进一步减少、金属键减弱。宏观上表现为  $\gamma$ -TiAl 的室温延性较差。

为了研究  $\gamma$ -TiAl 基金合金中 Ti, Al 原子间的电荷转移情况, 我们计算了典型体系  $S_0, S_{51}, S_{52}, S_{63}, S_{64}$  的 Mulliken 电荷布居数, 表 3 列出的是平均值。对比可知, 在双掺杂体系  $S_{51}, S_{52}, S_{63}, S_{64}$  中, 由于 La 和 Zr 原子的替代掺杂, 使 Ti  $4s \rightarrow 3d$ , Al  $3s \rightarrow 3p$  的电荷转移量减少。这会弱化掺杂体系中 p-d 轨道杂化作用, 使形成金属键的自由电子数量较纯  $\gamma$ -TiAl 体系有所增加, 从而使 La 和 Zr 替代掺杂  $\gamma$ -TiAl 基金合金体系的延性有所改善。

### 2.4 化学键与延性

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<sup>[28]</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, 表示原子间形成的键是反键, 没有共价结合特征。为探究掺杂  $\gamma$ -TiAl 基金合金体系中化学键的特性, 以掺杂体系  $S_{63}$  和纯  $\gamma$ -TiAl 体系  $S_0$  为代表, 计算重叠布居数。掺杂体系中各个 Al-Al (或 Al-Ti, Ti-Ti) 键的重叠布居数不尽相同, 其平均值列于表 4 中。

在纯  $\gamma$ -TiAl (体系  $S_0$ ) 的  $ab$  面上, Al 原子与其 4 个最邻近 Al 原子形成的共价键作用较强 (0.72); Ti 原子与其 4 个最邻近 Ti 原子形成的共价键作用较弱 (0.11); 在相邻  $ab$  面之间, Al (或 Ti) 原子与 8 个近邻 Ti (或 Al) 原子形成的共价键作用更弱 (0.07)。

当 La 和 Zr 均替代了 Al 原子后, 同一  $ab$  面中 Zr-Al 键的强度明显低于纯  $\gamma$ -TiAl 中的 Al-Al 键, 且在同一  $ab$  面中, 沿  $a$  轴方向 Zr-Al 键强度高于与沿  $b$  轴方向的 Zr-Al 强度。掺杂前后该  $ab$  面 (原子层) 的电荷密度 (如图 4 所示) 也显示了这一特征。

表 3 纯和掺杂  $\gamma$ -TiAl 体系的 Mulliken 电荷布居数  
Table 3 Mulliken population of pure and doped  $\gamma$ -TiAl systems

S	Atom	Mulliken population			Al $3s \rightarrow 3p/e$ (Ti $4s \rightarrow 3d/e$ )
		s/e	p/e	d/e	
$S_0$	Al	0.99	2.13	0.00	1.13
$S_{51}$	Al	1.04	2.09	0.00	1.09
$S_{52}$	Al	1.04	2.11	0.00	1.11
$S_{63}$	Al	1.03	2.05	0.00	1.05
$S_{64}$	Al	1.01	2.08	0.00	1.08
$S_0$	Ti	2.32	6.73	2.82	0.82
$S_{51}$	Ti	2.45	6.77	2.77	0.77
$S_{52}$	Ti	2.43	6.77	2.79	0.79
$S_{63}$	Ti	2.46	6.81	2.79	0.79
$S_{64}$	Ti	2.44	6.82	2.79	0.79

表 4 体系  $S_{63}$  和  $S_0$  中的重叠布居数  
Table 4 Overlap populations of systems  $S_{63}$  and  $S_0$

Chemical bond	Overlap population	
	$S_{63}$	$S_0$
Zr(Al)-Al( $b$ )	0.48	0.72
Zr(Al)-Al( $a$ )	0.58	0.72
La(Al)-Al( $b$ )	-0.77	0.72
La(Al)-Al( $a$ )	-1.54	0.72
Zr(Al)-Ti	-0.12	0.07
La(Al)-Ti	-3.54	0.07
Al-Al	0.53	0.72
Al-Ti	0.16	0.07
Ti-Ti	0.69	0.11

