

Mn, Nb 对 γ -TiAl 价电子结构及性能的影响*

刘伟东 刘志林 屈华 刘艳

辽宁工学院材料与化学工程系, 锦州 121001

摘要 利用固体与分子经验电子理论计算了 γ -TiAl 及含 Mn 或 Nb 的 γ -TiAl 的价电子结构; 利用价电子结构信息定义了表征合金相力学性能的相结构因子 σ_N , F , ρ_V^L 与 ρ_V^C ; 利用相结构因子及键络的空间分布 n_α 讨论了合金元素 Mn 和 Nb 对 γ -TiAl 价电子结构及力学性能的影响; 计算结果及理论分析与实际的吻合, 预示了利用合金元素的电子结构参数预测合金元素行为的可行性.

关键词 γ -TiAl 价电子结构 相结构因子 力学性能

以 γ -TiAl 金属间化合物为基的 TiAl 基合金以其低密度、高温强度和蠕变抗力高和抗氧化性能好等优点, 作为有潜力的航天航空用高温材料受到广泛关注并被研究. 不足之处是其常温拉伸延伸性和断裂韧性很低, 这给实际应用造成了极大的困难^[1]. 通过添加合金元素可以改善 TiAl 基合金的力学性能, 例如添加 Mn, Cr 和 V, 其力学性能可以得到改善^[1,2]. 但是合金元素如何影响 TiAl 基合金的力学性能, 其微观机制并不十分清楚. 本文以 Mn 和 Nb 为合金元素, 利用余氏固体与分子经验电子理论^[3-5]计算了 γ -TiAl 及含 Mn 和 Nb 的 γ -TiAl 的价电子结构, 试图从电子结构层次上给出 Mn 和 Nb 影响 γ -TiAl 力学性能的微观本质.

1 含 Mn 的 γ -TiAl 价电子结构

γ -TiAl 为 $L1_0$ 型超结构, 空间群 $P4/mmm$, 晶格常数 $a_0 = 0.40050 \text{ nm}$, $c_0 = 0.40707 \text{ nm}$, 其晶胞结构模型如图 1 所示. 文献[6]指出, 当 γ -TiAl 化合物中加入合金元素 Mn 后, Mn 占据 Al 亚点阵位置, 因此其结构式可以用 γ -Ti(Al, Mn) 来表示, 结构模型如图 2 所示. 这样 γ -Ti(Al, Mn) 的晶格常数要发生变化, 参照文献[7]提出的对点阵参数未知的合金相的价电子结构的计算方法, 仍取 γ -TiAl 的晶格常数为 γ -Ti(Al, Mn) 的晶格常数, 晶格常数的变化可以通过 Ti 和 Al 及 Mn 原子的原子状态的变化来反映.

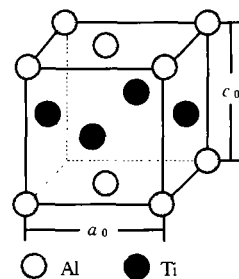


图 1 γ -TiAl 晶胞结构模型

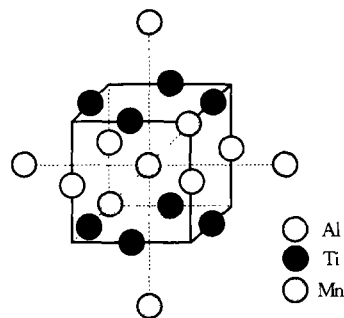


图 2 γ -Ti(Al, Mn) 晶胞结构模型

1.1 键名 D_{na}^{u-v} 与实验键距 D_{na} 及等同键数 I_α

在 γ -Ti(Al, Mn) 晶胞中有 10 种不可忽略的共价键, 按余氏理论^[3-5]写出该晶胞的共价键的键名 D_{na}^{u-v} ($\alpha = A, B \dots J$; u 与 v 代表组成 α 键的 2 个原子), 实验键距 D_{na} 及等同键数 I_α , 它们分别是:

