

Mo 掺杂对 TiAl 合金物性影响的第一性原理研究

王海燕, 历长云, 李旭升, 胡前库, 杨 印

(河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘要: 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 Mo 掺杂对 TiAl 合金体系力学性能的影响。根据计算得到的不同浓度掺杂体系的晶格常数、弹性常数、体弹模量及剪切模量发现, Mo 掺杂能较好地改善 TiAl 合金的延性。从 Mo 掺杂后 TiAl 体系的分波电子态密度和电荷密度图, 发现 Ti 原子的 s、p、d 电子均与邻近的 Mo 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

中图分类号: O482.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2737-05

近年来随着航空航天技术的发展, 需要进一步减轻发动机零部件的自重, 提高发动机的热效率, 这就需要探索更优异的发动机结构材料。TiAl 合金的室温模量约为 176 GPa, 密度远低于 Ni 基合金, 抗蠕变性能和弹性模量均优于 Ti 合金, 使用温度接近 900 °C, 可以填补高温 Ti 合金和 Ni 基高温合金的使用空白。因此 TiAl 基合金一直受到研究者的重视^[1,2], 有望成为一种理想的航空航天用高温结构材料。

各国研究人员在 TiAl 基合金的构效关系、成分设计以及组织控制等方面的研究获得了一些有意义的成果, 使 TiAl 基合金的力学性能得到明显提高。根据现有实验结果, 降低 Al 含量通常能提高 TiAl 基合金的强度, 但同时也损失了合金的延展性和高温抗氧化性。TiAl 基合金的组织性能极大地依赖第 3 合金元素, 2% (原子分数) 的 Cr、Mn、V 等过渡族元素的添加能改善 TiAl 基合金的塑性; 添加少量的 W, Mo, Si, C 等元素有助于改善合金的抗蠕变能力; B 元素通常能细化晶粒, 少量添加能提高 TiAl 合金在高温条件下的稳定性^[3]; 添加 Mn 元素使得 Ti-Ti 键 d-d 电子的相互作用得到强化, 同时减弱了 Ti-Al 键 d-p 电子的相互作用, 从而提高 TiAl 基合金的延展性^[4]; 添加 Nb 元素在一定程度上提高了 TiAl 基合金的高温抗氧化性能。科学工作者们还系统地研究了 TiAl 基合金的价键特征、弹性模量、Poisson 比、扩散行为以及界面能等。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。

实验上很难得到体系微观电子结构方面的信息, 而基于密度泛函理论的第一性原理计算方法是从体系的微观电子结构出发研究材料的性能, 在电子层次的研究中显示出无可比拟的优势, 近些年利用第一性原理方法成功研究了合金的结构、成键、磁性、电子结构等性质^[5-11], 发现合金的结构稳定性以及成键性质与电子的能带结构密切相关。Mo 作为固溶强化元素, 已经被证明可以有效地提高 TiAl 的室温和高温下的抗拉强度等力学性能^[12,13], 但是对其力学性能影响的微观机理尚不清楚。因此, 在本研究中利用第一性原理方法从微观电子结构入手, 研究不同含量的过渡族元素 Mo 掺杂对 TiAl 基合金物性的影响, 为改善 TiAl 基合金的性能提供理论支持。

1 计算方法

在电子结构总能量的计算中采用基于平面波赝势的密度泛函理论计算方法, 使用由 Vanderbilt 建立的非局域超软赝势^[14]和 PBE 广义梯度近似交换相关函数(PBE-GGA)^[15]。平面波截断能取为 350 eV, 布里渊区采用 $6 \times 6 \times 6$ 形式的特殊 K 点。分别把 Ti 原子的 $3s^2 3p^6 3d^4 s^2$, Al 原子的 $3s^2 3p^1$ 作为价电子, 其它轨道电子则视为芯电子。自治计算时总能量收敛设为 5.0×10^{-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 TiAl ($2 \times 2 \times 2$), ($2 \times 2 \times 1$) 和 ($1 \times 2 \times 1$) 超晶胞体系作

