

$\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})(\text{M}=\text{Ti}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Hf})$ 金属间化合物有序化行为和力学性能的第一性原理计算

周泽友¹, 吴波², 郑小青³, 胡康明², 陈开路¹, 陈朝阳¹, 陈彤¹, 黄伟林¹

(1. 国家电网福建省电力有限公司电力科学研究院, 福建 福州 350007)

(2. 福州大学, 福建 福州 350108)

(3. 福建江夏学院, 福建 福州 350108)

摘要: 采用亚晶格模型, 辅助以第一性原理总能计算, 研究了 L_{12} 型 Al_3Sc 基金属间化合物中元素的占位有序化行为和力学性能。结果表明: Al_3Sc 合金呈现完全有序化, 其中 Al 占据 3c 亚晶格位置, Sc 占据 1a 亚晶格位置; $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 金属间化合物 ($\text{M}=\text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) 也呈现完全有序化, 第三组元 M 均只占据 1a 亚晶格位置, 这些元素的占位行为均不受温度的影响。 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 金属间化合物均满足力学稳定性条件。当 M 为 Y 时, $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 金属间化合物的剪切模量、体弹模量和杨氏模量和硬度下降; 当 M 为 Ti、Zr 或 Hf 时, 随着原子半径增大, 剪切模量、体弹模量、杨氏模量和硬度逐渐降低, 其中 Ti 的加入可使 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 金属间化合物的塑性和韧性达到最好。

关键词: $\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 金属间化合物; 占位有序化行为; 亚晶格模型; 力学性能; 第一性原理计算

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0879-06

Al_3Sc 金属间化合物具有低密度、高熔点和良好的抗氧化性能, 广泛应用在航空发动机和发电系统中^[1, 2]。当 Al-Sc 基合金中出现高密度的 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ 金属间化合物的沉淀相时, 合金的强度可以大幅度提高, 这使得 Al-Sc 基合金在航空航天和高温结构材料领域具有重要的应用价值^[3-5]。另一方面, Al_3Sc 二元金属间化合物存在着固有的脆性, 在室温拉应力下, Al_3Sc 的脆性会沿着 {001} 晶面产生穿晶裂纹^[6], 使得其力学性能变差。添加第 3 或第 4 组元进行合金化, 改善价键特征, 有望改善其室温塑性和高温力学性能^[2, 5, 7]。Wang 等^[2]使用第一性原理计算研究了 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)(x=0.25, 0.5, 0.75)$ 的弹性和电子结构。结果表明, 随着 Zr 含量的增加, C_{11} 和 C_{44} 降低, 剪切模量和杨氏模量降低, 而体积弹性模量却增大, 塑性增加。Tian 等^[4]使用第一性原理计算研究了 L_{12} 构型的 Al_3X 和 $X_3\text{Al}$ (X 是过渡族金属元素) 单相金属间化合物的弹性性能。结果表明, 塑性和最大或最小泊松比与合金结合键的方向性有关。Harada 等^[7]研究了 Al_3Sc 和单相的 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.74}\text{X}_{0.26})$ (其中 X 是过渡族金属元素 Ti、Y、Zr 或 Hf) 的高温蠕变性能。结果表明, Zr 和 Hf 可以降低 1 个数量级的蠕变速率, Ti 和 Y 可以降低 2 个数量级的蠕变速率。Harada

等^[3]通过 XRD 和 EDS 研究了 Al_3Sc 和 $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-y}\text{X}_y)$ ($X=\text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, 0 \leq y \leq 0.75$) 的微观结构。结果表明, 当 $X=\text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, y \leq 0.25$ 时为 L_{12} 构型; $y > 0.25$ 时为 L_{12} 和 $\text{D}_{022}(\text{Ti}), \text{D}_{019}(\text{Y})$ 或 $\text{D}_{023}(\text{Zr}, \text{Hf})$ 构型共存; 当 $X=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ 时, 为 L_{12} 和 D_{022} 构型共存, 而 $\text{D}_{022}, \text{D}_{019}$ 和 D_{023} 构型存在着固有的脆性; 而合金显微硬度随着第 3 组元含量的增加而线性增大, V、Nb 和 Ta 的浓度对显微硬度的影响比 Ti、Zr 和 Hf 强烈。