2002-06-21 收稿, 2002-10-14 收修改稿

* 国家自然科学基金 (批准号: 50271030) 资助项目

E-mail: lgveslwd@sina.com

$$\begin{aligned}
 D_{nA}^{Mn-Al}, D_{nA} &= \sqrt{(a_0/2)^2 + (a_0/2)^2}, I_A = 8; \\
 D_{nB}^{Mn-Ti}, D_{nB} &= \sqrt{(a_0/2)^2 + (c_0/2)^2}, I_B = 16; \\
 D_{nC}^{Mn-Mn}, D_{nC} &= c_0, I_C = 2; \\
 D_{nD}^{Mn-Mn}, D_{nD} &= a_0, I_D = 4; \\
 D_{nE}^{Al-Ti}, D_{nE} &= \sqrt{(a_0/2)^2 + (c_0/2)^2}, I_E = 16; \\
 D_{nF}^{Al-Al}, D_{nF} &= c_0, I_F = 2; \\
 D_{nG}^{Al-Al}, D_{nG} &= a_0, I_G = 4; \\
 D_{nH}^{Ti-Ti}, D_{nH} &= \sqrt{(a_0/2)^2 + (a_0/2)^2}, I_H = 8; \\
 D_{nI}^{Ti-Ti}, D_{nI} &= a_0, I_I = 8; \\
 D_{nJ}^{Ti-Ti}, D_{nJ} &= c_0, I_J = 4.
 \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned}
 D_{nA} &= R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Al}(1) - \beta \lg n_A \\
 D_{nB} &= R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1) - \beta \lg n_B \\
 D_{nC} &= R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Mn}(1) - \beta \lg n_C \\
 D_{nD} &= R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Mn}(1) - \beta \lg n_D \\
 D_{nE} &= R_{\sigma}^{Al}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1) - \beta \lg n_E \\
 D_{nF} &= R_{\sigma}^{Al}(1) + R_{\sigma}^{Al}(1) - \beta \lg n_F \\
 D_{nG} &= R_{\sigma}^{Al}(1) + R_{\sigma}^{Al}(1) - \beta \lg n_G \\
 D_{nH} &= R_{\sigma}^{Ti}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1) - \beta \lg n_H \\
 D_{nI} &= R_{\sigma}^{Ti}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1) - \beta \lg n_I \\
 D_{nJ} &= R_{\sigma}^{Ti}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1) - \beta \lg n_J
 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

其中 σ , $R_{\sigma}^{Ti}(1)$, $R_{\sigma}^{Al}(1)$ 和 $R_{\sigma}^{Mn}(1)$ 分别为 Ti, Al 及 Mn 原子所在的杂阶及其各自 σ 杂阶的单键半距, $n_A, n_B \dots n_J$ 分别为 $D_{nA}^{Mn-Al}, D_{nB}^{Mn-Ti} \dots D_{nJ}^{Ti-Ti}$ 键上的共价电子对数, β 值按余氏理论假设 3 的规则选取.

1.2 建立 $\lg r_{\alpha}$ 方程

按余氏理论^[3-5]的基本假设 3, 有键距方程

令 $r_{\alpha'} = n_{\alpha'} / n_A (\alpha' = B, C \dots J)$, 则有

$$\left. \begin{aligned}
 \lg r_B &= \lg(n_B/n_A) = [D_{nA} - D_{nB} - R_{\sigma}^{Al}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1)]/\beta \\
 \lg r_C &= \lg(n_C/n_A) = [D_{nA} - D_{nC} - R_{\sigma}^{Al}(1) + R_{\sigma}^{Mn}(1)]/\beta \\
 \lg r_D &= \lg(n_D/n_A) = [D_{nA} - D_{nD} - R_{\sigma}^{Al}(1) + R_{\sigma}^{Mn}(1)]/\beta \\
 \lg r_E &= \lg(n_E/n_A) = [D_{nA} - D_{nE} - R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1)]/\beta \\
 \lg r_F &= \lg(n_F/n_A) = [D_{nA} - D_{nF} - R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Al}(1)]/\beta \\
 \lg r_G &= \lg(n_G/n_A) = [D_{nA} - D_{nG} - R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Al}(1)]/\beta \\
 \lg r_H &= \lg(n_H/n_A) = [D_{nA} - D_{nH} - R_{\sigma}^{Mn}(1) - R_{\sigma}^{Al}(1) + 2 R_{\sigma}^{Ti}(1)]/\beta \\
 \lg r_I &= \lg(n_I/n_A) = [D_{nA} - D_{nI} - R_{\sigma}^{Mn}(1) - R_{\sigma}^{Al}(1) + 2 R_{\sigma}^{Ti}(1)]/\beta \\
 \lg r_J &= \lg(n_J/n_A) = [D_{nA} - D_{nJ} - R_{\sigma}^{Mn}(1) - R_{\sigma}^{Al}(1) + 2 R_{\sigma}^{Ti}(1)]/\beta
 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