收稿日期: 2014-11-18

基金项目: 国家自然科学基金 (11147167, 11104063, 51202058, 51271073); 河南省教育厅自然科学研究计划项目 (2011A140007); 河南理工大学引进人才基金 (Y2009-1)

作者简介: 王海燕, 女, 1980 年生, 博士, 副教授, 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000, E-mail: whylx@126.com

为计算模型，如图 1 所示。图中黑色，灰色和中心小球分别表示 Al, Ti 和 Mo 原子。

2 结果与讨论

2.1 掺杂体系的结构性质

2.1.1 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 2 种，在 TiAl 体系中，相对于 Ti 和 Al 原子来说，掺杂原子 Mo 的原子半径比较大，间隙填充比较困难，因此是以晶格取代的形式存在于晶格中。缺陷的结合能可以直接反映缺陷形成的难易程度^[16]，缺陷体系的稳定性以及环境对缺陷形成的影响等。为了判断 Mo 原子是优先占据 TiAl 体系中 Al 原子还是 Ti 原子的位置，分别计算了 2 种掺杂体系的结合能，结合能的差值 ΔE_b 可以反映掺杂原子的占位情况， ΔE_b 如式所示：

$$\Delta E_b = E_{\text{tot}}(\text{Ti}_n\text{Al}_{n-1}\text{Mo}) - E_{\text{tot}}(\text{Ti}_{n-1}\text{Al}_n\text{Mo}) - E_{\text{tot}}(\text{Ti}) + E_{\text{tot}}(\text{Al}) \quad (1)$$

其中， $E_{\text{tot}}(\text{Ti}_n\text{Al}_{n-1}\text{Mo})$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{Ti}_{n-1}\text{Al}_n\text{Mo})$ 分别表示 Mo 原子替换掉一个 Al 和 Ti 原子后体系的总能量； $E_{\text{tot}}(\text{Ti})$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{Al})$ 分别表示独立的 Ti 和 Al 原子的能量。分别计算 Ti 原子和 Al 原子被掺杂原子 Mo 取代的体系总能量以及独立原子的能量，可以得到 2 种掺杂体系的结合能差值，从而判断掺杂优先占位情况。如果 ΔE_b

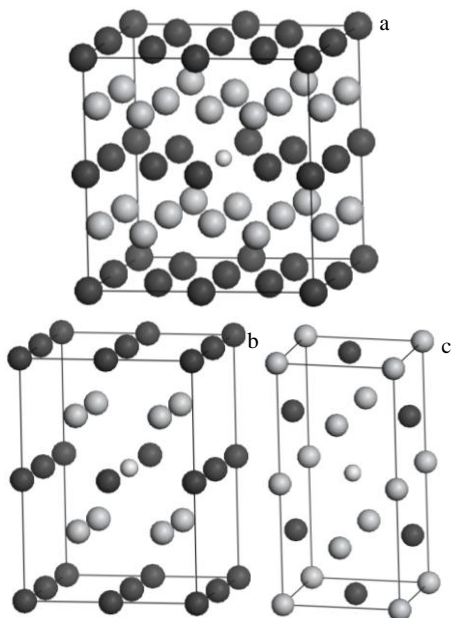


图 1 超晶胞计算模型（黑色，灰色和中心小球分别表示 Al, Ti 和 Mo 原子）

Fig.1 Calculation models of supercell (the black, gray and center balls denote Al, Ti and Mo atoms, respectively): (a) $2 \times 2 \times 2$,

(b) $2 \times 2 \times 1$, and (c) $1 \times 2 \times 1$

为正值，表示 Mo 原子更容易占据 Ti 原子的位置，相反则更容易占据 Al 原子的位置。

为了计算单个 Ti 原子和 Al 原子的能量，首先建立一立方晶胞，晶格常数分别取 0.8、1 和 1.2 nm，Ti 原子或者 Al 原子位于立方晶胞的中心，计算体系的总能量。结果发现当晶格常数取 1 和 1.2 nm 时，总能量基本保持不变，也就是说周期性边界条件的影响可以忽略。因此在计算单个原子的能量时晶格常数取 1 nm，计算结果为： $E(\text{Ti}) = -1597.21 \text{ eV}$ ， $E(\text{Al}) = -52.78 \text{ eV}$ 。