虽然国内外学者在理论计算和实验上对 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ 和掺杂其它金属元素的金属间化合物进行了不同方面的研究, 但是作为铝合金中的一种沉淀强化相, $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})(\text{M}=\text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})$ 金属间化合物的占位有序化行为和力学性能研究还未见详细报道。而合金长程有序化将减小合金中原子的可动性, 增加合金的弹性模量、流变应力和降低合金的蠕变速率^[8]。吴波^[9]对成分为 Ti-27Al-(18~25)Nb 的 O 相的研究结果表明, 随着合金有序度的提高, O 相合金的硬度、强度和弹性性能都相应提高。因此, 本研究提出了一种研究金属间化合物中合金元素在亚晶格上的占位有序化行为的普适化方法^[10-15], 预测合金元素在 Al_3Sc 中的占位行为, 基于该占位数据并结合第一性原

收稿日期: 2018-03-08

基金项目: 国家自然科学基金 (50971043, 51171046); 福建省自然科学基金 (2014J01176)

作者简介: 周泽友, 男, 1988 年生, 硕士, 国家电网福建省电力有限公司电力科学研究院, 福建 福州 350007, 电话: 0591-83043073, E-mail: zhouzeyou@126.com

理计算了 Al₃Sc 和 L1₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}) (M=Y, Ti, Zr, Hf) 的力学性能。

1 计算模型和计算方法

1.1 计算模型

L1₂ 结构的 Al₃Sc, 其晶胞结构如图 1 所示, 合金原子在亚晶格上的位置参数见表 1。其空间群为 Pm $\bar{3}$ m, 空间群序号为#221, Al 占据 Wyckoff 位置中的 1a 亚晶格位置, 而 Sc 占据 Wyckoff 位置中 3c 位置, 其中 1 和 3 表示多重因子。

目前在相图计算中广泛应用的热力学亚晶格模型 (Sublattice Model), 亦称化合物能量模型 (Compound Energy Formalism), 可以直接预测金属间化合物中合金元素在各个亚晶格中的占位分数, 进而研究其有序化行为^[16, 17]。对于 Al₃Sc 型金属间化合物, 其亚晶格模型的通用形式为:

$$\left(E_{1y_{E_1}^{1a}}, E_{2y_{E_2}^{1a}}, \dots, E_{iy_{E_i}^{1a}}\right)_1 \left(E_{1y_{E_1}^{3c}}, E_{2y_{E_2}^{3c}}, \dots, E_{iy_{E_i}^{3c}}\right)_3 \quad (1)$$

式中, $y_{E_i}^{W_i}$ 表示合金元素 E_i 在亚晶格 W_i (即 1a 和 3c) 上占位分数。

考虑由稳定单质元素形成合金过程的热力学函数, 其生成 Gibbs 自由能为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

式中, ΔH 为生成焓, ΔS 为形成熵, T 为温度。尽管

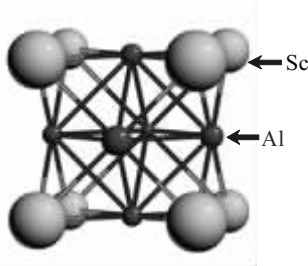


图 1 完全有序的 Al₃Sc 晶体结构模型

Fig.1 Crystal structure of completely ordered Al₃Sc intermetallics

表 1 Al₃Sc 金属间化合物中合金元素占据的亚晶格

Table 1 Sublattice of completely ordered Al₃Sc intermetallics

Atoms	Wyckoff site	Site symmetry	Atomic coordinates		
			x/a	y/b	z/c
Sc	1a	m-3m	0	0	0
Al	3c	4/mm. m	0	0.5	0.5

直接计算 ΔG 是比较困难的, 但根据热力学状态函数具有与路径无关, 只与始末状态有关的特性。因此, 此处可将由单质元素生成 Al₃Sc 型金属间化合物的热力学函数转化为由单质元素生成的端基化合物的热力学函数, 再加上由端基化合物组合生成金属间化合物的热力学函数这样一个两步走的途径获得, 计算途径如图 2 所示。其中, 方程(2)中 ΔH 可由方程(3)、(4)计算得到:

$$\Delta H = \sum_{i=Al, Sc, M} \sum_{j=Al, Sc, M} y_{E_i}^{1a} y_{E_j}^{3c} \Delta H_{(i,j)} + \Delta^E H \quad (3)$$