1.3 n_A 方程

在 γ -Ti(Al, Mn) 结构单元中有 2 个 Ti 原子, 1 个 Al 原子, 1 个 Mn 原子. 令 $\sum n_C^{\sigma}$ 为 γ -Ti(Al, Mn) 结构单元中全部 Ti, Al 和 Mn 原子于其各自某一个杂阶 σ 上的共价电子数 n_C^{Ti} , n_C^{Al} 与 n_C^{Mn} 之和, 则有

$$\sum n_C^{\sigma} = 2 n_C^{Ti} + n_C^{Al} + n_C^{Mn}. \quad (3)$$

考虑到一个单元内全部原子贡献的共价电子总数应等于该结构单元内部共价键上分布的共价电子数之和, 即

$$\sum n_C^{\sigma} = I_A n_A + I_B n_B + \dots + I_J n_J = n_A \sum I_{\alpha} r_{\alpha},$$

则有

$$n_A = \frac{\sum n_C^{\sigma}}{\sum I_{\alpha} r_{\alpha}}, \quad (4)$$

联立方程组(2)与方程(3), (4)便可求得 γ -Ti(Al, Mn) 晶胞内各共价键上的共价电子对数 n_{α} .

1.4 理论键距 $\bar{D}_{n\alpha}$ 与键距差 $\Delta D_{n\alpha}$

按余氏理论的键距方程, γ -Ti(Al, Mn) 的理论键距为

$$\left. \begin{aligned} \overline{D}_{n_A} &= R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Al}(1) - \beta \lg n_A \\ \overline{D}_{n_B} &= R_{\sigma}^{Mn}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1) - \beta \lg n_B \\ \dots\dots\dots \\ \overline{D}_{n_J} &= R_{\sigma}^{Ti}(1) + R_{\sigma}^{Ti}(1) - \beta \lg n_J \end{aligned} \right\}$$

当

$$\Delta D_{n_{\alpha}} = \left| \begin{array}{l} \overline{D}_{n_A} - D_{n_A} \\ \overline{D}_{n_B} - D_{n_B} \\ \dots\dots\dots \\ \overline{D}_{n_J} - D_{n_J} \end{array} \right| < 0.005 \text{ nm}$$

时, 所对应的原子状态就是 γ -Ti(Al, Mn)原子实际上可能存在的状态.

1.5 相结构因子 σ_N 的计算

文献[7]定义 σ_N 为满足键距差 $\Delta D_{n_{\alpha}} < 0.005 \text{ nm}$ 的原子状态组数.

计算发现在 γ -Ti(Al, Mn)结构单元中满足 $\Delta D_{n_{\alpha}} = |\overline{D}_{n_{\alpha}} - D_{n_{\alpha}}| < 0.005 \text{ nm}$ 的解共有 1362 组, 即 $\sigma_N = 1362$.

1.6 相结构因子 F 的计算

定义 F 为结构单元总成键能力, 其含义为相结构中原子与原子所成的键上的共价电子对数 n_{α} 与构成该键的两个原子的成键能力 F_{α} 及该键的等同键数 I_{α} 乘积的总和. 对于 γ -Ti(Al, Mn)晶胞而言, 其数学表达式为

$$\begin{aligned} F &= \sum n_{\alpha} F_{\alpha} I_{\alpha} \\ &= n_A F_A I_A + n_B F_B I_B + \dots + n_J F_J I_J \\ &= n_A [(f_{Mn} + f_{Al})/2] I_A + n_B [(f_{Mn} + f_{Ti})/2] I_B + \dots + n_J [(f_{Ti} + f_{Ti})/2] I_J, \end{aligned}$$

其中 F_{α} 为构成 α 键的 2 个成键原子 u 和 v 成键能力 f_u 与 f_v 的算术平均值, f_u 与 f_v 的取值见文献[8].

1.7 相结构因子 ρ_V^L 与 ρ_V^C 的计算

定义 ρ_V^L 为单位体积内晶格电子数与总价电子数之比, 即晶格电子密度.

定义 ρ_V^C 为单位体积内共价电子数与总价电子数之比, 即共价电子密度.

对于 γ -Ti(Al, Mn)晶胞而言, 有

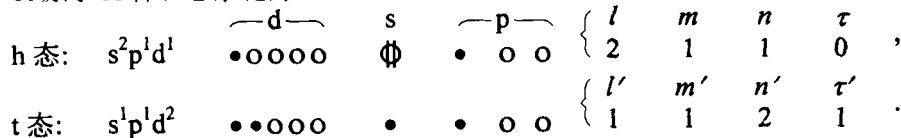
$$\begin{aligned} \rho_V^L &= \frac{(2n_L^{Ti} + n_L^{Al} + n_L^{Mn}) / (a_0^3 c_0)}{(2n_L^{Ti} + n_L^{Al} + n_L^{Mn} + 2n_C^{Ti} + n_C^{Al} + n_C^{Mn}) / (a_0^3 c_0)} \times 100\%, \\ \rho_V^C &= \frac{(2n_C^{Ti} + n_C^{Al} + n_C^{Mn}) / (a_0^3 c_0)}{(2n_L^{Ti} + n_L^{Al} + n_L^{Mn} + 2n_C^{Ti} + n_C^{Al} + n_C^{Mn}) / (a_0^3 c_0)} \times 100\%. \end{aligned}$$