表 1 是超晶胞为 $(2 \times 2 \times 2)$ ， $(2 \times 2 \times 1)$ 和 $(1 \times 2 \times 1)$ 时，Mo 原子掺杂后体系的计算结果。 $(2 \times 2 \times 2)$ ， $(2 \times 2 \times 1)$ 和 $(1 \times 2 \times 1)$ 超晶胞对应体系的原子数分别为 32，16 和 8，对应的掺杂浓度（原子分数，下同）约为 3.125%，6.25% 和 12.5%。从表中可以看出 Mo 原子替换 Al 原子时的结合能更低，因此掺杂原子更容易占据 Al 原子的位置。

2.1.2 掺杂后体系的结构

掺杂浓度为 3.125%、6.25% 和 12.5% 时，即对应的掺杂体系为 $\text{Ti}_{16}\text{Al}_{15}\text{Mo}$ 、 $\text{Ti}_8\text{Al}_7\text{Mo}$ 和 $\text{Ti}_4\text{Al}_3\text{Mo}$ ，计算得到的掺杂体系的平衡结构参数如图 2 所示。由于体系的晶格常数 a 和 b 相同，因此在图 2 中没有给出晶格常数 b 的值。从图中可以看出，随着掺杂浓度增大，结构参数出现了规律性的变化，即掺杂体系的晶格常数 a 增大，而 c 减小，因此对应的 c/a 减小。当掺杂浓度为 3.125% 时，体系 $c/a > 1$ ；当掺杂浓度为 12.5% 时，体系 $c/a < 1$ 。也就是存在一个掺杂浓度，位于 3.125%~12.5% 之间，使得掺杂体系的比率 $c/a = 1$ ，体系的结构近似为立方结构。 c/a 值随着掺杂浓度的增加而减小， c/a 值减小预示着晶体的各向异性降低，并且 Ti 原子和 Al 原子之间的相互作用增强，减弱了体系的共价键性，这意味着 TiAl 合金金属键得到了增强，有利于塑性变形。另一方面，晶体中的位错运动与材料的各向异性有关，掺杂引起的各向异性的降低也表明 TiAl 合金的塑性在一定程度上得到改善。

2.2 掺杂体系的弹性性质

TiAl 为 L10 型超点阵结构，晶体的弹性常数有 6 个独立变量，即 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 和 C_{66} 。根

表 1 Mo 原子掺杂后超晶胞 TiAl 体系的能量及结合能差值

Table 1 Total energy and difference between binding energy of Mo doped supercell systems (eV)

n	$E_{\text{tot}}(\text{Ti}_n\text{Al}_{n-1}\text{Mo})$	$E_{\text{tot}}(\text{Ti}_{n-1}\text{Al}_n\text{Mo})$	ΔE_b
16	-28460.17	-26913.23	-2.52

8	-15162.63	-13616.37	-1.84
4	-8521.29	-6974.93	-1.93

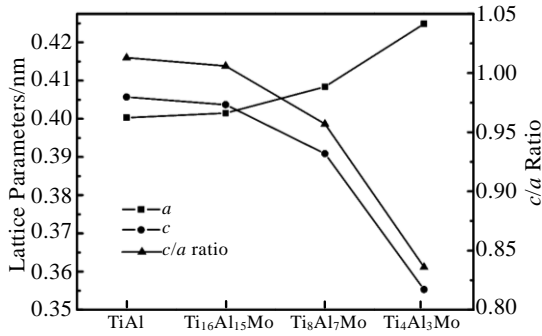


图 2 不同掺杂体系 Ti₁₆Al₁₅Mo, Ti₈Al₇Mo 和 Ti₄Al₃Mo 的晶格常数 a、c 及 c/a

Fig.2 Lattice parameters a, c and c/a of different doping systems of Ti₁₆Al₁₅Mo, Ti₈Al₇Mo and Ti₄Al₃Mo