Note: Zr(Al)-Al( $a$ ) is the chemical bond of Zr (or Al) and Al atom along  $a$  axis on one  $ab$  plane

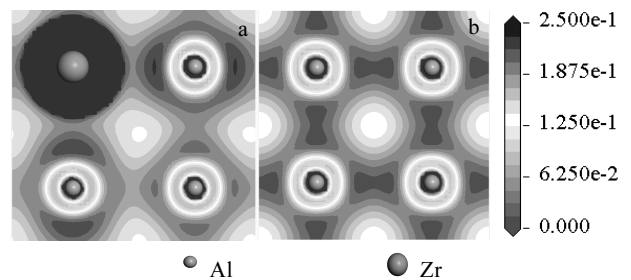


图 4 体系  $S_{63}$  和  $S_0$  (001) 面的电荷密度

Fig.4 Charge density of (001) plane of system  $S_{63}$  (a) and  $S_0$  (b)

为了便于讨论, 设  $D^0$  和  $D^1$  分别为掺杂前、后体系的电荷密度。 $D^1_{Zr-Al(a)}$  表示掺杂后同一  $ab$  面中沿  $a$  轴方向 Zr-Al 键对应的电荷密度, 其它原子之间的化学键对应的电荷密度也照此办理。对比图 4a 和 4b 可知,  $D^0_{Al-Al} > D^1_{Zr-Al} > D^1_{Al-Al}$ 。这表明, 体系  $S_0$  的 Al-Al 共价键强度 > 体系  $S_{63}$  的 Zr-Al 共价键强度 > 体系  $S_{63}$  的 Al-Al 共价键强度; 且  $D^1_{Zr-Al(a)} > D^1_{Zr-Al(b)}$ , 即 Zr-Al 键强度沿  $a$  轴方向较沿  $b$  轴方向高。这与重叠布居数显示结果一致。而 La 与同一  $ab$  面中 Al 原子之间和 Zr (或 La) 与最近邻的 8 个 Ti 原子之间的重叠布居数均为负值。这表明它们之间已经不再有共价结合特征, 可见总体上体系中的共价结合减弱。

事实上, Ti 和 Al 原子之间的重叠布居数也发生了变化。计算得知, 体系  $S_0$  中 Al-Al, Ti-Ti 和 Al-Ti 的重叠布居数的方差为 0.0885; 而在体系  $S_{63}$  中, 与这 3 种化学键对应的重叠布居数的方差仅为 0.0497。这表明化学键 Al-Al, Ti-Ti 和 Al-Ti 之间的差异明显减小。这将会导致掺杂  $\gamma$ -TiAl 基金合金的各向同性程度显著提高, 使其延性得到显著改善。这也可由电荷密度的差异佐证。在纯  $\gamma$ -TiAl 体系中 (图 4b), 在 (001) 面上电荷主要分布在近邻 Al 原子之间, 各向异性明

显。在 La 和 Zr 替代掺杂后, 该晶面上的电荷分布更接近圆形, 各向同性程度明显增强。这会使它们的剪切强度较纯  $\gamma$ -TiAl 有所降低<sup>[29]</sup>, 从而使  $\gamma$ -TiAl 基合金的室温延性得以改善。

Morrinaga 等<sup>[15]</sup>报道, 在  $\gamma$ -TiAl 基合金中减少(弱) Al-Ti 键、增加(强) Ti-Ti 键有利于改善合金的室温延性。本研究对双掺杂体系  $S_{63}$  的电荷布居数与密度分布计算分析显示, 对比纯  $\gamma$ -TiAl, Al(La, Zr)-Ti 共价键个数减少; Ti-Ti 共价键结合强度显著增强, 因而预报体系  $S_{63}$  室温延性较纯  $\gamma$ -TiAl 体系显著改善。这与 Morrinaga 等的研究结果可以相互佐证。