其中 n_L^{Ti} , n_C^{Ti} , n_L^{Al} , n_C^{Al} , n_L^{Mn} 和 n_C^{Mn} 为 Ti, Al 和 Mn 原子于其各自某一杂阶 σ 上的晶格电子数与共价电子数.

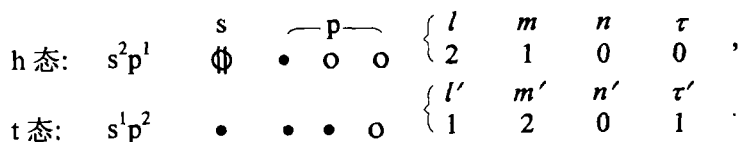
1.8 γ -Ti(Al, Mn)的价电子结构

参照文献[8], Ti 和 Al 原子的 A 种杂化双态, Mn 原子的 C 种杂化双态如下:

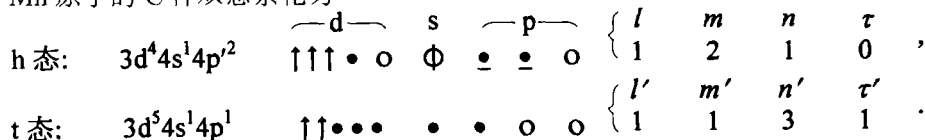
Ti 原子 A 种双态杂化为



Al 原子的 A 种双态杂化为



Mn 原子的 C 种双态杂化为



其中“•”为共价电子，“Φ”和“Φ”表示晶格电子，“↑”表示磁电子，“⊙”表示等效价电子，“○”表示空轨道； l, m, n, l', m' 和 n' 分别为h态和t态中s, p与d的共价电子数和晶格电子数，当s是共价电子时 τ 与 τ' 等于1，当s是晶格电子时 τ 与 τ' 等于0。

计算发现，在 γ -Ti(Al, Mn)结构单元中满足 $\Delta D_{na} = |\bar{D}_{na} - D_{na}| < 0.005 \text{ nm}$ 的解共有1362组。表1给出的Ti原子处于A种杂化第12阶，Al原子处于A种杂化第6阶，Mn原子处于C种杂化第6阶时对应的原子状态是 γ -Ti(Al, Mn)结构单元1362组解中的1组，也是原子状态实际上最可能存在的1组。这样通过余氏理论键距差分析可求得 γ -Ti(Al, Mn)结构单元相空间键络各个键上的共价电子的分布 n_a 及相结构因子。将计算得到的数据和 γ -Ti(Al, Mn)结构单元的基本参数及组成原子的特征参数汇总，即可得到 γ -Ti(Al, Mn)的价电子结构，见表1。

表1 γ -Ti(Al, Mn)的价电子结构

键名	I_a	D_{na}/nm	\bar{D}_{na}/nm	n_a	$\Delta D_{na}/\text{nm}$
$D_{nA}^{\text{Ti-Ti}}$	8	0.28320	0.28348	0.2749	0.00029
$D_{nB}^{\text{Mn-Ti}}$	16	0.28553	0.28582	0.2630	0.00029
$D_{nC}^{\text{Mn-Al}}$	8	0.28320	0.28348	0.2448	0.00029
$D_{nD}^{\text{Al-Ti}}$	16	0.28553	0.28582	0.2172	0.00029
$D_{nE}^{\text{Mn-Mn}}$	4	0.40050	0.40079	0.0048	0.00029
$D_{nF}^{\text{Ti-Ti}}$	8	0.40050	0.40079	0.0044	0.00029
$D_{nG}^{\text{Mn-Mn}}$	2	0.40707	0.40736	0.0038	0.00029
$D_{nH}^{\text{Ti-Ti}}$	4	0.40707	0.40736	0.0035	0.00029
$D_{nI}^{\text{Al-Al}}$	4	0.40050	0.40079	0.0033	0.00029
$D_{nJ}^{\text{Al-Al}}$	2	0.40707	0.40736	0.0026	0.00029

$\sigma_N: 1362$ $F: 28.8394$ $\rho_V^{\downarrow}: 21.3340\%$ $\rho_V^{\uparrow}: 78.6660\%$ $\beta: 0.6550 \text{ nm}$