据公式(2)和(3)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。

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

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

在此基础上, 可以通过 Pugh 判据^[17]来进一步判断金属元素 Mo 掺杂后 TiAl 合金的塑形变化情况。Pugh 判据的基本准则为: 当温度处于其熔点温度的 1/3 以下时, 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 B/G 比值反映了金属塑性变形能力, B/G 值越高延性越好。

表 2 是当 Mo 掺杂浓度分别为 3.125%、6.25% 和 12.5% 时, 体系的弹性常数、体弹模量和剪切模量的计算结果。从表中可以看出, Mo 原子掺杂后体系的弹性常数 C₁₃ 均减小, C₃₃、C₄₄、C₆₆ 均增大, 而且这种趋势随浓度的增大而增大。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。Mo 的掺杂浓度从 6.25% 增加到 12.5%, B/G 的值增加约 53%。相对来说, 在掺杂浓度为 12.5% 时, Mo 掺杂后体系的韧化作用也更强一些, 能较好地改善 TiAl 金属间化合物的延性。

2.3 掺杂体系的电子结构

为了进一步分析 Mo 原子对 TiAl 基合金体系物性

影响的微观机制, 计算了掺杂体系的电子态密度和电荷密度。

2.3.1 掺杂体系的电子态密度

从上面的计算结果发现 Mo 原子掺杂浓度为 12.5% 时, 对体系的力学性质影响较大, 因此在对电子结构的研究中, 通过研究掺杂浓度为 12.5 at% 时 TiAl 体系的电子结构变化, 从而分析 Mo 掺杂对体系性能的影响。分析了添加 Mo 原子前后 Mo 原子及其最近邻 Ti 原子的分波态密度(PDOS), 定性研究金属元素 Mo 掺杂对 TiAl 合金体系键合作用的影响。Al 原子相对于 Ti 原子距离 Mo 原子较远, 因此仅分析了 Mo 和 Ti 原子的 PDOS。图 3 是 Ti 原子和 Mo 原子 s, p 和 d 电子的 PDOS 计算结果。图中虚线表示的是掺杂前 PDOS 计算结果, 实线表示掺杂后 PDOS 计算结果。

从图 3 可以看出, Ti 原子 s 电子的 PDOS 峰位明显向低能级移动约 0.5 eV, 而 Mo 原子 s 电子的 PDOS 峰位则略向高能级移动了约 1 eV, 并且 Mo 原子 s 电子的峰强度增加, 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 原子和 Mo 原子 p 电子的 PDOS 峰的变化和 s 电子类似, 即 Ti 原子和 Mo 原子 p 电子的峰位向相反的方向移动, 并且 Mo 原子中 p 电子在 Ti₄Al₃Mo 合金中的 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, Mo 原子的变化较大, 主峰向低能级方向移动到费米能级处, 且强度明显增加, 峰明显变窄。这说明 Mo 原子掺杂后与邻近的 Ti 原子中的 d 电子发生了强烈的 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。

2.3.2 掺杂体系的电荷密度

为了进一步研究 Mo 原子与周围原子的键合作用, 计算了 Mo 原子掺杂对体系电荷密度的影响, 图 4 给出了 TiAl 体系 (110) 密排面的电荷密度。从图中可以看出, 与纯 TiAl 相比, Mo 掺杂后, 近邻原子

表 2 Mo 掺杂前后 TiAl 体系的弹性常数 C_{ij}、体弹模量 B、剪切模量 G 以及 B/G
Table 2 Elastic constants C_{ij}, bulk modulus B, shear modulus G and B/G of TiAl systems before and after Mo 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 ₁₆ Al ₁₅ Mo	151.17	89.55	97.34	149.45	104.89	58.52	113.41	64.83	1.75
Ti ₈ Al ₇ Mo	199.11	56.25	97.76	141.05	102.01	49.12	115.87	69.79	1.66