式(3)中, M 为添加的合金化元素 Y、Ti、Zr 和 Hf 4 种元素, $\Delta^E H$ 为由室温稳定结构的单质元素生成 Al₃Sc 型化合物的过剩焓, 本研究忽略不计。大多数端基化合物为虚拟化合物, 其生成焓可以通过计算总能差得到, 即:

$$\Delta H_{(k:l)} = E_{tot(k:l)} - \frac{1}{4} E_{tot(k)} - \frac{3}{4} E_{tot(l)} \quad (4)$$

式中, $E_{tot(k:l)}$ 、 $E_{tot(k)}$ 和 $E_{tot(l)}$ 分别为端基化合物和纯元素的总能, 可以通过基于密度泛函理论的第一性原理方法计算获得, 计算细节将在 1.2 小节阐述。

ΔS 可以近似表达为方程(5), 其简化和求解过程在本研究小组前期工作中^[10]进行了详细阐述。

$$\Delta S = S_{mix} = -R \left\{ \frac{1}{4} \sum_{E_i=Al, Sc, M} y_{E_i}^{1a} \ln [y_{E_i}^{1a}] + \frac{3}{4} \sum_{E_j=Al, Sc, M} y_{E_j}^{3c} \ln [y_{E_j}^{3c}] \right\} \quad (5)$$

式中, R 为波尔兹曼常数, $R=8.6194 \times 10^{-5} \text{ eV}/(\text{atom} \cdot \text{K})$ 。将方程(3)和方程(5)代入方程(2)中, 可以得到:

$$\Delta G = \sum_{i=Al, Sc, M} \sum_{j=Al, Sc, M} y_{E_i}^{1a} y_{E_j}^{3c} \Delta H_{(i,j)} + RT \left\{ \frac{1}{4} \sum_{E_i=Al, Sc, M} y_{E_i}^{1a} \ln [y_{E_i}^{1a}] + \frac{3}{4} \sum_{E_j=Al, Sc, M} y_{E_j}^{3c} \ln [y_{E_j}^{3c}] \right\} \quad (6)$$

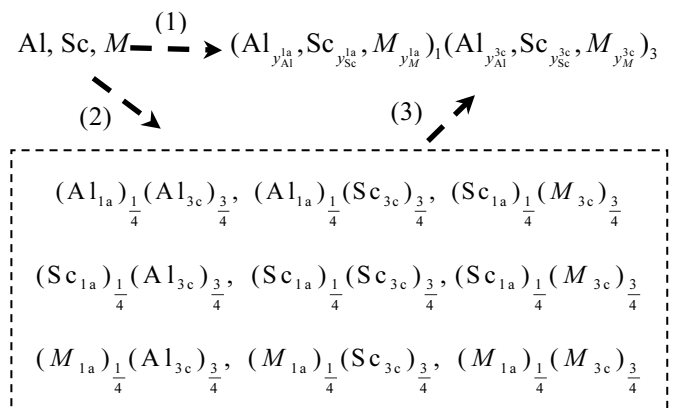


图 2 热力学函数计算途径示意图 (1)=(2)+(3)

Fig.2 Alternative computation path of the thermodynamic function denoting (1)=(2)+(3)

当体系达到热力学平衡时, Gibbs 自由能最小化, 由于纯元素和端基化合物的 Gibbs 自由能恒定。因此 ΔG 也为最小值。根据极值条件, 可以得到如下偏微分方程:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial y_{E_i}^{W_i}} = 0 \quad (7)$$