2 含Nb的 γ -TiAl价电子结构

文献[6]指出，当 γ -TiAl化合物中加入合金元素Nb后，Nb占据Ti亚点阵位置。其结构式可以用 γ -(Ti, Nb)Al来表示，结构模型如图3所示。 γ -(Ti, Nb)Al的晶格常数也要发生变化，仍然参照文献[7]提出的对点阵参数未知合金相价电子结构

的计算方法，仍取 γ -TiAl的晶格常数为 γ -(Ti, Nb)Al的晶格常数，晶格常数的变化用Ti, Al及Nb原子原子状态的改变来反映。

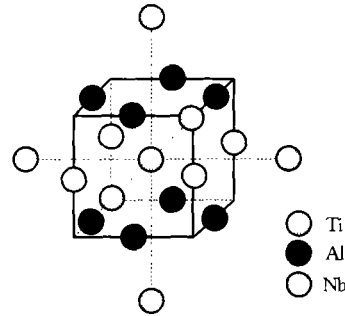


图3 γ -(Ti, Nb)Al晶胞结构模型

在 γ -(Ti, Nb)Al晶胞中有10种不可忽略的共价键。按余氏理论写出该晶胞的共价键的键名 $D_{na}^{\alpha-\nu}$ ($\alpha = A, B, \dots, J$)，实验键距 D_{na} 及等同键数 I_a ，它们分别是：

$$D_{nA}^{\text{Nb-Ti}}, D_{nA} = \sqrt{(a_0/2)^2 + (a_0/2)^2}, I_A = 8;$$

$$D_{nB}^{\text{Nb-Al}}, D_{nB} = \sqrt{(a_0/2)^2 + (c_0/2)^2}, I_B = 16;$$

$$D_{nC}^{\text{Nb-Nb}}, D_{nC} = c_0, I_C = 2;$$

$$D_{nD}^{\text{Nb-Nb}}, D_{nD} = a_0, I_D = 4;$$

$$D_{nE}^{\text{Ti-Al}}, D_{nE} = \sqrt{(a_0/2)^2 + (c_0/2)^2}, I_E = 16;$$

$$D_{nF}^{\text{Ti-Ti}}, D_{nF} = c_0, I_F = 2;$$

$$D_{nG}^{\text{Ti-Ti}}, D_{nG} = a_0, I_G = 4;$$

$$D_{nH}^{\text{Al-Al}}, D_{nH} = \sqrt{(a_0/2)^2 + (a_0/2)^2}, I_H = 8;$$

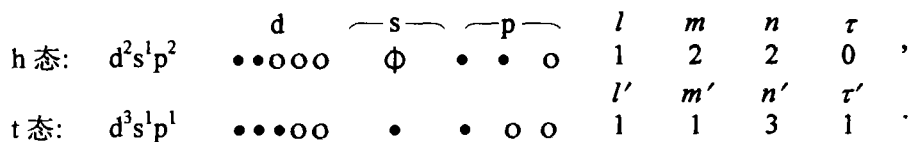
$$D_{nI}^{\text{Al-Al}}, D_{nI} = a_0, I_I = 8;$$

$$D_{nJ}^{\text{Al-Al}}, D_{nJ} = c_0, I_J = 4.$$

在 γ -(Ti, Nb)Al结构单元中有1个Ti原子，2个Al原子，1个Nb原子。令 $\sum n_C^e$ 为 γ -(Ti, Nb)Al结构单元中全部Ti, Al和Nb原子于其各自某一个杂阶 σ 上的共价电子数 n_C^{Ti} , n_C^{Al} 与 n_C^{Nb} 之和，则有

$$\sum n_C^e = n_C^{\text{Ti}} + 2n_C^{\text{Al}} + n_C^{\text{Nb}}.$$

Nb原子的B种杂化双态^[8]如下：



用计算 γ -Ti(Al, Mn)结构单元价电子结构的方法计算 γ -(Ti, Nb)Al 的价电子结构, 分析发现, 在 γ -(Ti, Nb)Al 结构单元中, 满足 $\Delta D_{na} = |\bar{D}_{na} - D_{na}| < 0.005 \text{ nm}$ 的解共有 1209 组. 表 2 给出的 Ti 原子处于 A 种杂化第 10 阶, Al 原子处于 A 种杂化第 6 阶, Nb 原子处于 B 种杂化第 3 阶时所对应的原子状态是 γ -(Ti, Nb)Al 结构单元 1209 组解中的 1 组, 也是原子状态实际上最可能存在的 1 组. γ -(Ti, Nb)Al 结构单元的价电子结构如表 2 所示.