Ti ₄ Al ₃ Mo	157.56	57.24	138.22	137.84	93.82	29.54	124.48	51.39	2.42
TiAl	180.59	82.20	77.85	181.95	111.18	68.15	113.21	78.45	1.44

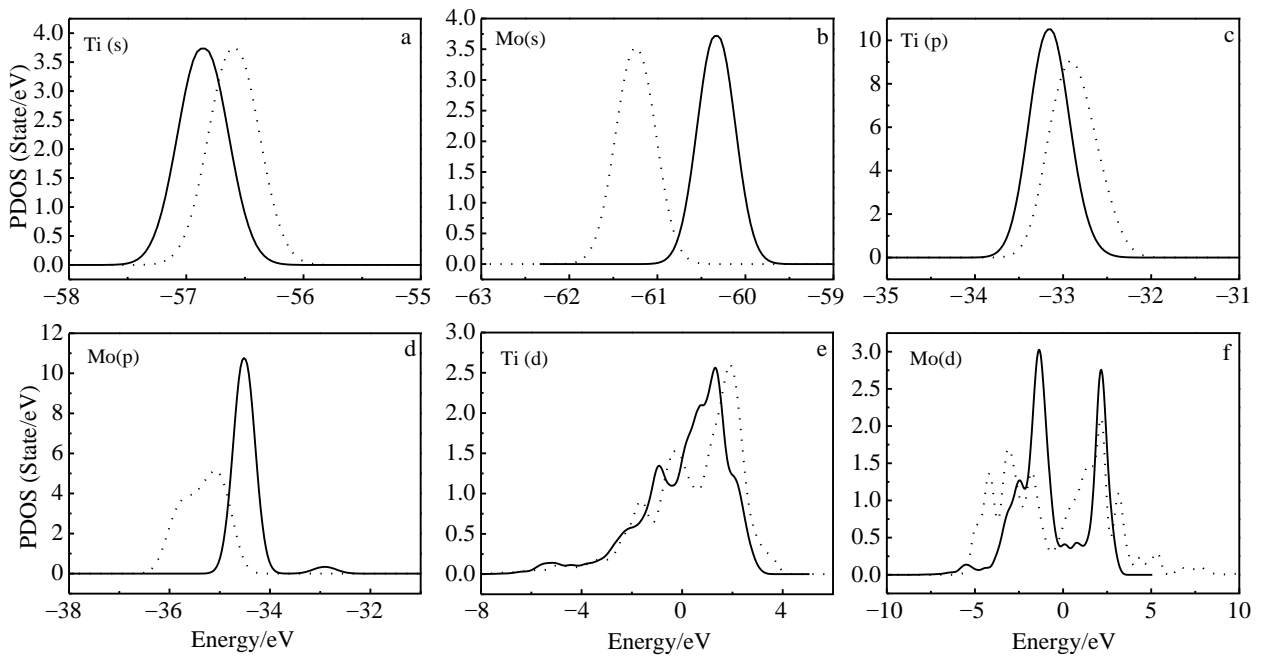


图 3 Mo 掺杂前后 Ti 和 Mo 原子中 s, p 和 d 电子的分波态密度 (PDOS) 图

Fig.3 Partial density of state of s, p and d electrons in Ti and Mo atoms before dotted line and after solid line Mo doping

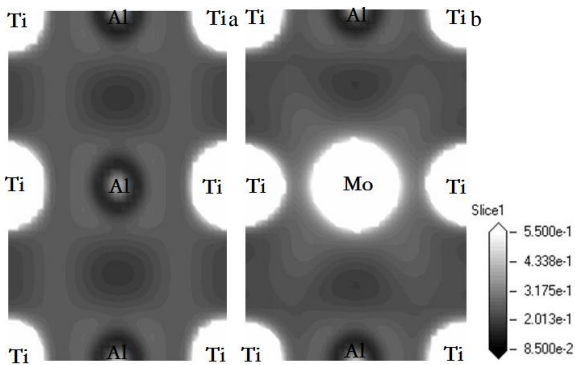


图 4 Ti₄Al₄ 和 Ti₄Al₃Mo 体系 (110) 面的电荷密度图

Fig.4 Electron density maps of (110) plane of Ti₄Al₄ (a) and Ti₄Al₃Mo (b) systems