另一方面, 根据成分归一化和质量守恒定律得到下列约束条件^[18]:

$$x_{\text{Al}} + x_{\text{Sc}} + x_M = 1 \quad (8)$$

$$y_{\text{Al}}^{W_i} + y_{\text{Sc}}^{W_i} + y_M^{W_i} = 1 \quad (9)$$

$$\frac{1}{4}y_{E_i}^{1a} + \frac{3}{4}y_{E_i}^{3c} = x_{E_i} \quad (10)$$

式中, x_{E_i} 为合金元素(Al、Sc 和 M)在 Al_3Sc 型化合物中的摩尔分数, E_i 为合金元素 Al、Sc 和 M 。

这样, 就建立了包含合金成分、温度和占位分数等变量的多元偏微分方程组, 即方程(6)~(10), 求解该方程组即可得到合金元素在各个亚晶格上的占位分数与合金成分和温度的关系, 如表达式(11)所示。

$$y_{E_i}^{W_i} = f(x_i, T) \quad (11)$$

1.2 计算方法

本研究首先选用第一性原理计算软件包 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)来计算 6 个纯元素和全部 36(即 $C_6^1 C_6^1 = 36$)个端基化合物在基态下的总能。总能计算基于密度泛函理论, 其中交换关联势采用广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)形式来描述。计算端基化合物时, 截断动能设置为 520 eV, K 空间的散点采用 $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack 模式, 计算结果确保总能关于截断动能和 K 点产生模式的收敛精度达到 2 meV/atom。然后通过公式(4)计算出端基化合物的生成焓, 并以之为主要内容, 建立与热力学软件 Thermo-Calc^[16]相适配的格式化的热力学数据库。在此基础上, 计算出合金元素的占位分数。得到合金精细结构的占位数据后, 建立 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ ($M=\text{Y}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞共 32 个原子, 将 Y、Ti、Zr 和 Hf 的占位结构信息体现在超胞上, 计算合金的弹性常数。对于立方结构包含 3 个独立的弹性常数: C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。本研究选择应变量为 -0.015~0.015, 每隔 0.005 设置 1 个应变变量来计算弹性常数。其中交换关联势采用 GGA 的 PBE 形式来描述, 计算掺杂合金时, 截断动能设置为 520 eV, K 空间的散点采用 $8 \times 8 \times 8$ Monkhorst-Pack 模式, 计算结果保证总能的收

敛精度达到 2 meV/atom。

2 结果与讨论

2.1 Al_3Sc 基金属间化合物的占位行为

$\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 合金占位分数计算结果如图 3 所示, Al 占据 3c 亚晶格位置, Sc 占据 1a 亚晶格位置, 这与实验数据完全一致^[19,20], 且不随温度的变化而变化。 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 基金属间化合物占位计算结果如表 2 所示, IIIB (Y)和 IVB (Ti、Zr 和 Hf)均只占据 1a 亚晶格位置, 加入第三主元后, Al 仍然占据 3c 亚晶格位置, Sc 仍然占据 1a 亚晶格位置, 呈完全有序化。基于计算出的有关 Y、Ti、Zr 和 Hf 的占位信息, 本研究计算了 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 的晶格常数如表 3 所示, 表中 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 的晶格常数与实验值非常相符, 最大误差为 1%, 最小误差为 0。这也进一步证实了前面计算中, Y、Ti、Zr 和 Hf 的占位信息预测的准确性。

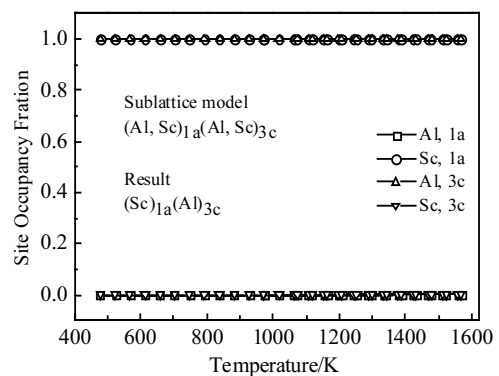


图 3 Al_3Sc 合金中元素的占位分数随温度变化关系

Fig.3 Site occupancy fractions of elements in intermetallics Al_3Sc with temperature variation

表 2 合金元素在 Al_3Sc 基金属间化合物中合金元素的占位分数

Table 2 Site occupancy fraction of alloying atoms in sublattices of Al_3Sc -based intermetallics

System	M	Site preference of $M/\%$	
		Sc (1a)	Al (3c)
$\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Y}_{0.25})$	Y	100	0
$\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})$	Ti	100	0
$\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$	Zr	100	0
$\text{Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Hf}_{0.25})$	Hf	100	0