表 2 γ -(Ti, Nb)Al 结构单元的价电子结构

Ti	σ_{Ti} :A10	n_{Ti}^A :2.5520	n_{Ti}^B :1.4480	$R_{Ti}^A(1)$:0.12702 nm	
Al	σ_{Al} :A6	n_{Al}^A :3.0000	n_{Al}^B :0.0000	$R_{Al}^A(1)$:0.11900 nm	
Nb	σ_{Nb} :B3	n_{Nb}^B :4.0377	n_{Nb}^A :0.9623	$R_{Nb}^B(1)$:0.13267 nm	
键名	I_a	D_{na}/nm	\bar{D}_{na}/nm	n_a	$\Delta D_{na}/\text{nm}$
D_{nA}^{Nb-Ti}	8	0.28320	0.28323	0.4052	0.00004
D_{nB}^{Nb-Al}	16	0.28553	0.28556	0.2723	0.00004
D_{nC}^{Ti-Al}	16	0.28553	0.28556	0.2193	0.00004
D_{nD}^{Al-Al}	8	0.28320	0.28323	0.1763	0.00004
D_{nE}^{Nb-Nb}	4	0.40050	0.40054	0.0056	0.00004
D_{nF}^{Nb-Nb}	2	0.40707	0.40711	0.0043	0.00004
D_{nG}^{Ti-Ti}	4	0.40050	0.40054	0.0036	0.00004
D_{nH}^{Ti-Ti}	2	0.40707	0.40711	0.0028	0.00004
D_{nI}^{Al-Al}	8	0.40050	0.40054	0.0020	0.00004
D_{nJ}^{Al-Al}	4	0.40707	0.40711	0.0015	0.00004
σ_N :1209 F :30.6732 ρ_V^L :16.0689% ρ_V^C :83.9311% β :0.6000 nm					

3 γ -TiAl 的价电子结构及 α -Ti, β -Ti, α_2 -Ti₃Al 的相结构因子

为便于比较分析, 本文还给出了 γ -TiAl 的价电子结构和 β -Ti, α_2 -Ti 及 α_2 -Ti₃Al 的相结构因子. γ -TiAl 的价电子结构见表 3, β -Ti, α -Ti 和 α_2 -Ti₃Al 的相结构因子见表 4.

表 3 γ -TiAl 的价电子结构

Ti	σ_{Ti} :A14	n_{Ti}^A :3.1615	n_{Ti}^B :0.8385	$R_{Ti}^A(1)$:0.11788 nm	
Al	σ_{Al} :A4	n_{Al}^A :2.5296	n_{Al}^B :0.4704	$R_{Al}^A(1)$:0.11900 nm	
键名	I_a	D_{na}/nm	\bar{D}_{na}/nm	n_a	$\Delta D_{na}/\text{nm}$
D_{nA}^{Nb-Ti}	8	0.28320	0.27916	0.2563	0.00404
D_{nB}^{Ti-Ti}	8	0.28320	0.27916	0.2379	0.00404
D_{nC}^{Ti-Al}	32	0.28553	0.28149	0.2286	0.00404
D_{nD}^{Al-Al}	8	0.40050	0.39646	0.0053	0.00404
D_{nE}^{Ti-Ti}	8	0.40050	0.39646	0.0049	0.00404
D_{nF}^{Al-Al}	4	0.40707	0.40303	0.0043	0.00404
D_{nG}^{Ti-Ti}	4	0.40707	0.40303	0.0040	0.00404
σ_N :24 F :25.4690 ρ_V^L :18.6988% ρ_V^C :81.3012% β :0.6960 nm					

表 4 γ -TiAl, β -Ti, α -Ti 与 α_2 -Ti₃Al 结构单元的相结构因子

结构单元	杂阶	σ_N	F	$\rho_V^L/\%$	$\rho_V^C/\%$
β -Ti	Ti:A10	1	12.2067	36.2009	63.7991
α -Ti	Ti:A11	1	13.6847	31.1588	68.8412
α_2 -Ti ₃ Al	Ti:A13; Al:A4	13	27.6096	23.3500	76.6500

4 计算结果分析与讨论

4.1 相结构因子 σ_N 及 F 与合金相的稳定性

σ_N 为满足键距差 $\Delta D_{na} < 0.005 \text{ nm}$ 的原子状态组数. σ_N 的大小表征了组成结构单元的各个原子价态可变动范围的大小. 对于同种结构而言, σ_N 愈大, 说明组成该种结构单元的各个原子的价态能在更大的范围内变动以适应外界条件的变化. 可以说, σ_N 从成键原子本质特性角度表征了结构单元的稳定性.