### 3 结 论

1) 根据平均形成能和 Born-Huang 判据预测, 除  $S_{61}$  外, 其余掺杂体系均具有能量稳定性和力学稳定性, 因而, 它们是可以实际制备并稳定存在的。

2) 比较各掺杂体系与纯  $\gamma$ -TiAl 体系的弹性模量比, 发现 La 和 Zr 双掺杂体系的延性较单掺杂体系明显改善(如  $S_{51}$ ,  $S_{52}$ ,  $S_{63}$  和  $S_{64}$  体系的  $G/B$  值小于 0.5, 标志其具有较好的延性), 且双掺杂体系的延性与杂质原子的相对位置(或所替代原子种类)关系不大, 控制好杂质的百分比含量是关键因素。

3) La 和 Zr 双掺杂能显著改善  $\gamma$ -TiAl 基合金延性的原因表现为其中 Al-Al, Ti-Ti 和 Al-Ti 键的强度明显趋同, Al(La, Zr)-Ti 共价键数量减少和 Ti-Ti 共价键结合强度显著增强, 总体上各向异性减弱, 有利于延性改善。

4) La 和 Zr 替代掺杂会使合金体系中的 Ti  $4s \rightarrow 3d$ , Al  $3s \rightarrow 3p$  的电荷转移明显减少, p-d 轨道杂化作用减弱, 进而形成金属键的自由电子增多、金属性增强。宏观上,  $\gamma$ -TiAl 基合金的各向同性程度提高、延性提升。

5) TiAl 合金主要由  $\gamma$  相和  $\alpha_2$  相组成, 且以  $\gamma$  相为主。通过 La 和 Zr 双掺杂改善  $\gamma$  相的综合性能可以提升 TiAl 基合金的综合性能。这为制备相关材料提供了理论依据。但制备 La 和 Zr 双掺杂 TiAl 基合金所需的实验条件与最优掺杂浓度仍需进一步通过实验研究确认。

#### 参考文献 References

- [1] Castillo-Rodriguez M, No M L, Jimenez J A *et al. Acta Mater*[J], 2016, 103: 46
- [2] Chen Y Y, Kong F T, Han J C *et al. Intermetallics*[J], 2005, 13(3-4): 263
- [3] Luo Yuanyuan(罗媛媛), Xi Zhengping(奚正平), Mao Xiaonan(毛小南) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(4): 896
- [4] Gupta R K, Pant B, Sinha P P. *Trans Indian Inst Met*[J], 2014, 67(2): 143
- [5] Zhang J, Feng D, Yin F J. *Adv Mater Res*[J], 2011, 278(9): 557
- [6] Yang Rui(杨锐). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(2): 129
- [7] Hu H, Wu X Z, Wang R *et al. J Alloys Compd*[J], 2016, 658: 689
- [8] Wang Haiyan(王海燕), Li Changyun(历长云), Li Xusheng(李旭升) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(11): 2737
- [9] Shu S L, Qiu F, Tong C Z *et al. J Alloys Compd*[J], 2014, 617: 302
- [10] Song Qinggong(宋庆功), Yan Hongyang(闫洪洋), Guo Fujuan(果福娟) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2014, 45(19): 19 149
- [11] Song Qinggong(宋庆功), Qin Guoshun(秦国顺), Yang Baobao(杨宝宝) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2016, 65(4): 244
- [12] Xu Fusong(徐福松), Geng Haoran(耿浩然), Wang Shouren(王守仁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 361
- [13] Qin Yonghe(秦永和), Qiao Yingjie(乔英杰). *Journal of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学学报)[J], 2015, 47(5): 123
- [14] Hadi M, Meratian M, Shafyei A. *J Alloys Compd*[J], 2015, 618: 27
- [15] Morinaga M, Saito J, Yukawa N *et al. Acta Metall Mater*[J], 1990, 38(1): 25
- [16] Cui Xiaoming(崔晓明), Bai Pucun(白朴存), Hou Xiaohu(侯小虎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 1045
- [17] Huang B, Duan Y H, Sun Y *et al. Mater Sci Forum*[J], 2015, 817: 816
- [18] Paul R, Katherine C E, Philip D F A *et al. Nature*[J], 2016, 533: 73
- [19] Song Q G. *Chinese Sci Bull*[J], 2004, 49(2): 210
- [20] Novoselova T, Malinow S, Sha W *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2004, 371(1-2): 103
- [21] Song Qinggong(宋庆功), Jiang Enyong(姜恩永). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2008, 57(3): 1823
- [22] Jiang C. *Acta Mater*[J], 2008, 56(20): 6224
- [23] Born M, Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*[M]. Oxford: Clarendon Press, 1954: 141
- [24] Pugh S F. *Philos Mag A*[J], 1954, 45(367): 823
- [25] Fu C L. *J Mater Res*[J], 1990, 5(5): 971