表 3 Al₃Sc 基金属间化合物的晶格常数

Table 3 Calculated and experimental lattice constant *a* in sublattices of Al₃Sc-based intermetallics (nm)

System	<i>a</i>		
	Present	Exp.	Other cal.
Al ₃ Sc	0.4103	0.4103 ^[3, 21]	0.4108 ^[22]
Al ₃ (Sc _{0.75} Y _{0.25})	0.4144	0.4138 ^[3]	-
Al ₃ (Sc _{0.75} Ti _{0.25})	0.4074	0.4073 ^[3]	-
Al ₃ (Sc _{0.75} Zr _{0.25})	0.4108	0.4095 ^[3]	0.4106 ^[2]
Al ₃ (Sc _{0.75} Hf _{0.25})	0.4101	0.4091 ^[3]	-

2.2 Al₃Sc 和 Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})合金的力学性能

表 4 为 L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}) (M=Y, Ti, Zr, Hf) 的 3 个独立弹性常数和力学性能。对于立方结构的材料，欲使其满足力学稳定性，其独立弹性常数需符合如下 3 个判据 $C_{11} > |C_{12}|$ 、 $C_{44} > 0$ 和 $C_{11} + 2C_{12} > 0$ 。表 4 中各化合物的弹性常数均满足该判据，因此都是稳定存在的。本研究计算的 L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})合金弹性常数表明， $C_{12} < C_{44} < C_{11}$ ，因此合金中的主轴效应最强。在所有计算的 L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})合金中，L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}Y_{0.25})的 C_{11} 和 C_{12} 的值最小。L₁₂-Al₃Sc 合金中掺入 Y、Ti、Zr 和 Hf 后，一方面 C_{11} 和 C_{44} 都出现轻微的降低，表明 L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})合金在主轴上更易被压缩，在 {100} 晶面的 <001> 方向上抗剪切能力降低；另一方面，掺入 Y 后 C_{12} 减小，表明泊松效应减弱；掺入 Ti、Zr 和 Hf 后 C_{12} 增大，泊松效应增强^[23, 24]。

对于立方结构的材料，可利用其弹性常数 C_{ij} 推导出剪切模量 G ，包括 Voigt 剪切模量 G_V 和 Reuss 剪切模量 G_R ，最后通过 Hill 近似得到 G 。而体弹模量可由 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ 得到。材料的体弹模量能够描述材料

的抗压性，而材料的剪切模量能够描述其抵抗切变的能力，其与硬度联系密切。杨氏模量 E 基于应力应变比值来表征材料的硬度^[25]。从表 4 可知，在 IIIB 中 Y 的加入，剪切模量、体弹模量和杨氏模量降低，材料硬度下降；IVB 中 Ti、Zr 和 Hf 的加入，随着原子半径增大，剪切模量、体弹模量和杨氏模量逐渐降低，材料硬度也逐渐降低。其中加入 Y 时，体弹模量最低；加入 Hf 时，剪切模量和杨氏模量最低。

B/G 可作为判定材料塑性和脆性的经验判据， B/G 值越大表明材料的塑性越大^[26]。从表 4 可知，Ti 的加入得到的 B/G 值最大，塑性相对较好。此外柯西压力 $C_{12} - C_{44}$ 也能表征材料的塑性，柯西压力越大，共价键越少，共价键较弱，因此材料的塑性越好^[27]。从表 4 可知，Ti 的加入柯西压力的值最大，塑性相对较好^[25]。另外，泊松比 ν 可表征材料抵抗剪切时的稳定性，从表 4 可知，Ti、Zr 和 Hf 的加入使得泊松比依次增大，添加 Ti、Zr 和 Hf 后材料的韧性增加，其中 Ti 的加入材料韧性较好。对于各向同性的材料，各向同性因子 A 等于 1。从表 4 可知，L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})的各向同性因子都非常接近 1，表明有很好的各向同性。

2.3 Al₃Sc 和 Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})合金的电子性能

图 4 是 L₁₂-Al₃Sc 和 L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})的电子总态密度和分态密度，在 L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})的电子总态密度上，在低于费米能级有 3 个特征峰，分别是 -8.3、-5.3 和 -2.4 eV，这与其它计算值非常相似^[2, 22]。结合图 4 中的电子分态密度，第 1、2 个峰主要是由于 Al 原子的 s 轨道引起的，第 3 个峰主要是 Al 原子的 p 轨道和过渡族金属元素 (Sc 和 M) 的 d 轨道引起的。在总态密度的费米能级 (0 eV) 附近电子态密度是非零值，说明 L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})具有金属特性，在费米能