F 为结构单元的总成键能力, 结构单元的成键能力愈强, 对于同种结构而言, 结构单元的键能愈大, 相的稳定性也愈强. F 从组成原子成键角度表征了结构单元的稳定性.

由表 3 可以发现, γ -TiAl 结构单元的 $F^{\gamma\text{-TiAl}} = 25.4690$, 而在表 1 中, 加入合金元素 Mn 后, γ -Ti(Al, Mn) 结构单元的 $F^{\gamma\text{-Ti(Al, Mn)}} = 28.8394$, 因此可以认为 γ -Ti(Al, Mn) 结构单元的稳定性比未合金化的 γ -TiAl 的稳定性大大加强. 由表 2 可以发现, 加入合金元素 Nb 后, γ -(Ti, Nb)Al 结构单元的 $F^{\gamma\text{-(Ti, Nb)Al}} = 30.6732$, 其稳定性也比未合金化的 γ -TiAl 的稳定性大大加强. 如果从成键原子的本质特性角度看, $\sigma_N^{\gamma\text{-TiAl}} = 24$, 而 $\sigma_N^{\gamma\text{-Ti(Al, Mn)}} = 1362$, $\sigma_N^{\gamma\text{-(Ti, Nb)Al}} = 1209$, 因此 Mn 和 Nb 均使 γ -TiAl 的稳定性大大加强. 综上所述, 从成键原子的本质特性角度看, Nb 的稳定化作用不如 Mn, 而从原子成键特性角度看, Nb 的稳定化作用优于 Mn. 以上结论是与合金元素 Mn 与 Nb 的实际合金化行为相吻合的, 同时也揭示了 Mn 和 Nb 提高 γ -TiAl 稳定性的更微观、更本质的原因.

4.2 相结构因子 ρ_V^L 及键络空间分布 n_a 与合金相的范性

文献[3]认为晶格电子密度与合金的范性有密切的关系. 文献[1, 6]指出合金元素 Mn 的添加有利于改善 γ -TiAl 的范性, 文献[1]同时还指出 Nb 的

添加不利于改善 γ -TiAl 的范性。

从表 4 的数据可以发现, $\rho_V^{L(\beta-Ti)} = 36.2009\%$, $\rho_V^{L(\alpha-Ti)} = 31.1588\%$, $\rho_V^{L(\alpha_2-Ti_3Al)} = 23.3502\%$, 而 $\rho_V^{L(\gamma-TiAl)} = 18.6988\%$, 因此 α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl 与 β -Ti, α -Ti 相比, 范性相当差。在钛合金中, α_2 相与 γ 相属于强化相, 而 β 相与 α 相则是塑性相。 $\rho_V^{L[\gamma-Ti(Al, Mn)]} = 21.3340\%$, $\rho_V^{L[\gamma-(Ti, Nb)Al]} = 16.0689\%$, 说明合金元素 Mn 有利于改善 γ -TiAl 的范性, 而 Nb 不利于改善 γ -TiAl 的范性。

分析发现, 键络的空间分布 n_a 与范性也有密切的关系。从表 1 和 3 可以发现, 由于合金元素 Mn 的加入, γ -TiAl 结构单元的最强键, D_{nA}^{Al-Al} , $n_A^{\gamma-TiAl} = 0.2563$ 被削弱, 变为 γ -Ti(Al, Mn) 结构单元的第 3 强键, D_{nC}^{Mn-Al} , $n_C^{\gamma-Ti(Al, Mn)} = 0.2448$; γ -TiAl 结构单元的次强键 D_{nB}^{Ti-Ti} , $n_B^{\gamma-TiAl} = 0.2379$ 加强, 变为 γ -Ti(Al, Mn) 结构单元的最强键, D_{nA}^{Ti-Ti} , $n_A^{\gamma-Ti(Al, Mn)} = 0.2749$; γ -TiAl 结构单元的第 3 强键, D_{nC}^{Ti-Al} , $n_C^{\gamma-TiAl} = 0.2286$, 变为 γ -Ti(Al, Mn) 结构单元的第 2, 4 强键, 分别为 D_{nB}^{Mn-Ti} , $n_B^{\gamma-Ti(Al, Mn)} = 0.2630$ 和 D_{nD}^{Al-Ti} , $n_D^{\gamma-Ti(Al, Mn)} = 0.2172$ 。也就是说, Mn 的加入使 γ -TiAl 结构单元的强键削弱, 而弱键得到加强, 这就减小了 γ -TiAl 共价键 n_a 空间分布的各向异性, 从而使得其范性得到改善。从表 2 与 3 可以发现, 由于合金元素 Nb 的加入, γ -TiAl 结构单元的最强键 D_{nA}^{Al-Al} 被削弱, 变为 γ -(Ti, Nb)Al 结构单元的第 4 强键 D_{nD}^{Al-Ti} ; γ -TiAl 结构单元的次强键 D_{nB}^{Ti-Ti} 被加强, 变为 γ -(Ti, Nb)Al 结构单元的最强键 D_{nA}^{Nb-Ti} , $n_A^{\gamma-(Ti, Nb)Al} = 0.4052$, 增加的幅度非常大; γ -TiAl 结构单元的第 3 强键 D_{nC}^{Ti-Al} 16 条, 8 条被加强, 8 条被削弱, 变为 γ -(Ti, Nb)Al 结构单元的第 2、3 强键, 其中第 2 强键增加的幅度非常大。实际上, 由于 Nb 的加入增加了 γ -TiAl 共价键 n_a 空间分布的各向异性, 从而使得其范性变坏。