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, 这一结果与电子态密度结果相符合。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。

3 结 论

1) 利用基于密度泛函理论的第一性原理方法从微观电子结构出发研究了金属元素 Mo 掺杂对 TiAl 基合金体系物性的影响。分别建立不同浓度的 Mo 元素掺杂 TiAl 体系, 通过计算 Ti 和 Al 原子被掺杂原子 Mo 取代的体系结合能发现 Mo 原子更容易取代 Al 原子的位置。随着掺杂浓度增大, 掺杂体系的晶格常数 a 和 b 均增大, c 减小, 对应的 c/a 减小。这意味着 TiAl 合金金属键增强, 有利于塑性变形。

2) 当掺杂浓度为 12.5% 时, Mo 掺杂能较好地改善 TiAl 合金的延性。Ti 原子的 s、p、d 电子均与邻近的 Mo 原子发生了强烈的 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。

参考文献 References

[1] Ranaujan R V. *Int Mater Rev*[J], 2000, 45(6): 217
 [2] Chen Y Y, Kong F T, Han J C *et al. Intermetallics*[J], 2005, 13(3-4): 263
 [3] Appel F, Oehring M. *γ-Titanium Aluminide Alloys: Alloy Design and Properties //Titanium and Titanium Alloys-Fundamentals and Applications*[M]. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co KGaA Press, 2003: 114
 [4] Morinaga M, Saito J, Yukawa N *et al. Acta Metall Mater*[J],

- 1990, 38(1): 25
- [5] Nozawa K, Ishii Y. *Phys Rev Lett*[J], 2010, 104(22): 226 406
- [6] Froideval A, Iglesias R, Samaras M *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2007, 99(23): 237 201
- [7] Tse J S, Frapper G, Ker A *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 1999, 82(22): 4472
- [8] Jahn áek M, Krajčí, Hafner J. *Phys Rev B*[J], 2005, 71(2): 024 101
- [9] Music D, Schneider J M. *Phys Rev B*[J], 2006, 74(17): 174 110
- [10] Nenghabi E N, Myles C W. *Phys Rev B*[J], 2008, 77(20): 205 203
- [11] Hu Q M, Yang R, Lu J M *et al.* *Phys Rev B*[J], 2007, 76(22): 224 201
- [12] Sun F S, Cao C X, Kim S E. *Metall Trans A*[J], 2001, 32(7): 1573
- [13] Li Y G, Loretto M H. *Acta Metall Mater*[J], 1994, 42(9): 2913
- [14] Vanderbilt D. *Phys Rev B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77(18): 3865
- [16] Shang Jiexiang(尚家香), Yu Xianyang(喻显扬). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2008, 57(4): 2380
- [17] Pugh S F. *Philosophical Magazine*[J], 1954, 45(367): 823

Influence of Mo Doping on the Physical Properties of TiAl Alloy by the First Principles

Wang Haiyan, Li Changyun, Li Xusheng, Hu Qianku, Yang Yin

(Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The influence of Mo doping on the mechanical properties of TiAl alloy has been studied by the first-principles method based on density functional theory. According to the calculated lattice parameters, elastic constants, bulk modulus and shear modulus of the systems with different doping concentrations, we find that Mo doping can improve the ductility of TiAl alloy. The strong s-s, p-p and d-d electron interactions happen among all the s-, p- and d-electrons of Ti atom and near Mo atom, which restrict effectively the migration of Ti and Al atom and is beneficial to enhance the stability and strength of the alloy.

Key words: TiAl alloy; doping; mechanical properties; first-principles

Corresponding author: Li Changyun, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, P. R. China, Tel: 0086-391-3987477, E-mail: lucy1226@126.com