表 4 L₁₂-Al₃Sc 和 L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})的弹性常数、体弹模量、剪切模量、杨氏模量、柯西压力、泊松比和弹性各向异性的计算值

Table 4 Obtained elastic constants, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Cauchy pressure, Poisson's ratios and elastic anisotropy of L₁₂-Al₃Sc and L₁₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}) by first-principle calculations

System	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	B/G	$C_{12} - C_{44}$	ν	A	Ref.
Al ₃ Sc	181.4	39.7	71.5	86.9	71.2	167.9	1.22	-31.8	0.178	1.01	-
	182	39	74	87	72.9	171.0	1.19	-34.6	0.172	1.04	[20]
	185	39.4	74.0	87.9	73.5	172	1.20	-34.6	0.173	1.02	[2]
	180.97	39.42	70.60	86.60	70.67	-	1.23	-	0.179	1.00	[4]
Al ₃ (Sc _{0.75} Y _{0.25})	177.7	38.2	69.9	84.7	69.8	164.3	1.21	-31.7	0.177	1.00	-
Al ₃ (Sc _{0.75} Ti _{0.25})	180.3	44.2	68.9	89.6	68.5	163.8	1.31	-24.7	0.195	1.01	-
Al ₃ (Sc _{0.75} Zr _{0.25})	181.3	41.9	67.2	88.4	68.2	162.7	1.30	-25.2	0.193	0.96	-
Al ₃ (Sc _{0.75} Hf _{0.25})	184	46.3	70.7	92.2	70.7	167	1.32	-24.4	0.197	1.03	[2]
	178.4	42.7	67.8	87.9	67.8	161.8	1.30	-25.1	0.193	1.00	-