如果认为 ρ_V^L 从成键原子的本质特性角度反映了合金范性的强弱, 键络的空间分布 n_a 从成键角度反映了合金范性的强弱, 那么从相结构角度讲, 合金元素 Mn 有利于改善 γ -TiAl 的范性, Nb 不利于改善 γ -TiAl 的范性, 就不难理解了。

4.3 相结构因子 ρ_V^C 与合金相的强度

文献[9]用共价电子数与总价电子数之比表征合金的强度, 得到的计算结果与合金的实际行为符

合得很好。本文作者认为, 由于研究的对象结构单元的选取不同, 对共价电子数与总价电子数之比要产生一定的影响, 故本文定义 ρ_V^C 为单位体积内共价电子数与总价电子数之比, 即共价电子体密度。

由表 4 的数据可以看到, $\rho_V^{C(\beta-Ti)} = 63.7991\%$, $\rho_V^{C(\alpha-Ti)} = 68.8412\%$, $\rho_V^{C(\alpha_2-Ti_3Al)} = 76.6500\%$; 而表 4 中 γ -TiAl 的 $\rho_V^{C(\gamma-TiAl)} = 81.3012\%$, 说明 γ -TiAl 的强度最大, 其次是 α_2 -Ti₃Al, β -Ti 和 α -Ti 的强度很小, 这是与合金相的实际力学行为相吻合的。加入合金元素 Mn 后, $\rho_V^{C[\gamma-Ti(Al, Mn)]} = 78.6660\%$, 说明 Mn 的加入使得 γ -TiAl 结构单元的强度下降; 加入合金元素 Nb 后, $\rho_V^{C[\gamma-(Ti, Nb)Al]} = 83.9311\%$, 说明 Nb 的加入使得 γ -TiAl 结构单元的强度提高。

5 结论

(1) 合金元素 Mn 使得 γ -TiAl 的稳定性增强, 范性得到改善, 强度下降; 合金元素 Nb 使得 γ -TiAl 的稳定性增强, 范性变坏, 强度提高;

(2) 计算不同合金元素的相结构因子 σ_N , F , ρ_V^L 及键络空间分布 n_a 和相结构因子 ρ_V^L 可以从合金相价电子结构角度预测合金元素的合金化行为及其对合金稳定性、范性和强度的影响。

参 考 文 献

- 1 Li Y G, et al. Microstructure evolution of Ti-48Al-xNb γ intermetallics. Acta Metal Mater, 1994, 42(6): 2009
- 2 Kawabata T, et al. Effect of Ti/Al ratio and Cr, Nb, and Hf additions on material factors and mechanical properties in TiAl. Metallurgical Transactions A, 1993, 24A(1): 141
- 3 余瑞璋. 固体与分子经验电子理论. 科学通报, 1978, 23(4): 217
- 4 Guo Y Q, et al. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electronic structures of LaT_{3-x}Al_x (T = Fe, Co) Compounds. J Phys Chem B, 1998, 102(1): 9
- 5 Liu Z L, et al. Catalysis mechanism and catalyst design of diamond growth. Metallurgical and materials transactions. Metallurgical and Materials Transactions, 1999, 30A(11): 2757
- 6 Morinaga M, et al. Electronic effect on the ductility of alloyed TiAl compound. Acta Metal Mater, 38(1): 25
- 7 刘志林, 等. 界面电子结构与界面性能. 北京: 科学技术出版社, 2002. 149
- 8 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 268
- 9 邢胜娣, 等. 金属间化合物 Ti₃Al 的价电子结构及其力学性能. 吉林大学自然科学学报, 1985, (1): 62