- [26] Zhu Yingying(祝莹莹), Deng Wen(邓文), Sun Shunping(孙顺平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料工程)[J], 2009, 38(2): 271
- [27] Dang Hongli(党宏丽), Wang Chongyu(王崇愚), Yu Tao(于涛). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2007, 56(5): 2838
- [28] Liu Xiankun(刘显坤), Liu Ying(刘颖), Zheng Zhou(郑州) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 832
- [29] Eberhart M E, Clougherty D P, Maclaren J M. *Philos Mag B*[J], 1993, 68(4): 455

## First-Principles Study on Ductility and Electronic Property of La and Zr Co-doped $\gamma$ -TiAl Based Alloys

Song Qinggong<sup>1,2</sup>, Zhao Junpu<sup>1</sup>, Gu Weifeng<sup>1</sup>, Jiang Qingjie<sup>2</sup>, Yang Bao bao<sup>1</sup>, Guo Yanrui<sup>1</sup>, Hu Xuelan<sup>2</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)

**Abstract:** 16 La and (or) Zr doped  $\gamma$ -TiAl systems ( $S_1, S_2, S_3, S_4, S_{51}\sim S_{55}, S_{61}\sim S_{65}, S_7$  and  $S_8$ ) were constructed and investigated using the plane wave pseudo potentials method based on the density functional theory and other physical theories. The results of average formation energy show that they possess good energy stabilities. According to the elastic parameters and Born-Huang criteria, it is forecasted that they (except system  $S_{61}$ ) are in good mechanical stabilities. So, the 15 doped systems can be prepared in experiment and are stable in existence. The comparison of  $G/B$  shows that all La and Zr co-doped systems (especially  $S_{51}, S_{52}, S_{63}$  and  $S_{64}$ ) have better ductile properties than pure  $\gamma$ -TiAl systems. The ductility of co-doped systems is not much correlated with comparative position of doping atoms. The calculation results and discussion about population, charge densities indicate that the improvements of ductility and isotropy of co-doped systems results from the decrease of Ti  $4s\rightarrow 3d$ , Al  $3s\rightarrow 3p$  charge transfer and increase of free electrons number. This change results in the weakening of p-d orbital hybrid, the decreasing number of bonds Al (La, Zr)-Ti and the increasing strength of covalent bond Ti-Ti, and then the chemical bonds Al-Al, Ti-Ti and Al-Ti distinctly tend towards the same strength and become stronger in metallic property.

**Key words:** La and (or) Zr-doped  $\gamma$ -TiAl; stability; ductility; strength of chemical bond; charge density

---

Corresponding author: Song Qinggong, Ph. D., Professor, Institute of Low Dimensional Materials and Technology, College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, P. R. China, Tel: 0086-22-24092510, E-mail: qgsong@cauc.edu.cn