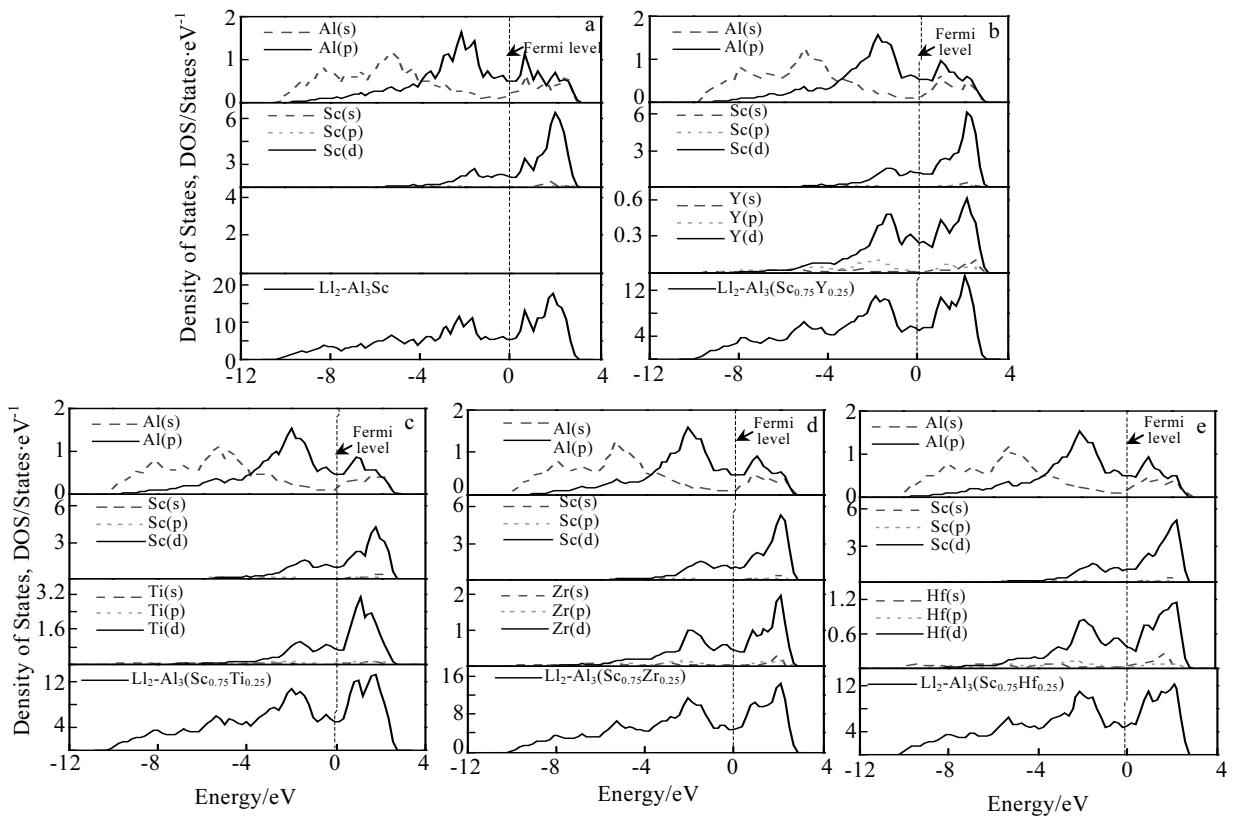


图4 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 、 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Y}_{0.25})$ 、 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})$ 、 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ 和 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Hf}_{0.25})$ 的态密度

Fig.4 Density of states (DOS) of $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ (a), $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Y}_{0.25})$ (b), $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})$ (c), $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Zr}_{0.25})$ (d), and $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Hf}_{0.25})$ (e)

级以下对应的是价带，主要分布于-11.23~0 eV之间；而在费米能级以上对应的是导带，主要分布在0~5.35 eV之间。在总态密度的费米能级附近存在一个很深的波谷叫做赭能隙，主要由Al的p轨道和过渡族金属元素的d轨道电子的贡献，表明在 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 中存在定向的共价键，共价键会使 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 变脆^[28]。赭能隙将电子态密度以波谷为界分为成键区域和反键区域，在价带的部分对应于反键区域，而导带的部分对应于成键区域。而第3组元素M的加入，使得赭能隙向左移，赭能隙左移表明反键区增加，即反键态更多，导致共价键减弱，更弱的共价键表明位错的移动更容易^[29]，塑性更好。其中Ti加入后赭能隙左移最多，这与上文Ti加入的塑性更好相一致。

3 结论

1) L1_2 型 Al_3Sc 基金属间化合物完全有序，Al元素占据3c亚晶格位置，Sc元素占据1a亚晶格位置，占位行为不受温度的影响； $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 合金中

Y、Ti、Zr和Hf均只占据亚晶格1a亚晶格位置，呈完全有序化。

2) $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{M}_{0.25})$ 合金中Y的加入，剪切模量和杨氏模量降低，材料硬度下降；Ti、Zr和Hf的加入，随着原子半径增大，剪切模量、体弹模量和杨氏模量逐渐降低，材料硬度也逐渐降低。

3) 相对于本研究的其它几个合金元素，添加Ti所得到的 $\text{L1}_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{0.75}\text{Ti}_{0.25})$ 合金的塑性和韧性最好。

参考文献 References

- [1] Harada Y, Dunand D C. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48(3): 219
- [2] Wang R N, Tang B Y, Peng L M *et al. Computational Materials Science*[J], 2012, 59: 87
- [3] Harada Y, Dunand D C. *Materials Science & Engineering A*[J], 2002, 329: 686
- [4] Tian T, Wang X F, Li W. *Solid State Communications*[J], 2013, 156(3): 69

- [5] Qian Y, Xue J, Wang Z *et al.* *JOM*[J], 2016, 68(5): 1293
- [6] Schneibel J H, Hazzeldine P M. *Journal of Materials Research*[J], 1992, 7(4): 868
- [7] Harada Y, Dunand D C. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(13): 3477
- [8] Westbrook J H, Fleischer R L. *Intermetallic Compounds: Crystal Structures of Intermetallic Compounds*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2000: 771
- [9] Wu Bo(吴波). *Investigation on the Preparation, Microstructure and Mechanical Performance of Ti₂AlNb-based Alloys* (Ti₂AlNb 基合金的热处理工艺、显微组织和力学性能研究)[D]. Beijing: General Research Institute for Non-ferrous Metals, 2002
- [10] Wu B, Zinkevich M, Aldinger F *et al.* *Intermetallics*[J], 2008, 16(1): 42
- [11] Wu Bo(吴波), Chen Lu(陈露), Fu Jinbiao(付金彪) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2009, 30(4): 189
- [12] Zheng Y, Wu B, Zhang C *et al.* *Intermetallics*[J], 2010, 18(8): 1465
- [13] Zhang Chaohui(张朝辉), Wu Bo(吴波), Zhang Likun(张立昆) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(5): 857
- [14] Wu B, Liu H, Huang C *et al.* *Intermetallics*[J], 2013, 35(2): 104
- [15] Liu Hailong(刘海龙), Wu Bo(吴波), Huang Chaoran(黄超然) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013 42(12): 2570
- [16] Saunders N, Miodownik A P. *Calphad (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*[M]. Oxford: Pergamon Press, 1998: 1
- [17] Hillert M. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2001, 320(2): 161
- [18] Andersson J O, Helander T, Höglund L *et al.* *Calphad*[J], 2002, 26(2): 273
- [19] Zalutskii I I, Kpiyakevich P I. *Soviet Physics Crystallography* [J], 1967, 12(3): 341
- [20] Cannon J F, Hall H T. *Journal of the Less Common Metals*[J], 1975, 40(3): 313
- [21] Fukunaga K, Shouji T, Miura Y. *Materials Science & Engineering A*[J], 1997, 239(1): 202
- [22] Wang R N, Zeng M X, Chen X J *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2012, 47(8): 3793
- [23] Liu Y L, Liu L M, Wang S Q *et al.* *Intermetallics*[J], 2007, 15(3): 428
- [24] Gercek H. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*[J], 2007, 44(1): 1
- [25] Young A F, Sanloup C, Gregoryanz E *et al.* *Physical Review Letters*[J], 2006, 96(15): 155 501
- [26] Pugh S F. *Philosophical Magazine*[J], 1954, 45: 823
- [27] Pettifor D G. *Materials Science and Technology*[J], 1992, 8(4): 345
- [28] Lin W, Xu J, Freeman A J. *Physical Review B*[J], 1992, 45(19): 10 863
- [29] Schneibel J H, Hazzeldine P M. *Journal of Materials Research*[J], 1992, 7(4): 868

First-principles Calculations of Ordering Behavior and Mechanical Properties of Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25})(M=Ti, Y, Zr and Hf) Intermetallics

Zhou Zeyou¹, Wu Bo², Zheng Xiaoqing³, Hu Kangming², Chen Kailu¹, Chen Chaoyang¹, Chen Tong¹, Huang Weilin¹

(1. State Grid Fujian Electric Power Research Institute, Fuzhou 350007, China)

(2. Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(3. Fujian Jiangxia University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The ordering behavior and the mechanical properties of the doped L1₂ type Al₃Sc-based intermetallics were studied by sublattice model supported by first-principles calculations. The results show that the intermetallics Al₃Sc is a fully ordered intermetallics, where Al atoms always occupy the 3c sublattice and Sc atoms always occupy the 1a sublattice. L1₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}) intermetallics (where M=Y, Ti, Zr and Hf) is a fully ordered intermetallics, where M always occupies the 1a sublattice. The site preference of these alloying elements is independent of the heat treatment temperature. L1₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}) intermetallics satisfy the mechanical stability conditions. The shear modulus, elastic modulus, Young's modulus and the hardness of L1₂-Al₃(Sc_{0.75}Y_{0.25}) intermetallics are smaller than those of L1₂-Al₃Sc. While the shear modulus, elastic modulus, Young's modulus and the hardness of L1₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}) intermetallics, where M=Ti, Zr or Hf, decrease with increasing the atomic radius. L1₂-Al₃(Sc_{0.75}Ti_{0.25}) has the best plasticity and toughness compared with other L1₂-Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}).

Key words: Al₃(Sc_{0.75}M_{0.25}) intermetallics; ordering behavior; sublattice model; mechanical properties; first-principles calculations

Corresponding author: Wu Bo, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, P. R. China, E-mail: wubo@fzu.edu.cn